

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016306 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/06 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024299
- (22) 国際出願日: 2017年7月3日(03.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-144424 2016年7月22日(22.07.2016) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 真典(MATSUMOTO, Masanori); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸6 デンカ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 野口 哲央(NOGUCHI, Tetsuo); 〒2908588 千葉県市原市五井南海岸6 デンカ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-1-2-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND FILM FORMED OF SAID RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルム

(57) Abstract: Provided are: a resin composition which is not susceptible to the occurrence of birefringence, while having excellent heat resistance, film strength and thermal stability; and a film which is formed of this resin composition. The present invention provides a resin composition which is composed of 17-31% by mass of an aromatic vinyl monomer unit (A), 38-63% by mass of a (meth)acrylic acid ester monomer unit (B), 4-14% by mass of an unsaturated dicarboxylic acid anhydride monomer unit (C) and 4-25% by mass of a conjugated diene monomer unit (D), and wherein the absolute value of formula 1 is 0.005 or less. In formula 1, [A], [B], [C] and [D] respectively represent the mass ratios of the aromatic vinyl monomer unit (A), the (meth)acrylic acid ester monomer unit (B), the unsaturated dicarboxylic acid anhydride monomer unit (C) and the conjugated diene monomer unit (D) in the resin composition; and $[A] + [B] + [C] + [D] = 1$. Formula 1 $-0.10 \times [A] - 0.004 \times [B] + 0.10 \times [C] + 0.09 \times [D]$

(57) 要約: 複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れた樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルムを提供する。本発明によれば、芳香族ビニル単量体単位(A) 17~31質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B) 38~63質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C) 4~14質量%、共役ジエン単量体単位(D) 4~25質量%からなり、(式1)の値の絶対値が0.005以下である樹脂組成物が提供される。但し、(式1)中の[A]、[B]、[C]、[D]は、順に、芳香族ビニル単量体単位(A)、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C)、共役ジエン単量体単位(D)の樹脂組成物中における質量比を表し、 $[A] + [B] + [C] + [D] = 1$ とする。(式1) $-0.10 \times [A] - 0.004 \times [B] + 0.10 \times [C] + 0.09 \times [D]$

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルム 技術分野

[0001] 本発明は、複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れた樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルムに関する。

背景技術

[0002] 透明樹脂は、家電製品の部品や、食品容器、雑貨等様々な用途に用いられている。近年では、液晶表示装置における、位相差フィルム、偏光子保護フィルム、反射防止フィルム、拡散板、導光板などの光学部品として、軽量性や生産性、コストの面から多用される状況にある。

[0003] 液晶表示装置は、透明電極、液晶層、カラーフィルター等をガラス板で挟み込んだ液晶セルとその両側に設けられた2枚の偏光板で構成されており、偏光板の両面には表面を保護するためTAC（トリアセチルセルロース）フィルムからなる偏光子保護フィルムが用いられている。

[0004] 偏光子保護フィルムは液晶表示の広い視野角範囲での均一性を達成するために複屈折がないことが求められるが、TACフィルムは僅かに複屈折を有しているため、斜め方向の入射光に対して複屈折が生じてしまう課題がある。また、ディスプレイの大型化に伴う外部応力の偏りにより複屈折分布が生じてしまい、コントラスト低下してしまう問題があるため、偏光子保護フィルムには外部応力による複屈折変化がしにくいことが求められる。

[0005] 光学フィルム用樹脂として、メチルメタクリレートと、無水マレイン酸と、スチレンとを共重合させて得られる共重合樹脂が知られている（例えば、特許文献1）。また、複屈折が小さい樹脂としてグルタリミド系樹脂（例えば、特許文献2）やメチルメタクリレートと、N-フェニルマレイミドと、N-シクロヘキシルマレイミドとを共重合させて得られる共重合樹脂が知られている（例えば、特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2014 / 021264

特許文献2：特開 2006 - 337493 号公報

特許文献3：特開 2013 - 109285 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の樹脂は、耐熱性および透明性が優れているものの、フィルム成形後の複屈折が大きくなるための樹脂設計がなされており、そのため用途が限定されていた。特許文献2および3に記載の樹脂は、光学特性は優れているものの、成形後のフィルム強度が十分でなく、そのために用途が限定されていた。

[0008] 本発明の目的は、複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れた樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルムを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下を要旨とするものである。

(1) 芳香族ビニル単量体単位 (A) 17～31質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B) 38～63質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) 4～14質量%、共役ジエン単量体単位 (D) 4～25質量%からなり、(式1)の値の絶対値が0.005以下である樹脂組成物。但し、(式1)中の[A]、[B]、[C]、[D]は、順に、芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C)、共役ジエン単量体単位 (D)の樹脂組成物における質量比を表し、 $[A] + [B] + [C] + [D] = 1$ とする。

(式1) $-0.10 \times [A] - 0.004 \times [B] + 0.10 \times [C] + 0.09 \times [D]$

(2) 芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) からなる共重合体 (I) 20～80 質量部、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) からなる重合体 (II) 0～60 質量部と、共役ジエン単量体単位 (D) からなる重合体に芳香族ビニル単量体単位 (A) と(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) からなる共重合体がグラフトしてなるグラフト共重合体 (III) 5～60 質量部からなる (1) に記載の樹脂組成物。

(3) 共重合体 (I) が、芳香族ビニル単量体単位 (A) 20～80 質量%、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) 5～70 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) 10～25 質量%からなる共重合体である (2) に記載の樹脂組成物。

(4) 共重合体 (I) が、12 質量%クロロホルム溶液における光路長 10 mm の曇り度が 2%以下である (2) 又は (3) に記載の樹脂組成物。

(5) ASTM D1003 に基づき測定した 2 mm 厚みの全光線透過率が 88%以上である (1)～(4) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) (1)～(5) のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

(7) 偏光子保護フィルム用である (6) に記載のフィルム。

発明の効果

[0010] 本発明により、複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れた樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなるフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] <用語の説明>

本願明細書において、「～」という記号は「以上」及び「以下」を意味し、例えば、「A～B」なる記載は、A 以上であり B 以下であることを意味する。

[0012] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0013] 本発明の樹脂組成物に用いることのできる芳香族ビニル単量体単位 (A) と

しては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルー*p*-メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル単量体単位（A）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0014] 本発明の樹脂組成物に用いることのできる（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0015] 本発明の樹脂組成物に用いることのできる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）としては、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物などの各無水物単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはマレイン酸無水物単位である。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）は、1種でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0016] 本発明の樹脂組成物に用いることのできる共役ジエン単量体単位（D）としては、1,3-ブタジエン（ブタジエン）、2-メチルー1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチルペンタジエンなどの共役二重結合を有する単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはブタジエン単位である。これら共役ジエン単量体単位（D）は1種類で

もよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0017] 本発明の樹脂組成物は、芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）、および共役ジエン単量体単位（D）以外の、その他のビニル単量体の単位を発明の効果を阻害しない範囲で樹脂組成物中に含んでもよく、好ましくは5質量%以下である。その他のビニル単量体の単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド単量体、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミドなどのN-アリールマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）、および共役ジエン単量体単位（D）以外の、樹脂組成物に含まれるその他のビニル単量体の単位は、2種類以上の併用であってもよい。

[0018] 本発明の樹脂組成物の構成単位は、芳香族ビニル単量体単位（A）17～31質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）38～63質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）4～14質量%、共役ジエン単量体単位（D）4～25質量%であることが好ましく、より好ましくは芳香族ビニル単量体単位（A）18～25質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）45～60質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）4～12質量%、共役ジエン単量体単位（D）10～20質量%である。

[0019] 樹脂組成物に用いられる芳香族ビニル単量体単位（A）が17質量%以上であれば、複屈折が生じにくく、透明性が良好な樹脂組成物が得られ、18質量%以上であれば、さらに複屈折が生じにくく、透明性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。芳香族ビニル単量体単位（A）が31質量%以下

であれば、複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られ、25質量%以下であれば、さらに複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0020] 樹脂組成物に用いられる(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B)が38質量%以上であれば、複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られ、45質量%以上であれば、さらに複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B)が63質量%以下であれば、複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られ、60質量%以下であれば、さらに複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0021] 樹脂組成物に用いられる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C)が4質量%以上あれば、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C)が14質量%以下であれば、複屈折が生じにくく、熱安定性が良好な樹脂組成物が得られ、12質量%以下であれば、さらに複屈折が生じにくく、熱安定性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい

[0022] 樹脂組成物に用いられる共役ジエン単量体単位(D)が4質量%以上であれば、複屈折が生じにくく、フィルム強度が良好な樹脂組成物が得られ、10質量%以上であれば、さらに複屈折が生じにくく、フィルム強度が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。共役ジエン単量体単位(D)が25質量%以下であれば、複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られ、20質量%以下であれば、さらに複屈折が生じにくく、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0023] 本発明の樹脂組成物は(式1)の値の絶対値が0.005以下であることが好ましい。但し、(式1)中の[A]、[B]、[C]、[D]は、順に、芳香族ビニル単量体単位(A)、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C)、共役ジエン単量体単位(D)の樹脂組成物中における質量比を表し、 $[A] + [B] + [C] + [D]$

D] = 1 とする。

$$\begin{aligned} \text{(式1)} \quad & -0.10 \times [A] - 0.004 \times [B] + 0.10 \times [C] \\ & + 0.09 \times [D] \end{aligned}$$

[0024] 本発明の樹脂組成物は芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) および共役ジエン単量体単位 (D) の各成分で複屈折を互いに打ち消しあい、

(式1) の値の絶対値が小さくなるほど複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られるので好ましい。(式1) の値の絶対値が0.003以下であれば、より複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られるので好ましく、(式1) の値の絶対値が0.001以下であれば、さらに複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) からなる共重合体 (I) が20～80質量部、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) からなる重合体 (II) が0～60質量部と、共役ジエン単量体単位 (D) からなる重合体に芳香族ビニル単量体単位 (A) と(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) からなる共重合体がグラフトしてなるグラフト共重合体 (III) が5～60質量部からなることが好ましく、より好ましくは共重合体 (I) が20～40質量部、重合体 (II) が25～50質量部、グラフト共重合体 (III) が10～45質量部である。

[0026] 樹脂組成物に用いられる共重合体 (I) が20質量部以上であれば、耐熱性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。共重合体 (I) が80質量部以下であれば、熱安定性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましく、40質量部以下であれば、さらに熱安定性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0027] 樹脂組成物に用いられる重合体 (II) が0質量部以上であれば、複屈折が生じにくく、熱安定性が良好な樹脂組成物が得られ、25質量部以上であれば、さらに複屈折が生じにくく、熱安定性が良好な樹脂組成物が得られるの

で好ましい。重合体（II）が60質量部以下であれば、複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られ、50質量部以下であれば、さらに複屈折が生じにくい樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0028] 樹脂組成物に用いられるグラフト共重合体（III）が5質量部以上であれば、複屈折が生じにくく、フィルム強度が良好な樹脂組成物が得られ、10質量部以上であれば、さらに複屈折が生じにくく、フィルム強度が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。グラフト共重合体（III）が60質量部以下であれば、複屈折が生じにくく、耐熱性および熱安定性が良好な樹脂組成物が得られ、45質量部以下であれば、さらに複屈折が生じにくく、耐熱性および熱安定性が良好な樹脂組成物が得られるので好ましい。

[0029] 本発明の樹脂組成物は共重合体（I）、重合体（II）、グラフト共重合体（III）の23℃におけるそれぞれのd線に対する屈折率を n_1 、 n_2 、 n_3 とし、共重合体（I）、重合体（II）、グラフト共重合体（III）のそれぞれの質量比を w_1 、 w_2 、 w_3 とすると、（式2）の値の絶対値が0.005以下であることが好ましい。

$$(式2) \quad n_1 \times w_1 / (w_1 + w_2) + n_2 \times w_2 / (w_1 + w_2) - n_3$$

（式2）の値の絶対値が0.005以下であれば透明性良好な樹脂組成物が得られるので好ましく、より好ましくは0.003以下、さらに好ましくは0.001以下である。共重合体（I）と重合体（II）は相溶系であるため、共重合体（I）と重合体（II）を混合したものは透明になり、共重合体（I）と重合体（II）を混合したものとグラフト共重合体（III）の屈折率差を小さくすることで透明性を維持することができる。

[0030] 共重合体（I）、重合体（II）、グラフト共重合体（III）の各成分の混合順序について、特に制限はないが、例えば全てを同時に混合する方法、二種の成分を予め混合しておいた後、他の一成分と混合する方法等が挙げられる。なお、こうした混合は従来公知の方法で実施可能である。

[0031] 全ての成分を同時に混合する方法としては、例えば、単軸または二軸の溶

融押出機を用いて、共重合体（I）、重合体（II）、グラフト共重合体（III）の各成分を及び各種添加剤を添加して溶融混合することができる。他の一成分と混合する方法としては、例えば、共重合体（I）と重合体（II）を単軸または二軸の溶融押出機を用いて、あらかじめ混合しておいた後、再び単軸または二軸の溶融押出機を用いて、グラフト共重合体（III）とを溶融混合することができる。この場合も、各種添加剤を添加して溶融混合することができる。

[0032] 共重合体（I）に用いることのできる芳香族ビニル単量体単位（A）としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルー*p*-メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル単量体単位（A）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0033] 共重合体（I）に用いることのできる（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0034] 共重合体（I）に用いることのできる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）としては、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物などの各無水物単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはマレイン酸無水物単位である。不飽和ジカルボ

ン酸無水物単量体単位（C）は、1種でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0035] 共重合体（I）は、芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）以外の、その他の共重合可能なビニル単量体の単位を共重合体中に発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよく、好ましくは5質量%以下である。その他の共重合可能なビニル単量体の単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド単量体、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミドなどのN-アリールマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。その他の共重合可能なビニル単量体の単位は、2種類以上の併用であってもよい。

[0036] 共重合体（I）の構成単位は、芳香族ビニル単量体単位（A）20～80質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）5～70質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）10～25質量%であり、好ましくは芳香族ビニル単量体単位（A）45～70質量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）7～40質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）10～23質量%である。なお、共重合体の構成単位とは所定の分析方法により測定された分析値であり、実際には構成単位には分布が存在しており（以下、この分布を組成分布とよぶ）、その組成分布の平均値を表したものである。

[0037] 共重合体（I）に用いられる芳香族ビニル単量体単位（A）が20質量%以上であれば、熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には良好な外観を有する成形体を得られ、45質量%以上であれば、さらに熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、さらに良好な外観を有する成形体を得られるので好ましい。芳香族ビニル単量体単位（A）が80質量%以

下であれば、重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となり、70質量%以下であれば、さらに重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となるので好ましい。

[0038] 共重合体（I）に用いられる（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）が5質量%以上であれば、重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となり、7質量%以上であれば、さらに重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性がさらに良好となるので好ましい。（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）が70質量%以下であれば、熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形体を得られ、40質量%以下であれば、さらに熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、さらに良好な外観を有する成形体を得られるので好ましい。

[0039] 共重合体（I）に用いられる不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）が10質量%以上であれば、耐熱性が良好で、重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となるので好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）が25質量%以下であれば、熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形体を得られ、かつ重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となり、23質量%以下であれば、さらに熱安定性が向上し、樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形体を得られ、かつ重合体（II）との相溶性が向上し、樹脂組成物の透明性が良好となるので好ましい。

[0040] J I S K - 7 1 3 6 に基づき測定した共重合体（I）の12質量%クロロホルム溶液における光路長10mmの曇り度が2%以下であることが好ましい。曇り度が2%以下であれば共重合体（I）の組成分布の小さくなり、重合体（II）と非相溶な不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）の多い組成のものが、極めて少ないため、重合体（II）との相溶性を維持し、樹脂組成物の透明性が良好になるので好ましい。なお、曇り度は共重合体をクロロホルムに12質量%となるように調整した溶液を光路長10mm測定用の石

英角セルに充填し、JIS K-7136に準拠し、ヘイズメーター（東洋精機社製ヘイズガードII）を用いて測定した測定値である。

[0041] 共重合体（I）の重合様式においては特に限定はなく、溶液重合、塊状重合等公知の方法で製造できるが、溶液重合がより好ましい。溶液重合で用いる溶剤は、副生成物が出来難く、悪影響が少ないという観点から非重合性であることが好ましい。溶剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素などが挙げられるが、単量体や共重合体の溶解度、溶剤回収のし易さの観点から、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。溶剤の添加量は、得られる共重合体量100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、さらに好ましくは30～80質量部である。10質量部以上であれば、反応速度および重合液粘度を制御する上で好適であり、100質量部以下であれば、所望の重量平均分子量（Mw）を得る上で好適である。

[0042] 重合プロセスは回分式重合法、半回分式重合法、連続重合法のいずれの方式であっても差し支えないが、所望の分子量範囲と透明性を得る上で回分式重合法が好適である。

[0043] 重合方法は特に限定されないが、簡潔プロセスによって生産性良く製造することが可能であるという観点から、好ましくはラジカル重合法である。重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例えばジベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、ジクミルパーオキサイド、エチル-3,3-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ブチレート等の公知の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、ア

ゾビスメチルプロピオニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等の公知のアゾ化合物を用いることができる。これらの重合開始剤は2種以上を併用することも出来る。これらの中でも10時間半減期温度が、70～110℃である有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0044] 透明性良好な共重合体（I）を得るためには、組成分布が小さくなるようにコントロールしながら重合しなければならず、とりわけ重合体（II）に非相溶性な不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位（C）の多い組成のものが極めて少なくなるように重合することが要求される。芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸無水物単量体とが強い交互共重合性を有することから、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体の重合速度に対応するように不飽和ジカルボン酸無水物単量体及び／または芳香族ビニル単量体を連続的に分添し、かつ分添流量も重合速度に合わせて適宜調整する方法が好適である。重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量を適宜調整しながら重合速度をコントロールすると、より精密に共重合体の組成分布を小さく出来るので好適である。

[0045] さらに、分子量を調節する方法については、重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量の調整に加えて、溶剤添加量および連鎖移動剤添加量で調整することが出来る。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンや2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

[0046] 重合終了後、重合液には必要に応じて、ヒンダードフェノール系化合物、ラクトン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物などの耐熱安定剤、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の耐光安定剤、滑剤や可塑剤、着色剤、帯電防止剤、鉱油等の添加剤を加えても構わない。その添加量は全単量体単位100質量部に対して0.2質量部未満であることが好ましい。これらの添加剤は単独で用いても、2種類以上を併用しても構わない。

[0047] 重合液から共重合体（I）を回収する方法については、特に限定はなく、公知の脱揮技術を用いることが出来る。例えば、重合液を二軸脱揮押出機にギヤーポンプを用いて連続的にフィードし、重合溶剤や未反応モノマー等を脱揮処理する方法が挙げられる。なお、重合溶剤や未反応モノマー等を含む脱揮成分は、コンデンサー等を用いて凝縮させて回収し、凝縮液を蒸留塔にて精製することで、重合溶剤は再利用することが可能である。

[0048] 重合体（II）に用いることのできる（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0049] 重合体（II）は、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）以外の、その他の共重合可能なビニル単量体の単位を共重合体中に発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよく、好ましくは5質量%以下である。その他の共重合可能なビニル単量体の単位としては、スチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミドなどの*N*-アルキルマレイミド単量体、*N*-フェニルマレイミド、*N*-メチルフェニルマレイミド、*N*-クロルフェニルマレイミドなどの*N*-アリールマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。その他の共重合可能なビニル単量体の単位は、2種類以上の併用であってもよい。

- [0050] 重合体 (II) の重合様式においては特に限定はなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合、乳化重合等公知の方法で製造できるが、不純物が少なく、色相良好な重合体 (II) が得られるため、塊状重合または溶液重合が好ましい。さらに、重合体 (II) の重合プロセスは回分式重合、半回分式重合、連続重合のいずれの方式であっても差し支えないが、生産性の観点から、連続重合が好ましい。
- [0051] 重合体 (II) の重合様式として、連続重合を採用する場合、反応器の構成は、完全混合型反応器 (C S T R) とピストンフロー型反応器 (P F R) がこの順に直列に連結されている構成が好ましい。なお、C S T R、P F R は目的に応じて各々 1 個または複数個としてこれらを連結することも可能であるが、C S T R の個数は好ましくは 1 ～ 2 個であり、特に 1 個であることがさらに好ましい。P F R の個数は好ましくは 1 ～ 3 個であり、特に 1 個であることがさらに好ましい。
- [0052] 重合体 (II) の重合様式として、溶液重合を採用した場合、用いる溶剤については、特に制限はないが、入手容易性、溶解性などの観点から、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1, 4 ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、N, N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N－メチル－2 ピロリドン等の溶剤があり、その中でも重合体 (II) の溶剤への溶解性の観点からトルエン、エチルベンゼンが好ましい。これらの溶剤の添加量についても、特に制限はないが、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 1 ～ 30 質量部の範囲にあることが好ましく、5 ～ 25 質量部の範囲にあることがさらに好ましい。
- [0053] 重合体 (II) の重合方法については、特に制限はないが、簡潔なプロセスによって生産性よく製造することが可能であるという観点から、ラジカル重合が好ましく、任意のラジカル重合開始剤を使用できる。
- [0054] 重合体 (II) の重合に使用するラジカル重合開始剤については、特に制限は

ないが、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、過酸化水素などの公知の過酸化物を採用することができる。その中でも、反応制御の容易さと入手容易性の観点から、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスメチルプロピオニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、エチル-3, 3-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート等の有機過酸化物を採用することが好ましい。

[0055] 重合体 (II) の重合には、ラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよいが、2 種以上を併用してもよい。重合の反応速度や重合率制御の観点からは、従来のスチレン系樹脂の製造において常用されているものが好ましく、具体的には 10 時間半減期温度が 70 ~ 120 °C であるアゾ化合物や有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0056] ラジカル重合開始剤の使用量については、特に制限はされないが、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 0.001 ~ 0.1 質量部使用することが好ましく、特に 0.002 ~ 0.03 質量部使用することがさらに好ましい。

[0057] ラジカル重合開始剤の使用量が、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 0.001 質量部または 0.002 質量部以上であれば、十分な重合速度が得られるため、良好な生産性を維持することが出来る。ラジカル重合開始剤の使用量が、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 0.1 質量部または 0.03 質量部以下であれば、重合速度が抑制でき、反応制御が容易になるため、重合体 (II) の分子量制御を容易とすることが出来る。

[0058] 重合体 (II) の重合には、任意の連鎖移動剤を使用しても良い。使用する連鎖移動剤に特に制限は無いが、入手容易性、分子量制御のし易さなどの観点

から、具体的には、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンや2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の連鎖移動剤を用いることができる。なお、連鎖移動剤については、単独で用いてもよいが、二種以上を併用してもよい。

[0059] 連鎖移動剤の使用量は、重合体(II)の目標分子量が得られる範囲であれば、特に制限は無いが、単量体化合物の総量100質量部に対して0.05～2.0質量部使用することが好ましく、特に単量体化合物の総量100質量部に対して0.2～0.8質量部使用することがさらに好ましい。連鎖移動剤の使用量が0.0～5質量部以上かつ2.0質量部以下であれば、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(B)の目標分子量を容易に得ることができる。

[0060] 重合体(II)の重合温度については、特に制限はないが、連続重合を採用する場合、CSTRでの反応温度は、110℃～160℃は好ましく、特に120℃～140℃の範囲にあることがさらに好ましい。また、PFRでの反応温度は、120℃～170℃が好ましく、特に130℃～150℃の範囲にあることがさらに好ましい。このようにすれば、反応制御が容易であり、かつ、組成が均一な重合体(II)を得ることができる。

[0061] 重合体(II)の重合に用いた溶剤や未反応の単量体などの揮発成分を取り除く方法については、特に限定はなく公知の方法を用いることが出来るが、中でも脱揮槽を用いる方法が好ましい。脱揮槽を用いる場合、熔融樹脂の温度は260℃以下に保たれることが好ましく、特に、240℃以下に保たれることがさらに好ましい。樹脂温度が260℃または240℃以下に抑えられれば重合体(II)の熱劣化による解重合を抑制する事ができ、色相に優れた重合体(II)が得られる。なお、樹脂温度の調整方法については、脱揮槽の温度調整により行うことが出来る。

[0062] 重合体(II)の加工時の熱劣化を防ぎ、良好な色相を維持する目的で、任意のラジカル捕捉剤を用いてもよい。ラジカル捕捉剤は特に限定されるものではないが、フェノール系化合物、有機リン系化合物、有機硫黄系化合物、ア

ミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。これらのラジカル捕捉剤は単独で用いても良く、2種類以上を併用して用いても良い。これらのラジカル捕捉剤は、ベントタイプスクリー式押出機でスチレン-マレイミド系共重合体中の揮発性成分を脱揮する工程で著しい熱履歴を受ける事から、ラジカル捕捉剤としての機能を維持するためには耐熱性や熱安定性を有する化合物が特に好ましい。例えば、1%加熱減量温度が300℃を超えるラジカル捕捉剤がさらにいっそう好ましい。ラジカル捕捉剤は、重合後の重合生成物に対して添加する事が好ましい。重合前あるいは重合中に添加すると、重合速度が低下する場合がある。

[0063] 本発明の樹脂組成物に用いることのできる共役ジエン単量体単位（D）としては、1, 3-ブタジエン（ブタジエン）、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2-メチルペンタジエンなどの共役二重結合を有する単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはブタジエン単位である。これら共役ジエン単量体単位（D）は1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0064] グラフト共重合体（III）に用いることのできる芳香族ビニル単量体単位（A）としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル単量体単位（A）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0065] グラフト共重合体（III）に用いることのできる（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、

n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

[0066] グラフト共重合体（III）は、共役ジエン単量体単位（D）、芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）、以外の、その他の共重合可能なビニル単量体の単位を共重合体中に発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよく、好ましくは5質量%以下である。その他の共重合可能なビニル単量体の単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド単量体、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミドなどのN-アリアルマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。その他の共重合可能なビニル単量体の単位は、2種類以上の併用であってもよい。

[0067] グラフト共重合体（III）は、共役ジエン単量体単位（D）からなるジエン系ゴム状重合体に芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）からなる共重合体が結合した、枝分かれ構造を含む共重合体である。さらに、グラフト共重合体（III）には、グラフト重合時に副生する、ジエン系ゴム状重合体にグラフトしていない芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）からなる共重合体を含む。グラフト共重合体（III）は、ジエン系ゴム状重合体の存在下、芳香族ビニル単量体単位（A）、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位（B）を公知の方法により重合することで得られる。

[0068] グラフト共重合体（III）に用いることのできるジエン系ゴム状重合体はポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル

ル共重合体、ポリイソプレン、スチレン-イソプレン共重合体等の共役ジエン系ゴム、およびこれらの水素添加物が挙げられ、これらは単独もしくは二種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも好ましくはポリブタジエンである。

[0069] グラフト共重合体 (III) の重合様式については、特に制限はないが、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合等などの公知の方法を採用することができるが、その中でも乳化重合が好ましい。

[0070] グラフト共重合体 (III) の重合方法については、特に制限はないが、簡潔なプロセスによって生産性よく製造することが可能であるという観点から、ラジカル重合が好ましく、任意のラジカル重合開始剤を使用できる

[0071] グラフト共重合体 (III) で使用するラジカル開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、エチル-3, 3-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ブチレート等の有機過酸化物あるいは、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物を用いることができるが、その中でも、無機過酸化物、有機過酸化物を用いる事が好ましく、無機過酸化物、有機過酸化物とともに硫酸第一鉄などの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤を用いることがさらに好ましい。なお、グラフト共重合体 (III) の重合には、ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいが、2種以上を併用しても差し支えない。

[0072] ラジカル重合開始剤の使用量については、特に制限はないが、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 0.1~0.5 質量部使用することが好ましく、特に 0.5~3.5 質量部使用することがさらに好ましい。

[0073] ラジカル重合開始剤の使用量が、ジエン系ゴム状重合体および、芳香族ビニル系単量体単位 (A) と (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) からなる単量体化合物の総量 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であれば、

十分な重合速度が得られるため、良好な生産性を維持することが出来る。ラジカル重合開始剤の使用量が、単量体化合物の総量 100 質量部に対して 3.5 質量部以下であれば、重合速度が抑制でき、反応制御が容易になる。

[0074] グラフト共重合体 (III) の重合には、任意の連鎖移動剤を使用しても良い。使用する連鎖移動剤に特に制限は無いが、入手容易性、分子量制御のし易さなどの観点から、具体的には、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンや 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤は単独で用いてもよいが、2 種以上を併用してもよい。

[0075] グラフト共重合体 (III) の重合温度については、特に制限はないが、乳化重合を採用する場合の反応温度は、重合反応速度を高め、良好な生産性を維持する観点から、50℃以上であることが好ましく、55℃以上であることが特に好ましい。また、重合缶内の凝固物或いは付着物の発生量を少なくし、良好な生産性を維持する観点から、98℃以下である事が好ましく、90℃以下であることが特に好ましい。

[0076] 樹脂組成物には本発明の効果を阻害しない範囲で安定剤や可塑剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤などを配合してもよい。

[0077] 本発明の樹脂組成物は、ASTM D1003に基づき測定した 2 mm 厚みの全光線透過率が 88% 以上であり、好ましくは 89% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上である。2 mm 厚みの全光線透過率が 88% 以上であれば成形後も優れた透明性を有する。なお、全光線透過率は射出成形機（東芝機械社製 IS-50EPN）を用いて、シリンダー温度 230℃、金型温度 40℃の成形条件で成形された縦 90 mm、横 55 mm、厚み 2 mm の鏡面プレートを、ASTM D1003に準拠し、ヘイズメーター（日本電色工業社製 NDH-1001DP 型）を用いて測定した測定値である。

[0078] 本発明の樹脂組成物を偏光子保護フィルムとして用いる場合は（式 3）により算出される面内位相差（ R_e ）が 100 μm 換算で 30 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 20 nm 以下、さらに好ましくは 10 nm

以下であり、（式４）により算出される厚み位相差（ R_{th} ）が $100\mu m$ 換算で $20nm$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10nm$ 以下、さらに好ましくは $5nm$ 以下である。面内位相差（ R_e ）が $30nm$ 以下、厚み位相差（ R_{th} ）が $20nm$ 以下であれば、フィルムを液晶表示装置の偏光板に用いた場合、液晶表示装置のコントラスト低下などの問題が発生しないため好適である。

$$(式3) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$(式4) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) \div 2 - n_z \} \times d$$

なお、上記式中において、 n_x 、 n_y 、および n_z は、それぞれ面内屈折率が最大となる方向を X 軸、 X 軸に垂直な方向を Y 軸、フィルムの厚さ方向を Z 軸としたときのそれぞれの軸方向の屈折率であり、 d はフィルム厚さである。

[0079] フィルムの製造方法に特に制限はなく、溶融押出フィルム成形法や溶液流延成形法などの公知の成形加工法を用いることが出来る。複屈折の小さなフィルムを得る一例として、弾性変形可能なフレキシブルロールを使用する方法が挙げられる。また、未延伸フィルムを用いることも出来るが、フィルム強度を高めるためにフィルムを延伸した延伸フィルムを用いることも出来る。フィルムの延伸方法に特に制限はなく、一軸延伸としては、例えば、ロール延伸法、テンター延伸法、自由幅一軸延伸法、二軸延伸としては、例えば、ロール延伸とテンター延伸の組み合わせによる逐次二軸延伸法、チューブラー延伸による二軸延伸法により延伸フィルムを得ることができる。

[0080] 本発明の樹脂組成物の光弾性係数の絶対値は $5.0 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3.0 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ である。光弾性係数が十分に小さいと、外力による複屈折変化が小さくなり、また、成形時の残存応力による複屈折を生じにくいため、成形体内での複屈折分布が小さくなるため、液晶表示装置の偏光板に用いた場合、複屈折ムラが発生したり、表示画面周辺部のコントラストが低下したり、光漏れが発生したりすることがないため好ましい。

[0081] 光弾性係数は、フィルムに引張応力をかけた状態で、位相差測定装置を用いて、フィルムの面内位相差（ R_e ）を測定することによって求めることができる。荷重 f が加わった状態での面内位相差（ R_e ）を $R_e(f)$ 、試験片幅を w とすると、光弾性係数 C は

$$C = d R_e(f) / d f \times w$$

となるので、試験片に加えた荷重に対する面内位相差（ R_e ）の値の傾きを求めることで算出できる。なお、本発明では、位相差測定装置は王子計測社製 K O B R A - W R を使用し、応力は、イマダ社製、デジタルフォースゲージ Z 2 S - D P U - 5 0 N にて加えた。

[0082] 本発明の樹脂組成物の光弾性係数の調節方法については特に制限はないが、組成比により調節でき、単量体の種類によって、樹脂組成物の光弾性係数として正の寄与をするものと負の寄与をするものがあるので、これらの組成を適宜調節することで、光弾性係数を相殺してその絶対値を小さくすることができる。例えば、光弾性係数に正の寄与をするスチレン、ブタジエンと、負の寄与をするメチルメタクリレート、無水マレイン酸とを用いて光弾性係数を相殺してその絶対値を小さくすることができる。

実施例

[0083] (イ) 共重合体 (I) の製造

< I - 1 の製造例 >

マレイン酸無水物が 25 質量%濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた 20%マレイン酸無水物溶液と、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが 2 質量%となるようにメチルイソブチルケトンに希釈した 2% t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを事前に調製し、重合に使用した。

攪拌機を備えた 50 リットルのオートクレーブ中に、25%マレイン酸無水物溶液 1.76 kg、スチレン 11.8 kg、メチルメタクリレート 3.8 kg、 t -ドデシルメルカプタン 16 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 40 分かけて 90℃まで昇温した。昇温後 90℃を

保持しながら、25%マレイン酸無水物溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。25%マレイン酸無水物溶液は、分添開始から4時間目までが1.98kg/時、4時間目から7時間目までが1.58kg/時、7時間目から10時間目までが0.79kg/時、10時間目から13時間目までが0.26kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で15.81kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.12kg/時、7時間目から13時間目までが0.19kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で1.98kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは90℃を保持し、その後4℃/時の昇温速度で6時間かけて114℃まで昇温し、さらに114℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-1)を得た。得られた共重合体(1-1)をC-13NMR法により組成分析を行った。SYSTEM-21 Shodex (昭和電気社製)にてPL gel MIXED-Bを3本直列したカラム、示差屈折率の検出器を用いて、溶媒にテトラヒドロフランを使用し、標準ポリスチレン(PS) (PL社製)にて検量線を作製し、温度40℃、濃度2質量%の条件で重量平均分子量(Mw)を測定した。得られた共重合体(1-1)をクロロホルムに溶解して12質量%クロロホルム溶液を作成し、光路長10mm測定用の石英角セルに充填した後、JIS K-7136に準拠して、ヘーズメーター(東洋精機社製ヘイズガードII)を用いて12質量%クロロホルム溶液における光路長10mmの曇り度を測定した。射出成形機(東芝機械社製IS-50EPN)を用いて、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の成形条件で縦90mm、横55mm、厚み2mmの鏡面プレート射出成形し、ASTM D1003に準拠し、ヘーズメーター(日本電色工業社製NDH-100

1 D P 型) を用いて 2 m m 厚みの全光線透過率を測定した。プレス成形にて厚み 2 m m の成形体を作製し、アタゴ社製アッベ式屈折率計 (D R - M 2) を用いて屈折率を測定した。共重合体 (1 - 1) の組成分析結果、分子量測定結果、2 m m 厚み鏡面プレート of 全光線透過率透過率測定結果、および屈折率測定結果を表 1 に示す。

[0084] < 1 - 2 の製造例 >

2 5 % マレイン酸無水物溶液と 2 % t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノート溶液は (1 - 1) の製造例と同様に調整し、重合に使用した。攪拌機を備えた 5 0 リットルのオートクレーブ中に、2 5 % マレイン酸無水物溶液 1 . 7 6 k g 、スチレン 1 4 k g 、メチルメタクリレート 1 . 6 k g 、t - ードデシルメルカプタン 1 6 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 4 0 分かけて 9 6 ° C まで昇温した。昇温後 9 6 ° C を保持しながら、2 5 % マレイン酸無水溶液と、2 % t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノート溶液とを各々連続的に分添開始した。2 5 % マレイン酸無水物溶液は、分添開始 4 時間目までが 1 . 9 8 k g / 時、4 時間目から 7 時間目までが 1 . 5 8 k g / 時、7 時間目から 1 0 時間目までが 0 . 7 9 k g / 時、1 0 時間目から 1 3 時間目までが 0 . 2 6 k g / 時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で 1 5 . 8 1 k g 添加した。2 % t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノート溶液は、分添開始から 7 時間目までが 0 . 1 8 k g / 時、7 時間目から 1 3 時間目までが 0 . 2 9 k g / 時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で 3 . 0 k g 添加した。重合温度は、分添開始から 7 時間目までは 9 6 ° C を保持し、その後 4 ° C / 時の昇温速度で 6 時間かけて 1 2 0 ° C まで昇温し、さらに 1 2 0 ° C を 1 時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体 (1 - 2) を得た。得られた共重合体 (1 - 2) について、(1 - 1) と同様に組成分析

、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0085] <1-3の製造例>

マレイン酸無水物が10質量%濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた10%マレイン酸無水物溶液を事前に調製し、重合に使用した。

2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、10%マレイン酸無水物溶液2.4kg、スチレン9.6kg、メチルメタクリレート8.0kg、t-ドデシルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、10%マレイン酸無水溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。10%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが2.43kg/時、4時間目から7時間目までが2.31kg/時、7時間目から10時間目までが1.3kg/時、10時間目から13時間目までが0.36kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で21.63kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.09kg/時、7時間目から13時間目までが0.15kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で1.53kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは88℃を保持し、その後5℃/時の昇温速度で6時間かけて118℃まで昇温し、さらに118℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-3)を得た。得られた共重合体(1-3)について、(1-1)と同様に組成分析

、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0086] <1-4の製造例>

25%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、25%マレイン酸無水物溶液1.92kg、スチレン2.0kg、メチルメタクリレート8.2kg、t-ドデシルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、スチレンと、25%マレイン酸無水物溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート溶液とを各々連続的に分添開始した。スチレンは、分添開始から11時間目まで0.45kg/時の分添速度で分添し、合計で4.95kg添加した。25%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが2.59kg/時、4時間目から7時間目までが1.73kg/時、7時間目から10時間目までが0.4kg/時、10時間目から13時間目までが0.17kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で17.26kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート溶液は、分添開始から7時間目までが0.06kg/時、7時間目から13時間目までが0.1kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で1.02kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは88℃を保持し、その後5℃/時の昇温速度で6時間かけて118℃まで昇温し、さらに118℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-4)を得た。得られた共重合体(1-4)について、(1-1)と同様に組成分析

、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0087] <1-5の製造例>

マレイン酸無水物が20質量%濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた20%マレイン酸無水物溶液を事前に調製し、重合に使用した。

2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液1.7kg、スチレン15.6kg、メチルメタクリレート1.0kg、t-ドデシルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて96℃まで昇温した。昇温後96℃を保持しながら、20%マレイン酸無水溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。20%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが1.91kg/時、4時間目から7時間目までが1.53kg/時、7時間目から10時間目までが0.77kg/時、10時間目から13時間目までが0.26kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で15.32kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.18kg/時、7時間目から13時間目までが0.29kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で3.0kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは96℃を保持し、その後4℃/時の昇温速度で6時間かけて120℃まで昇温し、さらに120℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-5)を得た。得られた共重合体(1-5)について、(1-1)と同様に組成分析

、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0088] <1-6の製造例>

10%マレイン酸無水物溶液は(1-3)の製造例と同様に調整し、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、10%マレイン酸無水物溶液2.0kg、スチレン1.2kg、メチルメタクリレート13.8kg、t-ドデシルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、スチレンと、10%マレイン酸無水物溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。スチレンは、分添開始から11時間目まで0.27kg/時の分添速度で分添し、合計で2.97kg添加した。10%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが2.7kg/時、4時間目から7時間目までが1.8kg/時、7時間目から10時間目までが0.42kg/時、10時間目から13時間目までが0.18kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で18.0kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.06kg/時、7時間目から13時間目までが0.1kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で1.02kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは88℃を保持し、その後5℃/時の昇温速度で6時間かけて118℃まで昇温し、さらに118℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-6)を

得た。得られた共重合体（１－６）について、（１－１）と同様に組成分析、分子量、１２質量％クロロホルム溶液における曇り度測定結果、２mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表１に示す。

[0089] ＜１－７の製造例＞

２５％マレイン酸無水物溶液と２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノート溶液は（１－１）の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた５０リットルのオートクレーブ中に、２５％マレイン酸無水物溶液１．９２kg、スチレン１４．０kg、メチルメタクリレート１．２kg、ｔ－ドデシルメルカプタン１６gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら４０分かけて９６℃まで昇温した。昇温後９６℃を保持しながら、２５％マレイン酸無水溶液と、２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノート溶液とを各々連続的に分添開始した。２５％マレイン酸無水物溶液は、分添開始４時間目までが２．１６kg／時、４時間目から７時間目までが１．７３kg／時、７時間目から１０時間目までが０．８６kg／時、１０時間目から１３時間目までが０．２９kg／時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で１７．２８kg添加した。２％ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノート溶液は、分添開始から７時間目までが０．２１kg／時、７時間目から１３時間目までが０．３４kg／時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で３．５１kg添加した。重合温度は、分添開始から７時間目までは９６℃を保持し、その後４℃／時の昇温速度で６時間かけて１２０℃まで昇温し、さらに１２０℃を１時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（１－７）を得た。得られた共重合体（１－７）について、（１－１）と同様に組成分析、分子量、１２質量％クロロホルム溶液における曇り度測定結果、２mm厚

み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0090] <1-8の製造例>

25%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、25%マレイン酸無水物溶液2.24kg、スチレン13.4kg、メチルメタクリレート10.

0kg、t-ドデシルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置

換した後、攪拌しながら40分かけて94℃まで昇温した。昇温後94℃を

保持しながら、25%マレイン酸無水溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-

2-エチルヘキサノート溶液とを各々連続的に分添開始した。25%マレ

イン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが2.52kg/時、4時間目

から7時間目までが2.02kg/時、7時間目から10時間目までが1.

01kg/時、10時間目から13時間目までが0.34kg/時の分添速

度となるように段階的に分添速度を変え、合計で20.19kg添加した。

2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート溶液は、分添開始か

ら7時間目までが0.18kg/時、7時間目から13時間目までが0.2

9kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で3.0

kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは94℃を保持し、

その後4℃/時の昇温速度で6時間かけて118℃まで昇温し、さらに11

8℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メ

チルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、スト

ランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-8)を

得た。得られた共重合体(1-8)について、(1-1)と同様に組成分析

、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚

み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結

果を表1に示す。

[0091] < 1-9 の製造例 >

10%マレイン酸無水物溶液は(1-3)の製造例と同様に調整し、2%ターブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は(1-1)の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた50リットルのオートクレーブ中に、10%マレイン酸無水物溶液1.6kg、スチレン18.4kg、t-ブチルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて96℃まで昇温した。昇温後96℃を保持しながら、10%マレイン酸無水溶液と、2%ターブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。10%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが1.62kg/時、4時間目から7時間目までが1.2kg/時、7時間目から10時間目までが0.96kg/時、10時間目から13時間目までが0.48kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で14.4kg添加した。2%ターブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.3kg/時、7時間目から13時間目までが0.48kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で4.98kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは96℃を保持し、その後4℃/時の昇温速度で6時間かけて120℃まで昇温し、さらに120℃を1時間保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体(1-9)を得た。得られた共重合体(1-9)について、(1-1)と同様に組成分析、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0092] < 1-10 の製造例 >

10%マレイン酸無水物溶液は(1-3)の製造例と同様に調整し、2%t

ーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は（I-1）の製造例と同様に調整し、重合に使用した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、10%マレイン酸無水物溶液1.6kg、スチレン1.8kg、メチルメタクリレート14.6kg、t-ブチルメルカプタン16gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、スチレンと、10%マレイン酸無水物溶液と、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを各々連続的に分添開始した。スチレンは、分添開始から11時間目まで0.18kg/時の分添速度で分添し、合計で1.98kg添加した。10%マレイン酸無水物溶液は、分添開始4時間目までが2.16kg/時、4時間目から7時間目までが1.44kg/時、7時間目から10時間目までが0.34kg/時、10時間目から13時間目までが0.14kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で14.4kg添加した。2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、分添開始から7時間目までが0.06kg/時、7時間目から13時間目までが0.1kg/時の分添速度となるように段階的に分添速度を変え、合計で1.02kg添加した。重合温度は、分添開始から7時間目までは88℃を保持し、その後5℃/時の昇温速度で6時間かけて118℃まで昇温し、さらに118℃を1時間保持して重合を終了させた。

重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（I-10）を得た。得られた共重合体（I-10）について、（I-1）と同様に組成分析、分子量、12質量%クロロホルム溶液における曇り度測定結果、2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率、および屈折率測定結果を測定した。測定結果を表1に示す。

[0093]

[表1]

表1

共重合体(I) (I-1)~(I-10)の分析結果		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10
組成分析: St単位	質量%	58.6	69.6	48.5	35.0	77.0	21.1	69.8	66.6	91.4	18.5
組成分析: MMA単位	質量%	19.2	8.2	39.2	40.7	5.3	68.6	5.8	5.0	0.0	73.1
組成分析: MAH単位	質量%	22.2	22.2	12.3	24.3	17.7	10.3	24.4	28.4	8.6	8.4
重量平均分子量(Mw) × 10 ⁻⁴	g/mol	17.5	17.7	18.0	18.5	16.8	18.6	17.2	16.6	15.3	16.5
12wt%クロロホルム溶液曇り度	%	0.8	1.2	0.5	0.6	0.8	1.1	2.7	24.7	1.3	1.6
2mm厚み鏡面プレート of 全光線透過率	%	90.3	90.2	90.6	90.6	90.2	90.9	90.1	90.0	89.9	90.9
屈折率	-	1.559	1.570	1.546	1.536	1.576	1.518	1.571	1.569	1.589	1.515

※表中のStはスチレン単量体、MMAはメチルメタクリレート単量体、MAHはマレイン酸無水物単量体を示す略号である。

[0094] (ロ) 重合体 (II) の製造

<II-1 の製造例>

攪拌機を付した容積20リットルの完全混合型反応器、容積40リットルの塔式プラグフロー型反応器、予熱器を付した脱揮槽を直列に接続して構成した。メチルメタクリレート98質量部、エチルアクリレート2質量部、エチルベンゼン18質量部で構成される混合溶液に対して、さらに1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン(日本油脂社製パーヘキサC)0.02質量部、n-ドデシルメルカプタン(花王社製チオカルコール20)0.3質量部、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製IRGANOX1076)を0.1質量部混合し原料溶液とした。この原料溶液を毎時6kgで温度120℃に制御した完全混合型反応器に導入した。なお、完全混合型反応器の攪拌数は200rpmで実施した。次いで完全混合型反応器より反応液を連続的に抜き出し、流れの方向に向かって温度130℃から150℃の勾配がつくように調整した塔式プラグフロー型反応器に導入した。この反応液を予熱器で加温しながら、温度240℃で圧力1.0kPaに制御した脱揮槽に導入し、未反応単量体等の揮発分を除去した。この樹脂液をギャーポンプで抜き出し、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の(II-1)を得た。得られた重合体(II-1)を炉温度450℃にて熱分解させ、分解ガスをガスクロマトグラフィー法により定量して組成分析を行った。SYSTEM-21 Shodex(昭和電工社製)にてPL gel MIXED-Bを3本直列したカラム、示差屈折率の検出器を用いて、溶媒にテトラヒドロフランを使用し、標準ポリスチレン(PS)(PL社製)にて検量線を作製し、温度40℃、濃度2質量%の条件で重量平均分子量(Mw)を測定した。射出成形機(東芝機械社製IS-50EPN)を用いて、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の成形条件で縦90mm、横55mm、厚み2mmの鏡面プレートを射出成形し、ASTM D1003に準拠し、ヘーズメーター(日本電色工業社製NDH-1

001DP型)を用いて2mm厚みの全光線透過率を測定した。プレス成形にて厚み2mmの成形体を作製し、アタゴ社製アッベ式屈折率計(DRM2)を用いて屈折率を測定した。重合体(II-1)の組成分析結果、分子量測定結果、2mm厚み鏡面プレート of 全光線透過率透過率測定結果、および屈折率測定結果を表2に示す。

[0095] [表2]

表2

重合体(II)(II-1)の分析結果		II-1
組成分析:MMA単位	質量%	98.0
組成分析:EA単位	質量%	2.0
重量平均分子量(Mw) $\times 10^4$	g/mol	7.5
2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率	%	92.0
屈折率	-	1.494

※表中のMMAはメチルメタクリレート単量体、EAはエチルアクリレート単量体を示す略号である。

[0096] (ハ) グラフト共重合体(III)の製造

<III-1の製造例>

容積200リットルのオートクレーブに純水64kg、オレイン酸カリウム1680g、ロジン酸カリウム160g、炭酸ナトリウム1.2kg、過硫酸カリウム400gを加えて攪拌下で均一に溶解した。次いでブタジエン80kg、t-ドデシルメルカプタン320g、ジビニルベンゼン160gを加え、攪拌しながら60℃で20時間重合し、さらに温度70℃に昇温して10時間放置して重合を完結し、ポリブタジエンゴムラテックスを得た。

得られたポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で36kg計量して容積200リットルのオートクレーブに仕込み、純水80kgを加え、攪拌しながら窒素気流下で温度50℃に昇温した。ここに硫酸第一鉄1.5g、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム3g、ロンガリット100gを純水2kgに溶解した水溶液を加え、スチレン5.7kg、メチルメタクリレート18.3kg、t-ドデシルメルカプタン54gからなる混合物と、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド108gを5%オレイン酸カリ

ウム水溶液 8 k g に分散させた溶液とを、別々に 5 時間かけて連続添加した。添加終了後、温度を 7 0 °C に昇温して、さらにジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 2 7 g 添加した後、2 時間放置して重合を完結し、グラフト共重合体ラテックスを得た。

得られたグラフト共重合体ラテックスに酸化防止剤を加え、純水で固形分を 1 5 質量% に希釈した後温度 6 0 °C に昇温して激しく攪拌しながら希硫酸を加えて析出を行ってスラリー状態とした後、さらに温度を 9 0 °C に昇温して凝固させ、脱水、水洗、乾燥して粉末状のグラフト共重合体 (III-1) を得た。得られた (III-1) について、クロロホルムに溶解し、一塩化ヨウ素を加えてポリブタジエン中の 2 重結合を反応させた後、ヨウ化カリウムを加えて残存する一塩化ヨウ素をヨウ素に変え、チオ硫酸ナトリウムで逆滴定することにより、D-1 中のポリブタジエン量を測定した。さらに炉温度 4 5 0 °C にてポリマーを熱分解させ、分解ガスをガスクロマトグラフィー法により定量し、メチルメタクリレート/スチレンの構成比率を測定し、ポリブタジエン量とメチルメタクリレート/スチレンの構成比率から (III-1) の組成を算出した。さらに、プレス成形にて厚み 2 m m の成形体を作製し、アタゴ社製アッベ式屈折率計 (D R-M 2) を用いて屈折率を測定した。(III-1) の組成分析結果、および屈折率測定結果を表 3 に示す。

[0097] <III-2 の製造例>

容積 2 0 0 リットルのオートクレーブに純水 6 4 k g、オレイン酸カリウム 1 6 8 0 g、ロジン酸カリウム 1 6 0 g、炭酸ナトリウム 1. 2 k g、過硫酸カリウム 4 0 0 g を加えて攪拌下で均一に溶解した。次いでブタジエン 7 2 k g、スチレン 8 k g、t-ドデシルメルカプタン 3 2 0 g、ジビニルベンゼン 3 0 0 g を加え、攪拌しながら 6 0 °C で 2 0 時間重合し、さらに温度 7 0 °C に昇温して 1 0 時間放置して重合を完結し、ポリブタジエンゴムラテックスを得た。

得られたポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で 3 6 k g 計量して容積 2 0 0 リットルのオートクレーブに仕込み、純水 8 0 k g を加え、攪拌

しながら窒素気流下で温度 50℃に昇温した。ここに硫酸第一鉄 1.5 g、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 3 g、ロングリット 100 g を純水 2 kg に溶解した水溶液を加え、スチレン 7.7 kg、メチルメタクリレート 16.3 kg、t-ブチルメルカプタン 54 g からなる混合物と、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 108 g を 5% オレイン酸カリウム水溶液 8 kg に分散させた溶液とを、別々に 5 時間かけて連続添加した。添加終了後、温度を 70℃に昇温して、さらにジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 27 g 添加した後、2 時間放置して重合を完結し、グラフト共重合体ラテックスを得た。

得られたグラフト共重合体ラテックスに酸化防止剤を加え、純水で固形分を 15 質量%に希釈した後温度 60℃に昇温して激しく攪拌しながら希硫酸を加えて析出を行ってスラリー状態とした後、さらに温度を 90℃に昇温して凝固させ、脱水、水洗、乾燥して粉末状のグラフト共重合体 (III-2) を得た。得られた (III-2) について、クロロホルムに溶解し、一塩化ヨウ素を加えてポリブタジエン中の 2 重結合を反応させた後、ヨウ化カリウムを加えて残存する一塩化ヨウ素をヨウ素に変え、チオ硫酸ナトリウムで逆滴定することにより、D-1 中のポリブタジエン量を測定した。さらに炉温度 450℃にてポリマーを熱分解させ、分解ガスをガスクロマトグラフィー法により定量し、メチルメタクリレート／スチレンの構成比率を測定し、ポリブタジエン量とメチルメタクリレート／スチレンの構成比率から (III-2) の組成を算出した。さらに、プレス成形にて厚み 2 mm の成形体を作製し、アタゴ社製アッベ式屈折率計 (DR-M2) を用いて屈折率を測定した。(III-2) の組成分析結果、および屈折率測定結果を表 3 に示す。

[0098] <III-3 の製造例>

容積 200 リットルのオートクレーブに純水 64 kg、オレイン酸カリウム 1680 g、ロジン酸カリウム 160 g、炭酸ナトリウム 1.2 kg、過硫酸カリウム 400 g を加えて攪拌下で均一に溶解した。次いでブタジエン 60 kg、スチレン 20 kg、t-ブチルメルカプタン 320 g、ジビニ

ルベンゼン 400 g を加え、攪拌しながら 60℃ で 20 時間重合し、さらに温度 70℃ に昇温して 10 時間放置して重合を完結し、ポリブタジエンゴムラテックスを得た。

得られたポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で 36 kg 計量して容積 200 リットルのオートクレーブに仕込み、純水 80 kg を加え、攪拌しながら窒素気流下で温度 50℃ に昇温した。ここに硫酸第一鉄 1.5 g、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム 3 g、ロンガリット 100 g を純水 2 kg に溶解した水溶液を加え、スチレン 10.1 kg、メチルメタクリレート 13.9 kg、t-ブチルメルカプタン 54 g からなる混合物と、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 108 g を 5% オレイン酸カリウム水溶液 8 kg に分散させた溶液とを、別々に 5 時間かけて連続添加した。添加終了後、温度を 70℃ に昇温して、さらにジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 27 g 添加した後、2 時間放置して重合を完結し、グラフト共重合体ラテックスを得た。

得られたグラフト共重合体ラテックスに酸化防止剤を加え、純水で固形分を 15 質量% に希釈した後温度 60℃ に昇温して激しく攪拌しながら希硫酸を加えて析出を行ってスラリー状態とした後、さらに温度を 90℃ に昇温して凝固させ、脱水、水洗、乾燥して粉末状のグラフト共重合体 (III-3) を得た。得られた (III-3) について、クロロホルムに溶解し、一塩化ヨウ素を加えてポリブタジエン中の 2 重結合を反応させた後、ヨウ化カリウムを加えて残存する一塩化ヨウ素をヨウ素に変え、チオ硫酸ナトリウムで逆滴定することにより、D-1 中のポリブタジエン量を測定した。さらに炉温度 450℃ にてポリマーを熱分解させ、分解ガスをガスクロマトグラフィー法により定量し、メチルメタクリレート/スチレンの構成比率を測定し、ポリブタジエン量とメチルメタクリレート/スチレンの構成比率から (III-3) の組成を算出した。さらに、プレス成形にて厚み 2 mm の成形体を作製し、アタゴ社製アッベ式屈折率計 (DR-M2) を用いて屈折率を測定した。(III-3) の組成分析結果、および屈折率測定結果を表 3 に示す。

[0099] [表3]

表3

グラフト共重合体(Ⅲ) (Ⅲ-1)～(Ⅲ-3)の分析結果		Ⅲ-1	Ⅲ-2	Ⅲ-3
組成分析:St単位	質量%	9.6	18.8	32.0
組成分析:MMA単位	質量%	30.4	27.2	23.0
組成分析:Bd単位	質量%	60.0	54.0	45.0
屈折率	—	1.518	1.526	1.537

※表中のStはスチレン単量体、MMAはメチルメタクリレート単量体、Bdはブタジエン単量体を示す略号である。

[0100] <実施例・比較例>

前記製造例で記した共重合体(I) (I-1)～(I-10)と、重合体(II) (II-1)と、グラフト共重合体(III) (III-1)～(III-3)とを、表4～表5で示した割合(質量%)で混合した後、二軸押出機(東芝機械社製 TEM-35B)にて、シリンダー温度240℃で溶融混練してペレット化して樹脂組成物を得た。

樹脂組成物の組成は共重合体(I)と、重合体(II)と、グラフト共重合体(III)の各成分の組成と配合割合から算出した。この樹脂組成物について、以下の評価を行った。評価結果を表4～表5に示す。

[0101] ペレットを70℃で4時間乾燥した後、40mmφ単軸押出機と300mm幅のTダイとを用いて260℃で押出すことで得られたシート状の溶融樹脂をフレキシブルロールで圧着した後、冷却ロールで冷却し、幅250mm、厚さ100±5μmの未延伸フィルムを得た。

[0102] (面内位相差(R_e)、厚み位相差(R_th))

未延伸フィルムを縦100mm、横20mmに切断し、一軸延伸装置を用いて以下の条件で自由端一軸延伸を実施した。

チャック間距離: 50mm

延伸温度: ビカット軟化点+10℃

余熱時間: 5分

延伸速度: 12.5mm/分

延伸距離: 12.5mm

延伸フィルムの面内位相差（ R_e ）および厚み位相差（ R_{th} ）は、以下の装置を用いて、フィルムの複屈折を測定した。

位相差測定 : 王子計測社製 KOBRA-WR

測定波長 : 590 nm

[0103]（光弾性係数）

未延伸フィルムを用いて荷重 f が加わった状態での面内位相差（ R_e ）を $R_e(f)$ 、試験片幅を w とすると、光弾性係数は $dR_e(f)/df \times w$ となるので試験片に加えた荷重に対する面内位相差（ R_e ）の値の傾きを求めることで光弾性係数を算出した。

位相差測定 : 王子計測社製 KOBRA-WR

測定波長 : 590 nm

応力測定 : イマダ社製 デジタルフォースゲージ Z2S-D
PU-50N

[0104]（全光線透過率、およびHaze（曇り度））

射出成形機（東芝機械社製 IS-50EPN）を用いて、シリンダー温度 230℃、金型温度 40℃の成形条件で成形された縦 90 mm、横 55 mm、厚み 2 mm の試験片を得た。その試験片を ASTM D1003 に準拠し、ヘーズメーター（日本電色工業社製 NDH-1001DP 型）を全光線透過率、および Haze を用いて測定した。

[0105]（ビカット軟化点）

ビカット軟化点は、JIS K7206 に基づき、50 法（荷重 50 N、昇温速度 50℃/時間）で試験片は 10 mm × 10 mm、厚さ 4 mm のものを用いて測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製 HDT & VSPT 試験装置を使用した。ビカット軟化点が 110℃ 以上のものを合格とした。

[0106]（耐折強度）

フィルムの耐折強度は未延伸フィルムを用いて、以下の条件で耐折強度を測定した。耐折強度は 100 回以上のものを合格とした。

装置名 : MIT-D FOLDING ENDURANCE TESTER

(東洋精機社製)

荷重(張力) : 500 g 重

折り曲げ速度 : 175 回/分

折り曲げ角度 : 左右各 45 度

折り曲げ装置先端半径 : 0.38 mm

試験片幅 : 15 mm

[0107] (熱安定性)

射出成形機(東芝機械社製 IS-50EPN)を用いて、シリンダー温度 250℃、金型温度 60℃の成形条件で、直径 30 mm、高さ 50 mm の円柱状成形品のサンプルを 50 個作製し、目視にて、シルバー、ガス焼け、着色、気泡などの熱分解由来の外観不良が発生したサンプル数を数えることによって、樹脂組成物の熱安定性評価を行った。評価基準は、以下の通りである。

◎ : 外観不良のサンプル数が 0 個

○ : 外観不良のサンプル数が 1 ~ 4 個

△ : 外観不良のサンプル数が 5 ~ 9 個

× : 外観不良のサンプル数が 10 個以上

[0108]

[表4]

表4		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
表4	共重合体(I)	I-1	27	29	30	28	24									
		I-2					23									
		I-3						35								
		I-4							49	54						
		I-5									23					
		I-6											76	82		
		I-7														
		I-8												23		
	重合体(II)	II-1	46	29	15	50	41	48	40	37	38	51			24	
		III-1	27			22	35	29	25	14	8	26	24	18	29	
	グラフト共重合体(III)	III-2		42											27	
		III-3			55											
		芳香族ビニル単量体単位(A) (wt%)	18.4	24.9	30.2	17.9	17.4	18.8	19.4	18.5	19.7	20.2	18.3	19.0	18.8	18.6
		(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B) (wt%)	59.4	46.0	38.3	62.9	56.2	58.7	61.3	61.2	62.4	60.1	59.4	61.7	58.2	58.4
不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C) (wt%)		6.0	6.4	6.7	6.0	5.3	5.1	4.3	11.9	13.1	4.1	7.8	8.4	5.6	6.8	
巨粒	共役ジエン単量体単位(D) (wt%)	16.2	22.7	24.8	13.2	21.0	17.4	15.0	8.4	4.8	15.6	14.4	10.8	17.4	16.2	
	(式1) (×10 ⁻³)	-0.2	0.1	-2.8	-2.6	4.6	-0.4	-4.0	-1.5	-4.7	-4.5	0.1	-3.3	0.1	0.5	
	面内位相差 Re (nm)	4	2	16	15	26	5	23	10	28	25	2	20	2	7	
	厚み位相差 Rth (nm)	-2	1	-8	-7	13	-3	-11	-5	-14	-13	1	-10	1	4	
	光弾性係数(×10 ⁻¹² Pa ⁻¹)	-0.2	2.2	3.7	-0.8	0.7	0.2	-0.1	-2.2	-2.8	0.1	-0.7	-1.4	0.2	-0.2	
	全光線透過率 (%)	90.2	90.0	90.1	86.6	90.1	89.8	89.5	88.9	89.1	89.8	89.3	88.9	86.8	79.5	
	Haze (%)	0.4	0.5	0.5	3.4	0.5	0.7	1.1	1.6	1.4	0.8	1.2	1.5	3.8	18.5	
	ビカッ軟化点	114	111	110	113	110	112	111	120	123	110	117	119	112	115	
	耐折強度(回)	913	2841	3410	584	2541	1061	714	424	225	687	523	443	581	487	
	熱安定性	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	△	○	△	

[0109] [表5]

表5			比較例				
			1	2	3	4	5
樹脂組成物	共重合体(I)	I-1	23	32	38		
		I-9				17	
		I-10					76
	重合体(II)	II-1	37	53	62	47	
	グラフト共重合体(III)	III-1	40	15		36	24
	芳香族ビニル単量体単位(A)(wt%)		17.3	20.2	22.3	19.0	16.4
	(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B)(wt%)		53.6	63.7	69.3	57.9	62.9
	不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位(C)(wt%)		5.1	7.1	8.4	1.5	6.4
	共役ジエン単量体単位(D)(wt%)		24.0	9.0	0.0	21.6	14.4
性状	(式1)($\times 10^{-3}$)		7.2	-7.5	-16.6	-0.4	0.5
	面内位相差 Re (nm)		44	45	114	6	7
	厚み位相差 Rth (nm)		22	-23	-56	-3	-4
	光弾性係数($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)		1.3	-1.4	-3.1	1.4	-0.9
	全光線透過率(%)		90.0	90.2	90.4	89.3	81.0
	Haze(%)		0.5	0.4	0.3	1.2	10.8
	ピカット軟化点		110	117	122	102	116
	耐折強度(回)		3840	415	21	2207	309
	熱安定性		○	◎	◎	◎	×

[0110] 本発明の共重合体(I)の(I-1)～(I-8)と、重合体(II)の(I-1)と、グラフト共重合体(III)の(III-1)～(III-3)とを配合してなる樹脂組成物はいずれも複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れていた。

(式1)が本発明の範囲に満たない比較例1～比較例2は、複屈折が大きかった。(式1)および共役ジエン単量体単位が本発明の範囲に満たない比較例3は複屈折が大きく、フィルム強度が劣っていた。不飽和カルボン酸無水物単量体単位が本発明の範囲に満たない(I-9)を用いた比較例4は耐熱性が劣っていた。芳香族ビニル単量体単位が本発明の範囲に満たない(I-10)を用いた比較例5は透明性、熱安定性が劣っていた。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明によれば、複屈折が生じにくく、耐熱性、フィルム強度、熱安定性に優れた樹脂組成物、およびその樹脂組成物からなるフィルムを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル単量体単位 (A) 17～31質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B) 38～63質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) 4～14質量%、共役ジエン単量体単位 (D) 4～25質量%からなり、(式1)の値の絶対値が0.005以下である樹脂組成物。但し、(式1)中の[A]、[B]、[C]、[D]は、順に、芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C)、共役ジエン単量体単位 (D)の樹脂組成物における質量比を表し、 $[A] + [B] + [C] + [D] = 1$ とする。
- (式1) $-0.10 \times [A] - 0.004 \times [B] + 0.10 \times [C] + 0.09 \times [D]$
- [請求項2] 芳香族ビニル単量体単位 (A)、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B)、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C)からなる共重合体 (I) 20～80質量部、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B)からなる重合体 (II) 0～60質量部と、共役ジエン単量体単位 (D)からなる重合体に芳香族ビニル単量体単位 (A)と(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B)からなる共重合体がグラフトしてなるグラフト共重合体 (III) 5～60質量部からなる請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 共重合体 (I)が、芳香族ビニル単量体単位 (A) 20～80質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B) 5～70質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 (C) 10～25質量%からなる共重合体である請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 共重合体 (I)が、12質量%クロロホルム溶液における光路長10mmの曇り度が2%以下である請求項2又は3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] ASTM D1003に基づき測定した2mm厚みの全光線透過率が88%以上である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

[請求項7] 偏光子保護フィルム用である請求項 6 に記載のフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L33/06, C08J5/18, C08L51/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-70646 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), claims; paragraphs [0147], [0149], [0152], [0156] (Family: none)	1, 5-7 2-4
X A	JP 2012-504783 A (LG Chem, Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraph [0087] & US 2011/0183149 A1 claims; paragraph [0082] & WO 2010/038995 A2 & EP 2345690 A2 & KR 10-2010-0038065 A & CN 102171277 A	1, 5-7 2-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September 2017 (19.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-539279 A (LG Chem, Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims; paragraphs [0058], [0064] & US 2010/0202049 A1 claims; paragraphs [0058], [0062] & WO 2009/038342 A2 & KR 10-2009-0028913 A & CN 101842422 A	1, 5-7 2-4
A	WO 2016/024553 A1 (Denka Co., Ltd.), 18 February 2016 (18.02.2016), entire text & EP 3181600 A1 & CN 106574015 A & KR 10-2017-0041838 A	1-7
A	JP 2013-182070 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2013-83943 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-116928 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-510352 A (LG Chem, Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text & US 2011/0262663 A1 whole document & WO 2009/093848 A1 & KR 10-2009-0081338 A & CN 101990645 A	1-7
A	JP 2011-1526 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-96919 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 30 April 2010 (30.04.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-7048 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-215398 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2005-507539 A (Arkema), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text & US 2005/0013962 A1 whole document & WO 2003/037983 A2 & EP 1448706 A2 & KR 10-0629666 B1 & CN 1630688 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L33/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L33/06, C08J5/18, C08L51/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-70646 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2010.04.02, 特許請求の範囲、【0147】、【0149】、【0152】、【0156】（ファミリーなし）	1, 5-7 2-4
X A	JP 2012-504783 A（エルジー・ケム・リミテッド）2012.02.23, 特許請求の範囲、【0087】 & US 2011/0183149 A1, Claims, [0082] & WO 2010/038995 A2 & EP 2345690 A2 & KR 10-2010-0038065 A & CN 102171277 A	1, 5-7 2-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

4 J

3446

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-539279 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.12.16, 特許請求の範囲、【0058】、【0064】 & US 2010/0202049 A1, Claims, [0058], [0062] & WO 2009/038342 A2 & KR 10-2009-0028913 A & CN 101842422 A	1, 5-7 2-4
A	WO 2016/024553 A1 (デンカ株式会社) 2016.02.18, 全文 & EP 3181600 A1 & CN 106574015 A & KR 10-2017-0041838 A	1-7
A	JP 2013-182070 A (テクノポリマー株式会社) 2013.09.12, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-83943 A (株式会社日本触媒) 2013.05.09, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-116928 A (三洋化成工業株式会社) 2011.06.16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-510352 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2011.03.31, 全文 & US 2011/0262663 A1, whole document & WO 2009/093848 A1 & KR 10-2009-0081338 A & CN 101990645 A	1-7
A	JP 2011-1526 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.01.06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-96919 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010.04.30, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-7048 A (三洋化成工業株式会社) 2010.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-215398 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-507539 A (アルケマ) 2005.03.17, 全文 & US 2005/0013962 A1, whole document & WO 2003/037983 A2 & EP 1448706 A2 & KR 10-0629666 B1 & CN 1630688 A	1-7