

(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
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/204243 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019329
- (22) 国際出願日: 2017年5月24日(24.05.2017)
- (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 2016-106480 2016年5月27日(27.05.2016) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者:前田 香織(MAEDA, Kaori); 〒9592691
新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社

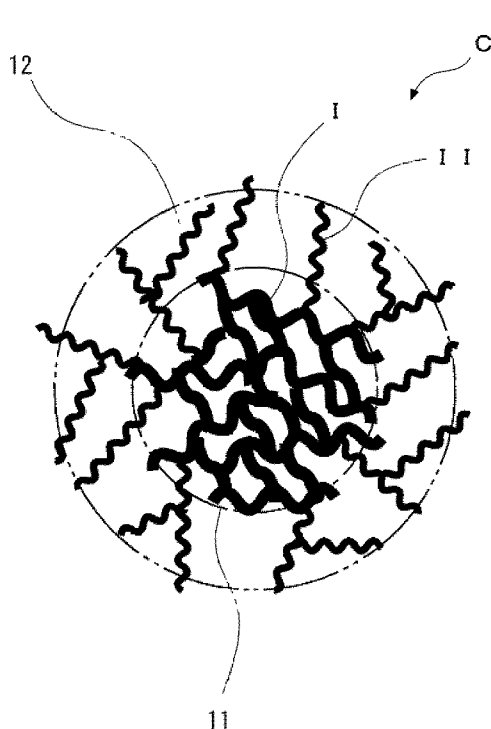
クラレ内 Niigata (JP). 東田 昇(HIGASHIDA, Noboru); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 干場 孝男(HOSHIBA, Takao); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, MOLDED BODY, FILM, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、成形体、フィルム及び積層体



(57) Abstract: The present invention provides: a thermoplastic resin composition that is able to tightly adhere to an adherend via an active energy ray-curable adhesive; and a molded body and a film that contain said thermoplastic resin composition. Also provided are: a thermoplastic resin composition that, even when such an adhesive seeps thereinto, is not susceptible to whitening; and a molded body and a film that contain said thermoplastic resin composition. The thermoplastic resin composition according to the present invention comprises 70-95 mass% of a thermoplastic resin and 5-30 mass% of a multilayered polymer (C), the multilayered polymer (C) having a median size Da not less than 200 nm but less than 500 nm as measured by a laser diffraction/scattering method conducted by dissolving the thermoplastic resin composition in acetone.

(57) 要約: 活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に対して強固に接着できる熱可塑性樹脂組成物、該熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムを提供する。また、係る接着剤が浸透しても白化しにくい熱可塑性樹脂組成物、該熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムを提供する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂70~95質量%と、多層粒子構造を有する多層構造重合体(C)5~30質量%と、を含有し、熱可塑性樹脂組成物をアセトンに溶解させてレーザー回折・散乱法により測定した多層構造重合体(C)のメジアン径Daが200nm以上500nm未満である。



WO 2017/204243 A1

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,
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：熱可塑性樹脂組成物、成形体、フィルム及び積層体
技術分野

[0001] 本発明は熱可塑性樹脂組成物、係る熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルム、並びに係る熱可塑性樹脂フィルムを被着体に積層してなる積層体に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂組成物及び該熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムは一次加工、二次加工が容易であるため、加飾用途等に広く用いられている。中でも、熱可塑性樹脂の一つであるアクリル系樹脂は、メタクリル酸エステルを主成分とするアクリル系重合体からなり、透明性が高く、透湿性も小さいため、光学用途や加飾用途等に広く使用されている。熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムは接着剤を介して被着体上に積層されることも多い。例えば熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムをポリビニルアルコール系偏光子上に積層することで偏光板を作製できる。

[0003] 上記積層時に使用される接着剤として、例えばポリビニルアルコール水溶液等の水系接着剤がある（特許文献1）。水系接着剤は溶媒として水を含有する。水系接着剤を用いた係る積層方法は、溶媒の乾燥のために加熱を要するため、積層体に反りが生じやすい。また、車載用途等で用いられる積層体は、例えば100℃以上の高温環境に置かれることがあり、この場合にも積層体に反りが生じやすい。これらの反りは熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムが加熱されて伸縮することで生じる。接着剤の溶媒が有機溶媒である場合も同様の課題が生じる。

[0004] 上記課題を解決するため、接着剤の硬化に溶媒の乾燥を必要としない接着剤を用いることができ、例えば活性エネルギー線硬化型接着剤が挙げられる。係る活性エネルギー線硬化型接着剤として、特許文献2は、ヒドロキシ基を有するN-置換アミド系単官能性モノマーとアクリレート系多官能モノマ

一とを含有する接着剤を開示している。また特許文献3は、エポキシ化合物とオキセタン化合物と光カチオン重合開始剤とを含有する接着剤を開示している。さらに特許文献4は、重合性モノマーを含有する活性エネルギー線硬化型接着剤を開示している。

[0005] しかしながら、熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムに活性エネルギー線硬化型接着剤を塗布して積層体を製造する場合、該活性エネルギー線硬化型接着剤を塗布したあと、ある程度の時間、例えば1分間以上の間を置いて活性エネルギー線を照射しないと十分な接着力を得られなかった。そのため、活性エネルギー線硬化型接着剤の塗布から活性エネルギー線の照射まで時間が掛かり、積層体の生産性に課題があった。

[0006] 係る課題に対し、特許文献5は接着面に易接着層が付加されたアクリル系フィルムを、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して偏光子上に積層する方法を開示している。係るアクリル系フィルムは弾性体粒子が配合されたメタクリル系重合体からなる。偏光子はポリビニルアルコール系樹脂からなる。係る積層方法は、易接着層の介在によりアクリル系フィルムと偏光子との接着力は強いが、易接着層を要するため偏光板の製造コストが高くなり、また易接着層を要するため生産性が低いことが課題だった。また、易接着層がないと十分な接着力を得られなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-127893号公報
特許文献2：特開2010-078700号公報
特許文献3：特開2010-209126号公報
特許文献4：特開2014-232251号公報
特許文献5：特開2014-160164号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に対して強固に接着できる熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムを提供することを目的とする。また、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムが被着体に対して強固に接着する際には係る接着剤が成形体又はフィルム内に浸透し、それにより該成形体又はフィルムが白化するという課題が新たに明らかとなった。このため、本発明は、係る接着剤が浸透しても白化しにくい熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、熱可塑性樹脂組成物の成分として、多層粒子構造を形成する多層構造重合体（C）に着目するとともに、多層粒子構造の物理的特性について鋭意検討を行った。その結果、特定の多層構造重合体（C）を含有する熱可塑性樹脂組成物では、活性エネルギー線硬化型接着剤が浸透しても白化しにくく、且つ係る接着剤との接着性に優れる成形体及びフィルムが得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] 本発明は以下の構成からなる。

[1] 熱可塑性樹脂70～95質量%と、多層粒子構造を有する多層構造重合体（C）5～30質量%と、を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、
前記熱可塑性樹脂組成物をアセトンに溶解させてレーザー回折・散乱法により測定した前記多層構造重合体（C）のメジアン径 D_a が200nm以上500nm未満である、
熱可塑性樹脂組成物。

[2] 前記多層粒子構造は、内層と、前記内層を覆う外層と、を有し、
前記多層構造重合体（C）は、架橋ゴム重合体成分（I）と、前記架橋ゴム重合体成分（I）にグラフト結合している重合体成分（II）と、を有するグラフト共重合体であり、
前記架橋ゴム重合体成分（I）は、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単位を主成分とするとともに、前記内層を形成しており、

前記重合体成分（11）は、メタクリル酸メチル単位80～97質量%及びアクリル酸エステル単位3～20質量%を含有するとともに、前記外層を形成している、

[1]の熱可塑性樹脂組成物。

[3] 前記架橋ゴム重合体成分（1）の質量に対する前記グラフト結合している重合体成分（11）の質量の比率を前記グラフト共重合体のグラフト率としたとき、前記グラフト率が11～33質量%である、

[2]の熱可塑性樹脂組成物。

[4] 前記アクリル酸エステル単位には、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル及びアクリル酸tert-ブチルから選ばれる少なくとも1種のアクリル酸エステル単位が含まれ、

前記グラフト結合している重合体成分（11）の式量の数平均（Fn）が15,000～62,000である、

[2]又は[3]の熱可塑性樹脂組成物。

[5] 前記多層構造重合体（C）100質量%に占める前記重合体成分（11）の割合が10～25質量%である、[2]～[4]のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

[6] 水中でレーザー回折・散乱法により測定した前記多層構造重合体（C）のメジアン径をメジアン径Deとしたとき、前記多層構造重合体（C）が下記式を満たす、[1]～[5]のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

$$1.1 < D_a / D_e \leq 2.0$$

[7] 前記熱可塑性樹脂は、メタクリル酸メチル単位を97質量%超含有するメタクリル系重合体（A）を含有する、[1]～[6]のいずれかの熱可塑性樹脂組成物。

[8] 前記熱可塑性樹脂は、前記メタクリル系重合体（A）と、メタクリル酸メチル単位80～97質量%及びアクリル酸エステル単位3～20質量%を含有するアクリル系共重合体（B）と、を含有し、

前記アクリル系共重合体（B）のガラス転移温度が90～115℃であり

、

前記アクリル系共重合体（B）の数平均分子量（M_nB）が15,000～50,000である、

[7]の熱可塑性樹脂組成物。

[9] 前記アクリル系共重合体（B）の数平均分子量（M_nB）及びガラス転移温度（T_g [℃]）が下記式を満たす、[8]の熱可塑性樹脂組成物

。

$$365 \leq (M_n B / 1000) + 3.5 \times T_g \leq 420$$

[10] [1]～[9]のいずれかの熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

[11] [1]～[9]のいずれかの熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム

。

[12] 前記フィルムを100℃で30分間、加熱した際の加熱寸法変化が-2.0～2.0%である、[11]のフィルム。

[13] 光学フィルムである、[11]又は[12]のフィルム。

[14] [11]～[13]のいずれかのフィルムが、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に積層されてなる、積層体。

[15] 前記被着体が偏光子であり、偏光板として機能する、[14]の積層体。

[16] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤が紫外線硬化型接着剤である、[14]又は[15]の積層体。

[17] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤が光カチオン重合性化合物を含む、請求項[14]～[16]のいずれかの積層体。

発明の効果

[0011] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムは、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に対して強固に接着でき、且つ係る接着剤が浸透しても白化しにくい。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]多層粒子構造を有する多層構造重合体（C）の模式図の一例である。

[図2]多層構造重合体（C）の断面図の一例であり、多層構造重合体（C）の多層粒子構造を示す。

[図3]積層体の断面図の一例である。

[図4]二層フィルムの断面図の一例である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本明細書で特定する数値は、後述する実施例に記載した方法により測定したときに得られる値を示す。また、本明細書で特定する数値「A～B」とは、数値A及び数値Aより大きい値であって、且つ数値B及び数値Bより小さい値を満たす範囲を示す。また、本発明の「フィルム」とは、厚さ等により限定されるものではなく、JISに定義される「シート」も含むものとする。また、「A単位」とは、「Aに由来する構造単位」を意味する。

[0014] 本実施形態の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムは被着体の表面に好適に貼り付けることができる。接着剤で熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムを被着体に貼り付けることで積層体が得られる。係る熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムを単にフィルムという場合がある。

[0015] [熱可塑性樹脂組成物]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物を100質量%として、70～95質量%の熱可塑性樹脂を含有する。

[0016] 熱可塑性樹脂組成物はさらに、図1に示す多層粒子構造を有する多層構造重合体（C）を含有する。多層粒子構造は内層11及び外層12を有する。これらの層については後述する。

[0017] 係る多層構造重合体（C）は熱可塑性樹脂中に混合されている。熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂組成物を100質量%として、係る多層構造重合体（C）を5～30質量%、好ましくは10～25質量%、より好ましくは15～20質量%含有する。

[0018] 5質量%以上の多層構造重合体（C）は、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性及

び接着性を高めることができる。このため、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムの取り扱いが容易である。30質量%以下の多層構造重合体(C)は、成形体及びフィルムの表面硬度を高めることができ、また成形体及びフィルムが加熱されたときの寸法変化を抑制できる。

[0019] [多層構造重合体(C)の大きさ]

本発明の熱可塑性樹脂組成物をアセトンに溶解させてレーザー回折・散乱法により測定した多層構造重合体(C)のメジアン径 D_a は200nm以上500nm未満である。多層構造重合体(C)のメジアン径 D_a は210、220、230、240、250、260、270、280、290、295、300、305、310、315、320、325、330、335、340、345、350、355、360、365、370、375、380、385、390、395、400、405、410、415、420、425、430、435、440、445、450、455、460、470、480及び490nmのいずれかとしてもよい。ここでメジアン径 D_a とは、多層構造重合体(C)の多層粒子構造の外径の平均値であり、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。多層構造重合体(C)のメジアン径 D_a に係る範囲とすることで、熱可塑性樹脂組成物は優れた靱性を備える。このため熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムは優れた靱性を備え、加熱寸法変化が小さく、耐熱性に優れる。係る熱可塑性樹脂組成物はまた、活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透性が優れる。このため、係る熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムを、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して偏光子等の被着体に接着した場合に、易接着層等を付与せずとも、被着体との間に高い接着力が得られる。

[0020] [熱可塑性樹脂の選択]

熱可塑性樹脂は特に制限されない。熱可塑性樹脂として例えばノルボルネン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。また、これらのうち2種以

上をブレンドした樹脂でもよい。

[0021] 熱可塑性樹脂を、(メタ)アクリル系樹脂、中でもメタクリル酸エステルを主成分とするメタクリル系樹脂とすることで、光学特性、特に透明性に優れたフィルムを得られる。メタクリル系樹脂は環構造を含んでいてもよい。なお、本明細書において、熱可塑性樹脂の成分として選択されるメタクリル系樹脂を、メタクリル系重合体(A)と表す場合がある。熱可塑性樹脂はメタクリル系重合体(A)以外の他の成分を含んでいてもよい。

[0022] [メタクリル系重合体(A)の組成]

メタクリル系重合体(A)は、メタクリル酸メチル単位を97質量%超含有することが好ましい。これにより、フィルムの耐熱性及び表面硬度をより高めることができる。メタクリル系重合体(A)はさらに3質量%未満のアクリル酸アルキルエステル単位を含有してもよい。メタクリル系重合体(A)はアクリル酸アルキルエステル単位を含有しなくてもよい。メタクリル系重合体(A)のより好ましい組成において、メタクリル酸メチル単位が98質量%以上、且つアクリル酸エステル単位が2質量%以下である。さらに好ましい組成において、メタクリル酸メチル単位が99質量%以上、且つアクリル酸エステル単位が0~1質量%である。よりさらに好ましい組成において、メタクリル酸メチル単位が100質量%である。

[0023] アクリル酸アルキルエステル単位としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。アクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルの少なくともいずれかを含むメタクリル系重合体(A)を含むフィルムは、これらの代わりに他のアクリル酸アルキルエステル単位を含むメタクリル系重合体(A)からなるフィルムよりも、耐熱性及び成形性が高く好ましい。

[0024] また、メタクリル系重合体(A)は、三連子表示のシンジオタクティシテイ(rr)が好ましくは45~65%であり、より好ましくは50~65%である。係るシンジオタクティシテイが45%以上であることで、熱可塑性樹脂のガラス転移温度を高くすることができる。また、フィルムの耐薬品性

をより優れたものとすることができる。

[0025] ここで、上記シンジオタクティシティ ($r r$) とは、三連子が有する2つの二連子が、ともにラセモ ($r r$ と表記する) である割合を百分率で表したものである。三連子とは連続する3つの構造単位の連鎖 ($t r i a d$) である。二連子とは連続する2つの構造単位の連鎖 ($d i a d$) である。なお、メタクリル系重合体 (A) のポリマー分子中の構造単位の連鎖 (二連子、 $d i a d$) において、構造単位の立体配置が、構造単位間で同じものをメソ ($m e s o$ 、 m) と称し、構造単位間で異なるものをラセモ ($r a c e m o$ 、 r) と称する。

[0026] 上記シンジオタクティシティ ($r r$) (%) を算出するには、まず重水素化クロロホルム中、30℃でポリマー分子の¹H-NMRスペクトルを測定する。次に、そのスペクトルから、テトラメチルシラン (TMS) を0 ppmとした際の、0.6~0.95 ppmの領域の面積 (X) と0.6~1.35 ppmの領域の面積 (Y) とを算出する。シンジオタクティシティ ($r r$) (%) は、式: $(X/Y) \times 100$ で表される。

[0027] [メタクリル系重合体 (A) の数平均分子量]

メタクリル系重合体 (A) の数平均分子量 ($M_n A$) は、好ましくは25,000~75,000、より好ましくは30,000~70,000、さらに好ましくは35,000~60,000である。メタクリル系重合体 (A) の数平均分子量 ($M_n A$) は50,000以上であることが特に好ましい。

[0028] 数平均分子量 ($M_n A$) を25,000以上とすることで、フィルムの引裂き強度が向上する。さらに積層体の製造における加工性、すなわちリワーク性が向上する。このため、積層体製造における歩留まりが向上する。数平均分子量 ($M_n A$) を75,000以下とすることでメタクリル系重合体 (A) を含有する熱可塑性樹脂組成物の流動性が向上する。このため、熱可塑性樹脂組成物を成形して成形体やフィルムを製造する際の加工性が向上する。

[0029] メタクリル系重合体 (A) の数平均分子量 ($M_n A$) は、標準ポリスチレンの分子量を基準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により求めることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0030] [メタクリル系重合体 (A) の製造]

メタクリル系重合体 (A) は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等により製造できる。この中で塊状重合法及び溶液重合法のいずれかが好ましい。この中で塊状重合法が好ましい。塊状重合法は連続塊状重合法が好ましい。

[0031] 熱可塑性樹脂には、メタクリル系重合体 (A) の成分の他に、アクリル系共重合体 (B) が添加される場合がある。係るアクリル系共重合体 (B) の重合反応については別途説明する。

[0032] 重合反応は重合反応原料に、重合開始剤を添加することによって開始することができる。重合反応原料とは上記メタクリル酸メチル単位及びその他の構造単位を構成する単量体である。また、連鎖移動剤を重合反応原料に添加することによって、得られるメタクリル系重合体 (A) の分子量を調節できる。

[0033] 重合反応原料中の溶存酸素量は、好ましくは 10 ppm 以下、より好ましくは 5 ppm 以下、さらに好ましくは 4 ppm 以下、最も好ましくは 3 ppm 以下である。溶存酸素量がこのような範囲にある重合反応原料を用いると、重合反応がスムーズに進行する。このため、フィルム中にシルバーがかった色味や、他の呈色が生じにくい。

[0034] 重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。重合開始剤として、例えば tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-

ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。これらのうち、*tert*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(*tert*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

[0035] 重合開始剤は所定の1時間半減期温度を有することが好ましい。係る温度は60~140℃が好ましく、80~120℃がより好ましい。また、塊状重合に用いられる重合開始剤は所定の水素引抜き能を有することが好ましい。係る水素引抜き能は20%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。これら重合開始剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、重合開始剤の添加量や添加方法等は、目的に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものでない。例えば、塊状重合において、重合開始剤の量は、重合反応原料100質量部に対して、好ましくは0.0001~0.02質量部、より好ましくは0.001~0.01質量部、さらに好ましくは0.005~0.007質量部である。

[0036] 連鎖移動剤としては、例えば*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のアルキ

ルメルカプタン類等が挙げられる。これらのうち n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン等の単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。連鎖移動剤の使用量は、重合反応原料100質量部に対して、好ましくは0.1~1質量部、より好ましくは0.15~0.8質量部、さらに好ましくは0.2~0.6質量部、特に好ましくは0.2~0.5質量部である。また、連鎖移動剤の使用量は、重合開始剤100質量部に対して、好ましくは2,500~7,000質量部、より好ましくは3,500~4,500質量部、さらに好ましくは3,800~4,300質量部である。

[0037] [アクリル系共重合体 (B)]

熱可塑性樹脂にアクリル系共重合体 (B) を配合することで、熱可塑性樹脂中で、多層構造重合体 (C) の分散性を向上させることができ、また活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透性を高めることができる。またアクリル系重合体 (B) は、乳化重合で製造することで、アクリル系重合体 (B) を含有するエマルジョンを得られる。このため、多層構造重合体 (C) を熱可塑性樹脂に配合する際は、予めアクリル系重合体 (B) のエマルジョンと、多層構造重合体 (C) を含有するエマルジョンとを混合することが好ましい。この場合、アクリル系重合体 (B) と多層構造重合体 (C) との混合物を凝集させ、係る凝集物を熱可塑性樹脂に配合することで、熱可塑性樹脂中で、多層構造重合体 (C) の分散性を向上させ、また活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透性を高めることができる。

[0038] [アクリル系共重合体 (B) の組成]

アクリル系共重合体 (B) は、例えばメタクリル酸メチル単位及びアクリル酸エステル単位からなる。ここで、アクリル系共重合体 (B) 中、メタクリル酸メチル単位は80~97質量%であることが好ましい。またアクリル酸エステル単位は3~20質量%であることが好ましい。アクリル系共重合体 (B) のより好ましい組成は、メタクリル酸メチル85~93質量%、かつアクリル酸エステル7~15質量%である。メタクリル酸メチルの組成比

は 86、87、88、89、90、91 及び 92 質量%のいずれかとする
ことができる。アクリル酸エステル組成比は 8、9、10、11、12、13、
14 及び 15 質量%のいずれかとするすることができる。

[0039] [アクリル系共重合体 (B) の数平均分子量]

アクリル系共重合体 (B) の数平均分子量 ($M_n B$) の範囲は、好ましく
は 15,000~40,000、より好ましくは 25,000~35,000
である。数平均分子量 ($M_n B$) は、 2.6×10^4 、 2.7×10^4 、 2.8×10^4 、 2.9×10^4 、 3.0×10^4 、 3.1×10^4 、 3.2×10^4 、 3.3×10^4 及び 3.4×10^4 のいずれかとする
ことができる。

[0040] 数平均分子量 ($M_n B$) を 15,000 以上とすることで熱可塑性樹脂組
成物の耐熱性をさらに向上させることができる。数平均分子量 ($M_n B$) を
40,000 以下とすることで活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透速度を
さらに高めることができる。このため熱可塑性樹脂組成物を含む成形体又は
フィルムと被着体との間の接着強度を向上させることができる。アクリル系
共重合体 (B) の数平均分子量 ($M_n B$) は、標準ポリスチレンの分子量を
基準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により求め
ることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めること
ができる。

[0041] [アクリル系共重合体 (B) のガラス転移温度]

アクリル系共重合体 (B) のガラス転移温度 (T_g [°C]) の範囲は好ま
しくは 90~115°C、より好ましくは 95~110°C である。ガラス転移
温度 (T_g [°C]) は 96、97、98、99、100、101、102、
103、104、105、106、107、108 及び 109°C のいずれか
とすることができる。

[0042] ガラス転移温度 (T_g [°C]) が 90°C 以上であることで、熱可塑性樹脂
組成物の耐熱性が向上する。ガラス転移温度 (T_g [°C]) が 115°C 以下
であることで、活性エネルギー線硬化型接着剤の熱可塑性樹脂組成物への浸
透性が高まる。このため接着強度が向上する。当該ガラス転移温度は、J I

S-K7121に準拠して求めることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0043] [M_nB及びT_gの関係]

アクリル系共重合体(B)の数平均分子量(M_nB)及びガラス転移温度(T_g [°C])は下記式を満たすことが好ましい。

[0044] $365 \leq (M_n B / 1000) + 3.5 \times T_g \leq 420$

[0045] 上記の関係式を満たすアクリル系共重合体(B)は、熱可塑性樹脂組成物の物性と活性エネルギー線硬化型接着剤による接着性を高い水準で調和させることができる。上記関係式はガラス転移温度(T_g [°C])が高めるときは、数平均分子量(M_nB)を小さめにすべきことを示している。また上記関係式は、ガラス転移温度(T_g [°C])が低めるときは、数平均分子量(M_nB)を大きめにすべきことを示している。

[0046] (M_nB / 1000) + 3.5 × T_gの値を365以上とすることで、活性エネルギー線硬化型接着剤の熱可塑性樹脂組成物に対する浸透性の低下を抑制しつつ、熱可塑性樹脂組成物の耐熱性を高めることができる。(M_nB / 1000) + 3.5 × T_gの値は380以上であることがより好ましく、400以上であることが更に好ましい。また(M_nB / 1000) + 3.5 × T_gの値を420以下とすることで、熱可塑性樹脂組成物の耐熱性の低下を抑制しつつ、活性エネルギー線硬化型接着剤の熱可塑性樹脂組成物に対する浸透速度を高めることができる。

[0047] [アクリル系共重合体(B)の配合比率]

熱可塑性樹脂組成物中のアクリル系共重合体(B)の配合比率は、熱可塑性樹脂組成物を100質量%として好ましくは5~15質量%、より好ましくは8~13質量%である。配合比率が5質量%以上であることで、活性エネルギー線硬化型接着剤による接着の強度が向上する。配合比率が15質量%以下であることで熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が向上する。

[0048] [アクリル系共重合体(B)のアクリル酸エステル単位]

アクリル系共重合体(B)のアクリル酸エステル単位は、例えば単官能性

のアクリル酸エステルである。係るアクリル酸エステルとしては、例えばアルキル、シクロアルキル、フェニル及びこれらの誘導体のエステルが挙げられる。アクリル系共重合体（B）は、アクリル酸エステル単位として、これらを2種以上含んでも良い。係るアクリル酸エステルの単量体の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i s o-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i s o-ブチル、アクリル酸t e r t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ラウリル、アクリル酸ヒドロキシエチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボロニル、アクリル酸テトラヒドロフラン、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。

[0049] アクリル酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル及びアクリル酸ベンジルの少なくともいずれかとするのが好ましい。この時、活性エネルギー線硬化型接着剤のフィルムに対する浸透速度、フィルムの耐熱性、及び積層体の製造時のフィルムの取り扱いのしやすさ等の調和を高い水準で保つことができる。また活性エネルギー線硬化型接着剤でフィルムを被着体に接着する前に、フィルムをコロナ処理してもよい。この場合、アクリル酸エステルをアクリル酸シクロヘキシル及びアクリル酸t e r t-ブチルの少なくともいずれかとするので、コロナ処理の効果を十分に得ることができる。

[0050] [アクリル系共重合体（B）の製造]

アクリル系共重合体（B）は、乳化重合により製造されることが好ましい。使用される乳化剤の種類及び量は適宜選択できる。係る選択により、重合反応系の安定性の水準を調節することができる。またアクリル系共重合体（B）のエマルジョン中のアクリル系共重合体（B）の粒子の径を調節することができる。乳化剤の種類としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等がある。これらの乳化剤を単独で又は併用して用いることができる。本実施形態ではアニオン界面活性剤が好ましい。

- [0051] アニオン界面活性剤としては、例えばステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム等のカルボン酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩；モノ-n-ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩；ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレンジデシルエーテル酢酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等が挙げられる。
- [0052] 中でもポリオキシエチレンアルキルエーテル基及びポリオキシエチレンフェニルエーテル基の少なくともいずれかを有するカルボン酸塩又はリン酸塩は、アクリル酸やメタクリル酸のエステル単量体との相溶性が高い。このため、これらの乳化剤は活性エネルギー線硬化型接着剤の、フィルムに対する浸透性を高められる。このような乳化剤の具体的な例としては、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウムが挙げられる。
- [0053] またエマルジョン中のアクリル系共重合体（B）の液滴の数平均粒子径は、多層構造重合体（C）のメジアン径 D_e を基準として、その $1/2 \sim 1/10$ とすることが好ましい。また乳化剤の量を調整することで係る数平均粒子径を得ることが好ましい。係る数平均粒子径を有するアクリル系共重合体（B）を用いることで、多層構造重合体（C）の分散性を高めることができる。
- [0054] 乳化重合によりアクリル系共重合体（B）を製造した場合、乳化剤に起因する化合物が不純物として残る場合がある。これらの乳化剤に起因する不純物は、熱可塑性樹脂組成物の性能を変化させ、例えば可塑剤として作用することがある。
- [0055] 200°C かつ $50\text{kg}\cdot\text{f}\cdot\text{cm}^2$ の条件下におけるアクリル系共重合体（B）のエマルジョンの溶融粘度（ η_a ）が一定となるまで、アクリル系共重

合体（B）のエマルジョンを洗浄することが好ましい。好ましい溶融粘度（ η_a ）は500～2,000 Pa・sである。なお溶融粘度（ η_a ）は上述のアクリル系共重合体（B）の分子設計によっても調節できる。このため、分子設計に応じて洗浄時に目標とする溶融粘度（ η_a ）を定めてもよい。

[0056] [乳化重合における他の剤の使用等]

乳化重合に使用される重合開始剤は特に限定されない。重合開始剤として、例えば過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；過酸化水素－第一鉄塩系、過硫酸カリウム－酸性亜硫酸ナトリウム系及び過硫酸アンモニウム－酸性亜硫酸ナトリウム系等の水溶性レドックス系開始剤；並びにクメンヒドロパーオキシド－ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート系、及びtert-ブチルヒドロパーオキシド－ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート系等の水溶性及び油溶性を併せ持つレドックス系の開始剤が用いられる。

[0057] また、乳化重合に連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のアルキルメルカプタン類等が挙げられる。これらのうちn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等の単官能アルキルメルカプタンが好ましい。

[0058] 乳化重合において、単量体、乳化剤、開始剤、連鎖移動剤等の添加は、公知の方法を任意に選択して実施してもよい。係る方法として、例えば一括添加法、分割添加法、連続添加法等が挙げられる。

[0059] [多層構造重合体（C）]

図1に示す多層粒子構造を有する多層構造重合体（C）を以下に説明する

。係る多層構造重合体（C）は好ましくはグラフト共重合体である。

[0060] 多層構造重合体（C）の有する多層粒子構造の一例を図1に示す。多層粒子構造を構成する多層構造重合体（C）は架橋ゴム重合体成分（1）及び重合体成分（11）を有することが好ましい。重合体成分（11）は架橋ゴム重合体成分（1）にグラフト結合していることが好ましい。

[0061] 図1に示す多層粒子構造は内層11及び外層12を有する。図1に示すように内層11は架橋ゴム重合体成分（1）で形成されていることが好ましい。内層11は単層であってもよいし、組成の異なる複数の層を含んでも良い。また内層11は最内層であってもよいし、さらにその内側に組成の異なる層を有していてもよい。外層12は内層11を覆っていることが好ましい。外層12は最外層であってもよいし、さらにその外側に組成の異なる層を有していてもよい。外層12は重合体成分（11）で形成されていることが好ましい。

[0062] 図1に示すように架橋ゴム重合体成分（1）を、重合体成分（11）が覆っていることが好ましい。この時、架橋ゴム重合体成分（1）及び重合体成分（11）との間のグラフト結合が保たれている。

[0063] 図1は多層構造重合体（C）を模式的に表しているに過ぎない。したがって内層11に含まれる架橋ゴム重合体成分（1）の数及び外層12に含まれる重合体成分（11）の数は限定されない。

[0064] [架橋ゴム重合体成分（1）の組成]

図1に示す架橋ゴム重合体成分（1）は、アクリル酸アルキルエステル単位を主成分とし、アクリル酸アルキルエステル単位50重量%以上とアクリル酸アルキルエステル以外の単位50重量%以下を有していてもよい。架橋ゴム重合体成分（1）は、アクリル酸アルキルエステル単位を好ましくは60～99質量%、より好ましくは70～90質量%含有する。

[0065] 架橋ゴム重合体成分（1）を合成するためのアクリル酸アルキルエステルとしてはそのアルキル基の炭素数が1～8のものが用いられる。係るアクリル酸アルキルエステルとして、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル

、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *i s o* -プロピル、アクリル酸 *n* -ブチル、アクリル酸 *s e c* -ブチル、アクリル酸 *i s o* -ブチル、アクリル酸 *t e r t* -ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチルなどが挙げられる。

[0066] また、アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、多官能単量体が挙げられる。多官能単量体としては、例えばメタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルのようなメタクリル酸アルキル；スチレンやアルキルスチレンのようなスチレン系単量体；アクリロニトリルやメタクリロニトリルのような不飽和ニトリル等の単官能単量体；(メタ)アクリル酸アリルや(メタ)アクリル酸メタリルのような不飽和カルボン酸のアルケニルエステル；マレイン酸ジアリルのような二塩基酸のジアルケニルエステル；アルキレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなグリコール類の不飽和カルボン酸ジエステル；等が挙げられる。

[0067] [他の重合体成分の層]

図2に示す多層粒子構造15は、内層11のさらに内側に他の重合体成分からなる層16を備える。他の重合体成分は主成分としてメタクリル酸アルキルエステル単位を有していてもよい。他の重合体成分は、架橋ゴム重合体成分(1)と共有結合性の結合をしていてもよい。

[0068] なお他の重合体成分の代わりに、他の架橋ゴム重合体成分(1)を用いてもよい。例えば層16を第1層とし、内層12を第2層としてもよい。このとき架橋ゴム重合体成分(1)を2種類合成し、第1層及び第2層のそれぞれに用いてもよい。これらの架橋ゴム重合体成分(1)は互いに共有結合性の結合をしていてもよい。

[0069] [重合体成分(11)の組成]

図1に示す重合体成分(11)はその組成中に、メタクリル酸メチル単位80~97質量%及びアクリル酸エステル単位3~20質量%を含有することが好ましい。重合体成分(11)は、メタクリル酸メチル単位90~97質量%及びアクリル酸エステル単位3~10質量%を含有することがより好

ましい。

[0070] アクリル酸エステル単位において、エステル基は、例えばアルキル、シクロアルキル、フェノール及びこれらの誘導体のエステル基である。重合体成分(11)はこれらのアクリル酸エステル単位を2種以上含んでも良い。

[0071] 具体的なアクリル酸エステル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i s o-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i s o-ブチル、アクリル酸t e r t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ラウリル、アクリル酸ヒドロキシエチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニルなどが挙げられる。

[0072] アクリル酸エステル単量体は以下の通り分類される。下記(1)~(3)の分類群を適宜組み合わせることで、好適な重合体成分(11)が得られる。

[0073] (1) アクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルを含む分類群は、熱可塑性樹脂組成物に耐熱性を付与する。また熱可塑性樹脂組成物の取扱い性を高めることができる。このため熱可塑性樹脂組成物の物性のバランスを高い水準で保つことができる。

[0074] (2) アクリル酸ベンジル及びアクリル酸テトラヒドロフルフリルを含む分類群は、熱可塑性樹脂組成物と活性エネルギー線硬化型接着剤との親和性を向上させることができる。

[0075] (3) アクリル酸シクロヘキシル及びアクリル酸t e r t-ブチルを含む分類群は、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルム表面に対するコロナ処理に好都合である。コロナ処理された成形体及びフィルム表面上には、係る分類群に含まれるアクリル酸エステル構造に起因して活性基が生じやすく、該フィルム表面によって接着性が高められる。なおコロナ処理は、成形体表面及びフィルム表面に活性エネルギー線硬化型接着剤を塗布する前に行うことができる。

[0076] [重合体成分 (11) 間のグラフト率制御]

グラフト率は、架橋ゴム重合体成分 (1) が含有するグラフト結合性単量体の量に大きく影響を受ける。しかしながら、グラフト率を上げるため、係るグラフト結合性単量体の添加量を増加させると、架橋ゴム重合体成分 (1) が固くなり、成形体及びフィルムの靱性や耐衝撃性が低下する傾向となる。係る問題を解決し、架橋ゴム重合体成分 (1) と重合体成分 (11) のグラフト結合を補うため、重合体成分 (11) を合成するための単量体混合物に、グラフト結合性多官能単量体もしくは多官能性単量体を配合してもよい。このとき、重合体成分 (11) と他の重合体成分 (11) との間のグラフト結合を抑制する観点から、グラフト結合性単量体の官能基の反応性は等しいものが好ましい。

[0077] グラフト結合性単量体としては、(メタ)アクリル酸アリルや(メタ)アクリル酸メタクリルのような不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、マレイン酸ジアリルのような二塩基酸のジアルケニルエステルが好ましい。

[0078] [重合体成分 (11) の式量の数平均 (Fn)]

重合体成分 (11) の式量の数平均 (Fn) は、62,000以下とすることができる。係る式量の数平均 (Fn) は、好ましくは15,000~62,000、より好ましくは15,000~60,000、更に好ましくは20,000~55,000、より更に好ましくは、30,000~50,000である。係る式量の数平均は、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58及び59のいずれかと、 10^3 との積とすることができる。

[0079] 式量の数平均 (Fn) が15,000以上であることで、重合体成分 (11) の運動性を適度に低下させると考えられる。結果として熱可塑性樹脂フィルムの耐熱性が向上する。式量の数平均 (Fn) が62,000以下、より好ましくは60,000以下であることで、熱可塑性樹脂組成物に対する活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透速度が向上すると考えられる。このた

め、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムと被着体との間の接着強度が高まる。

[0080] 重合体成分(11)の式量の数平均(F_n)は、 n -オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の直鎖チオール、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤の配合量によって調整することができる。係る配合量は重合体成分(11)を合成するための単量体混合物に対する配合量である。

[0081] 重合体成分(11)の式量の数平均(F_n)を、多層構造重合体(C)から直接に測定することは困難である。係る式量の数平均(F_n)は、重合体成分(11)の組成と同じ組成を有する重合体標品の数平均分子量から推定することができる。係る重合体標品は架橋ゴム重合体成分(1)及び他の重合体成分を有しない。重合体標品は、架橋ゴム重合体成分(1)を除外した反応系において、重合体成分(11)を合成するための単量体混合物だけを仕込むことで合成する。上記重合体成分(11)の組成と同じ組成を有する重合体標品の数平均分子量は、標準ポリスチレンの分子量を基準として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求めることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0082] [グラフト結合される単量体の割合の制御]

重合体成分(11)の合成において、重合体成分(11)を合成するための単量体のうち、架橋ゴム重合体成分(1)に対するグラフト重合に供される単量体の割合を制御する。係る割合は、重合体成分(11)の単量体仕込み量を100質量%として、好ましくは85~100質量%、より好ましくは90~100質量%、更に好ましくは95~100質量%である。言い換えれば架橋ゴム重合体成分(1)に対するグラフト重合に供されない、重合体成分(11)の単量体の割合は少ないほどよい。

[0083] [多層構造重合体(C)のグラフト率の定義]

本明細書において多層構造重合体(C)のグラフト率は、架橋ゴム重合体成分(1)及び重合体成分(11)の間のグラフト率であり、架橋ゴム重合体成分(1)にグラフト結合された重合体成分(11)の比率として定義す

る。係るグラフト率（質量％）は次の通り測定することができる。

[0084] まず多層構造重合体（C）をアセトンに浸漬する。次に遠心分離機にてアセトン可溶成分と、アセトン不溶成分とを分離する。これらの成分からアセトン可溶成分を除去する。得られたアセトン不溶成分を乾燥させ、その質量を測定する。グラフト率は下記式に基づき算出する。

[0085]
$$(\text{グラフト率}) = \{ [(\text{アセトン不溶成分の質量}) - (\text{架橋ゴム重合体成分 (I) の質量})] / (\text{架橋ゴム重合体成分 (I) の質量}) \} \times 100$$

[0086] ここで、架橋ゴム重合体成分（I）の質量は、重合における架橋ゴム重合体成分（I）の単量体の質量の合計である。

[0087] [多層構造重合体（C）のグラフト率の範囲]

多層構造重合体（C）のグラフト率は、好ましくは11～33質量％であり、更に好ましくは15～30質量％である。グラフト率は、16、15、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28及び29質量％のいずれかとすることができる。

[0088] 係るグラフト率を11質量％以上とすることで、活性エネルギー線硬化型接着剤成分の浸透速度を一定の水準以上に保ちつつ、熱可塑性樹脂フィルムの耐熱性を向上させることができる。係るグラフト率を33質量％以下とすることで、活性エネルギー線硬化型接着剤成分の浸透速度が大きくなると考えられる。その結果としてフィルムと被着体との間の接着強度を高くすることができる。

[0089] [グラフト結合性単量体によるグラフト率の制御]

多層構造重合体（C）の合成時に、架橋ゴム重合体成分（I）と重合体成分（II）との間のグラフト結合を制御することができる。このためグラフト結合性単量体の配合率によって多層構造重合体（C）のグラフト率を制御できる。架橋ゴム重合体成分（I）の単量体混合物に対してグラフト結合性単量体を余分に加えておくことで、重合体成分（II）をグラフト結合させることができる。また重合体成分（II）の単量体混合物にグラフト結合性単量体を配合してもよい。

[0090] [重合体成分(11)の比率によるグラフト率の制御]

本明細書において重合体成分(11)の比率は、多層構造重合体(C)に占める重合体成分(11)の割合(質量%)を表す。一つの態様において、重合体成分(11)の比率は、好ましくは10~25質量%、より好ましくは20~25質量%である。重合体成分(11)の比率を上記の範囲内とすることで、全ての重合体成分(11)の単量体が架橋ゴム重合体成分(1)に対するグラフト重合に供されている場合でも、多層構造重合体(C)のグラフト率を上記範囲に留めることができる。当該重合体成分(11)の比率は、架橋ゴム重合体成分(1)及び重合体成分(11)それぞれの単量体の質量比から求めることができ、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0091] また、重合体成分(11)の比率を上記の範囲内とすることで、活性エネルギー線硬化型接着剤による多層構造重合体(C)の膨潤をより精度よく制御することができる。係る膨潤は活性エネルギー線硬化型接着剤が熱可塑性樹脂組成物中の多層構造重合体(C)に浸透することで生じる。また重合体成分(11)の比率を上記の範囲内とすることで、グラフト結合性単量体の重合体成分(11)への配合量の自由度を増やすことができる。言い換えれば係る配合量の範囲をより広いものとすることができる。

[0092] 他の態様において、重合体成分(11)の比率は、上記グラフト率が得られる限り、特に限定されない。重合体成分(11)の比率を好ましくは10~25質量%、より好ましくは15~20質量%とすることでグラフト率を上記の範囲内のものとするのが容易になる。

[0093] 重合体成分(11)の比率を上記の範囲内とすることで、重合体成分(11)を形成する単量体混合物が全て架橋ゴム重合体成分(1)にグラフト重合された場合でも、多層構造重合体(C)のグラフト率を上記の範囲内とすることができる。また活性エネルギー線硬化型接着剤による多層構造重合体(C)の膨潤をより精度よく制御できる。

[0094] 多層構造重合体(C)と活性エネルギー線硬化型接着剤との親和性は、係

る接着剤による接着の強度に影響を与えられ。係る親和性が高いほど熱可塑性樹脂組成物を含む成形体又はフィルムと積層体との間の接着力が高くなると考えられる。

[0095] [多層構造重合体 (C) の膨潤の範囲]

熱可塑性樹脂組成物が多層構造重合体 (C) を含有することで、該熱可塑性樹脂組成物を含む成形体又はフィルムに塗布された活性エネルギー線硬化型接着剤、特にその中の活性エネルギー線硬化性化合物が、成形体中又はフィルム中、特に接着面近傍に存在する多層構造重合体 (C) に浸透しやすくなる。これに活性エネルギー線を照射して硬化させることでアンカー効果が生じ、接着性が向上すると考えられる。また、係る接着剤又はその単量体は多層構造重合体 (C) を膨潤させる。

[0096] 図3に示す積層体の一例は活性エネルギー線硬化型接着剤21、被着体22及びフィルム23を有する。フィルム23は活性エネルギー線硬化型接着剤21を介して被着体22上に接着されている。フィルム23は、フィルム内に浸透した接着剤21が固化した後のフィルムを示す。図は模式的なものであり、接着剤21が粒子状又は紐状となって存在していることに限定するものではない。

[0097] 図3に示す接着剤21は、フィルム中でも特にフィルムの接着面近傍に存在する多層構造重合体 (C) に浸透する。このとき、多層構造重合体 (C) は膨潤することがある。図3に示す多層構造重合体 (C) の膨潤を適度に抑制することで、被着体22及びフィルム23を有する積層体の透明性を良好に保つことができる。係る膨潤の範囲は多層構造重合体 (C) の膨潤の度合いによって制御することができる。上述の通り、膨潤の度合いと、グラフト率とは、重合体成分 (11) の比率という要素を通じて、互いに相関する。したがって、グラフト率を好適に保ちつつ膨潤の度合いを制御する上で、以下の指標を用いることが好ましい。

[0098] [メジアン径 D_a]

多層構造重合体 (C) の膨潤の指標を得るために、多層構造重合体 (C)

を25℃においてアセトンで膨潤させる。具体的には、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体又はフィルムを25℃のアセトン中で溶解する。これにより多層構造重合体(C)のアセトン分散液が得られる。係るアセトン分散液に対してレーザー回折・散乱法による分析を行う。これにより多層構造重合体(C)のメジアン径 D_a が得られる。係るメジアン径 D_a は、アセトンで膨潤した多層構造重合体(C)の外径の平均値を表す。

[0099] 上記メジアン径 D_a は、好ましくは250nm以上かつ450nm以下、更に好ましくは300nm以上かつ400nm以下、より更に好ましくは350nm以上かつ400nm以下である。

[0100] メジアン径 D_a の値と、図3に示す多層構造重合体(C)の外径とは相関すると考えられる。したがってメジアン径 D_a を200nm以上とすることで、フィルム23および成形体の靱性を良好に維持でき、また多層構造重合体(C)に対する活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透性を十分に高められると考えられる。また、メジアン径 D_a を500nm未満とすることで、活性エネルギー線硬化型接着剤を用いてフィルム又は成形体を被着体に接着した場合でも、フィルム23又は成形体の透明性を良好に維持できると考えられる。

[0101] [多層構造重合体(C)の製造]

図1を用いて、多層構造重合体(C)の製造の態様を説明する。多層構造重合体(C)は、乳化重合法により合成することが好ましい。まず乳化剤、pH調整剤、重合開始剤、架橋ゴム重合体成分(1)の単量体(混合物)、及び連鎖移動剤を水に混合することで、重合反応を行うことができる。乳化剤はポリオキシエチレン(EO=3)トリデシルエーテル酢酸ナトリウムでもよい。なお、EO=3はエチレンオキシドの平均付加モル数が3であることを表す。pH調整剤は炭酸ナトリウムでもよい。重合開始剤は過硫酸カリウムでもよい。連鎖移動剤はn-オクチルメルカプタンでもよい。これにより架橋ゴム重合体成分(1)を含有するエマルジョンを得ることができる。

[0102] また上記と異なる架橋ゴム重合体成分(1)の単量体(混合物)、重合開

始剤、及び連鎖移動剤をエマルジョンに加えることで、二回目の重合反応を行ってもよい。これにより内側の第1層と外側の第2層を有する内層11を得られる。図示は省略する。

[0103] 次に重合体成分(11)の単量体(混合物)を重合することで、重合体成分(11)を架橋ゴム重合体成分(1)に対してグラフト重合することができる。重合体成分(11)の単量体(混合物)、重合開始剤、及び連鎖移動剤をエマルジョンに加えることで、重合反応を行うことができる。これにより重合体成分(11)を含む外層12を形成することができる。

[0104] 以上により図1に示す多層粒子構造を有する多層構造重合体(C)を含有するエマルジョンが得られる。エマルジョンからの多層構造重合体(C)の精製は、凍結による凝固や、水洗により行うことができる。

[0105] [メジアン径 D_e]

メジアン径 D_e に基づき多層構造重合体(C)の粒子設計を最適化することができる。ここでメジアン径 D_e とは、多層構造重合体(C)の外径の平均値である。係る外径は、上記多層構造重合体(C)を含有するエマルジョン内の多層構造重合体(C)を水で200倍に希釈し、得られる水分散液をレーザー回折・散乱法により分析することで測定された値であり、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。

[0106] 上記水分散液中の多層構造重合体(C)は、接着剤やアセトンにより膨潤していないか、膨潤しているとしてもその度合いが小さいと考えられる。メジアン径 D_a とメジアン径 D_e との違いは多層構造重合体(C)の膨潤の有無である。メジアン径 D_a がメジアン径 D_e に比較して大きいことは、多層粒子構造が膨潤した際にその体積変化が大きいことを表す。

[0107] メジアン径 D_a と、メジアン径 D_e との比 $[D_a/D_e]$ は以下の範囲となることが好ましい。

[0108] $1.1 < [D_a/D_e] \leq 2.0$

[0109] $[D_a/D_e]$ のより好ましい範囲は以下である。

[0110] $1.3 \leq [D_a/D_e] \leq 1.8$

[0111] $[D_a/D_e]$ の更に好ましい範囲は以下である。

[0112] $1.3 \leq [D_a/D_e] \leq 1.5$

[0113] また、 $[D_a/D_e]$ は 1.16、1.17、1.18、1.19、1.20、1.21、1.22、1.23、1.24、1.25、1.26、1.27、1.28、1.29、1.30、1.31、1.32、1.33、1.34、1.35、1.36、1.37、1.38、1.39、1.40、1.41、1.42、1.43、1.44、1.45、1.46、1.47、1.48、1.49、1.50 及び 1.51 のいずれかとすることができる。

[0114] $[D_a/D_e]$ が 1.1 より大きいことで、活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透速度を十分に大きくできる。 $[D_a/D_e]$ が 2.0 以下であることで、多層構造重合体 (C) の膨潤が抑制できる。このため熱可塑性樹脂組成物の白化を抑制できる。メジアン径 D_e の測定は実施例に基づき行うことができる。

[0115] メジアン径 D_e は、好ましくは 100~350 nm、更に好ましくは 200 nm~300 nm である。メジアン径 D_e が 100 nm 以上となることで、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムが十分な靱性を有することができる。メジアン径 D_e が 350 nm 以下となることで、熱可塑性樹脂組成物の透明性を高めることができる。

[0116] [熱可塑性樹脂組成物の製造]

熱可塑性樹脂組成物を製造する方法の一例として、まず多層構造重合体 (C) を得る。次に、多層構造重合体 (C) の存在下で熱可塑性樹脂を合成することで熱可塑性樹脂組成物を製造する。他の一例として、まず多層構造重合体 (C) と熱可塑性樹脂とを得る。その後、両者を混合し、溶融混練等により熱可塑性樹脂組成物を製造する。

[0117] [熱可塑性樹脂組成物への添加剤]

熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、着色剤、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止

剤、加工助剤、滑剤、溶剤等を配合剤として添加してもよい。着色剤は顔料及び染料のいずれかでもよい。

[0118] 紫外線吸収剤は400nm以下の紫外線を吸収する。このため、熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムの耐候性が向上する。紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、アクリロニトリル系紫外線吸収剤等の公知のものが使用可能である。中でも、2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が好適に用いられる。これらの中でも、特に2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)が好ましい。

[0119] 熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムを偏光子の保護フィルムとして用いる場合、紫外線吸収剤の濃度は、フィルムの波長370nm以下の光の透過率を考慮して選択する。係る透過率が、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは2%以下となる範囲から紫外線吸収剤の濃度を選択することができる。熱可塑性樹脂組成物に紫外線吸収剤を含有させる方法は制限されない。係る方法としては、例えば紫外線吸収剤を予め熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂組成物中に配合する方法；熱可塑性樹脂組成物の溶融押出成形時に直接供給する方法等が挙げられる。

[0120] 赤外線吸収剤としては、例えばニトロソ化合物、その金属錯塩、シアニン系化合物、スクワリリウム系化合物、チオールニッケル錯塩系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、トリアリルメタン系化合物、イモニウム系化合物、ジイモニウム系化合物、ナフトキノ系化合物、アントラキノ系化合物、アミノ化合物、アミニウム塩系化合物、カーボン

ブラック、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズ、周期表4 A、5 A又は6 A族に属する金属の酸化物、炭化物、ホウ化物等の化合物等を挙げることができる。これらの赤外線吸収剤としては、赤外線全体を吸収できるものを選択することが好ましい。赤外線全体の波長は約800 nm～1,100 nmの範囲に含まれる。赤外線全体を吸収するために、2種類以上の赤外線吸収剤を併用することも好ましい。フィルムを偏光子の保護フィルムとして用いる場合、赤外線吸収剤の添加量は、フィルムにおける800 nm以上の波長の光線の透過率が10%以下となるように調整してもよい。

[0121] [熱可塑性樹脂組成物の成形]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、Tダイ法、インフレーション法、異形押出法、溶融流延法、カレンダー法、射出成形法等の公知の方法を用いて成形し、成形体やフィルムを成形できる。本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形体として特に好ましい態様であるフィルムを例に、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法について例示する。

[0122] 本発明のフィルムは熱可塑性樹脂組成物をTダイ法で成形して得ることが好ましい。Tダイ法では、熱可塑性樹脂組成物等の溶融混練物をTダイから溶融状態で押し出す。押し出された熱可塑性樹脂組成物の両面に鏡面ロール又は鏡面ベルトの表面を接触させてフィルムを成形することが好ましい。係る方法により良好な表面平滑性及び低ヘーズを有するフィルムが得られる。

[0123] 上記鏡面ロール及び鏡面ベルトは、いずれも金属製であることが好ましい。押し出された溶融混練物の両面を鏡面ロール又は鏡面ベルトで加圧しながら、押し出された溶融混練物を挟むことが好ましい。係る挟み込みの圧力は、高いほうが好ましい。係る圧力を線圧で表すと、好ましくは10 N/mm以上であり、より好ましくは30 N/mm以上である。

[0124] Tダイ法では、単軸あるいは二軸押出スクリーンのついたエクストルーダ型溶融押出装置等が使用できる。溶融押出装置における溶融押出温度は好ましくは200～300℃、より好ましくは220～270℃である。係る装置を使用する場合、熱可塑性樹脂組成物の溶融混練を、減圧下で行うことが

好ましい。減圧にはベントを使用する。また窒素気流下で溶融押出しを行うことも好ましい。これらの方法によりフィルムにおける意図しない着色を抑制できる。

[0125] 押し出された溶融混練物の両面中の少なくとも一方の側において、鏡面ロール又は鏡面ベルトの表面の温度を60℃以上とすることが好ましい。さらに、押し出された溶融混練物の両面において、鏡面ロール又は鏡面ベルトの表面の温度を130℃以下とすることが好ましい。これにより、良好な表面平滑性、良好な表面光沢性、及び低ヘーズを有するフィルムが得られる。

[0126] 鏡面ロール又は鏡面ベルトの表面の温度を上記の通り60℃以上とすることで、フィルムの表面平滑性を高めるとともに、ヘーズを低減できる。鏡面ロール又は鏡面ベルトの表面の温度を上記の通り、130℃以下とすることで、鏡面ロール又は鏡面ベルトの溶融混練物への密着を緩和できる。このため鏡面ロール又は鏡面ベルトから、成形されたフィルムを引き剥がす際に、フィルムの表面が荒れることを抑制できる。このため、フィルムの表面平滑性を高めるとともに、ヘーズを低減できる。

尚、上記のごとく成形したフィルムを延伸用フィルムの原反として長手方向及び幅方向に二軸延伸して二軸延伸フィルムとすることも可能である。

[0127] [フィルムの層構成]

フィルムは1、2、3及び4個以上の層を有する単層又は多層フィルムである。フィルムが多層である場合、少なくとも一層が上述の熱可塑性樹脂組成物を含む。他の層の組成は限定されない。他の層において多層構造重合体(C)は含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。

[0128] 図4に示す二層フィルム25の一例は、層26及びこれの上に積層された層27を備える。層26は任意の多層構造重合体を含まない。層27は多層構造重合体(C)を含む。

[0129] フィルムを被着体に貼り付ける場合、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む層が被着体と対向するように、フィルムを被着体に貼り合わせればよい。このように貼り合わせることで、特に、活性エネルギー線硬化型接着剤を使用

した場合に短時間で強固に接着することができる。

[0130] [フィルムの厚さ]

フィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは10～1,000 μm の範囲であり、より好ましくは10～300 μm の範囲であり、さらに好ましくは10～100 μm の範囲であり、よりさらに好ましくは20～80 μm の範囲であり、特に好ましくは40～80 μm の範囲である。フィルムが多層フィルムである場合、多層構造重合体(C)を含む層は、フィルム全体の厚さの20～80%であるのがよい。多層構造重合体(C)を含む層が複数ある場合は、これらの層の厚さを合計した値が、多層フィルム全体の厚さの20～80%であるのがよい。

[0131] [フィルムの耐熱性]

フィルムの加熱寸法変化の範囲は好ましくは-2.0～2.0%、より好ましくは-1.0～1.0%、さらに好ましくは-0.8～0.8%、特に好ましくは-0.6～0.6%である。フィルムの加熱寸法変化は、フィルムを100℃で30分間加熱した際の、加熱前のフィルムの長さを100%として表した、フィルムの長さの不可逆な変化の割合をいう。加熱寸法変化が正の値であれば、フィルムが収縮したことを示す。加熱寸法変化が負の値であれば、フィルムが伸長したことを示す。加熱寸法変化はJIS K 7133 (ISO 11501)に記載の方法より測定でき、具体的には実施例において後述する方法により求めることができる。本明細書において加熱寸法変化が小さいこととは、加熱寸法変化の絶対値が小さいことをいう。加熱寸法変化がこの範囲にあることで、熱可塑性樹脂フィルム及び被着体を含む積層体が加熱されても、積層体に反りが生じにくい。

[0132] [フィルムの透湿度]

偏光子保護に多層フィルムを用いる場合、フィルムの透湿度は10 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以上、200 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以下であることが好ましい。係る透湿度により、各層間の密着性を向上できる。透湿度とは、40℃、相対湿度(RH)92%の環境下で、フィルムを24時間放置した時の透湿度

である。JIS Z0208に記載のカップ法により測定できる。

[0133] [積層体の形成]

本発明の熱可塑性樹脂を含む成形体及びフィルムは、接着剤を介して被着体に接着することで積層体を形成することができる。被着体の一例は偏光子である。積層体の一例は偏光板である。接着剤は活性エネルギー線硬化型接着剤であることが好ましく、紫外線硬化型接着剤であることがより好ましい。活性エネルギー線硬化型接着剤により、乾燥を必要とせず、強固な接着力を得ることができる。

[0134] [活性エネルギー線硬化型接着剤]

活性エネルギー線硬化型接着剤は、溶剤含有量が少ない、又は溶剤を含有しないことが好ましい。溶剤含有量は0～2質量%が好ましい。接着剤中の溶剤含有量はガスクロマトグラフィー等によって測定できる。接着剤中の溶剤含有量は溶剤と他の成分を混合する際の混合比によって調節できる。以下、活性エネルギー線硬化型接着剤を接着剤という場合がある。

[0135] 溶剤としては、例えばn-ヘキサンやシクロヘキサンのような脂肪族炭化水素類；トルエンやキシレンのような芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールのようなアルコール類；アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブのようなセロソルブ類；塩化メチレンやクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

[0136] また、23℃においてB型粘度計により接着剤の粘度を測定した時、50～2,000 mPa・sであることが好ましい。係る粘度の接着剤は塗布性に優れる。接着剤は、特に制限なく、公知のものを使用することができる。

[0137] [接着剤の主成分]

接着剤の主成分は活性エネルギー線硬化性化合物であることが好ましい。接着剤は活性エネルギー線硬化性化合物を50質量%以上含有することがよ

り好ましく、70質量%以上含有することが更に好ましく、90質量%以上含有することがより更に好ましい。係る化合物としては、例えば光ラジカル重合性化合物及び光カチオン重合性化合物が挙げられる。光ラジカル重合性化合物は、活性エネルギー線によりラジカル重合を起こして硬化する。係る化合物の例は、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基等の官能基を有する化合物である。光カチオン重合性化合物は、活性エネルギー線により光カチオン反応を起こして硬化する。係る化合物の例は、エポキシ基、オキセタン基、水酸基、ビニルエーテル基、エプスルフィド基、エチレンイミン基等の官能基を有する化合物である。接着剤はこれらの活性エネルギー線硬化性化合物を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。活性エネルギー線硬化性化合物は、これらの中でも、光カチオン重合性化合物を含むことが好ましい。光カチオン重合性化合物は、コロナ処理等の前処理によって成形体又はフィルムの表面に生じる官能基に結合することができ、成形体又はフィルムと接着剤との密着性を向上させることができる。

[0138] 光ラジカル重合性化合物として、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアリールアクリレート；2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸等のアクリル変性カルボン酸；トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートのようなポリエチレングリコールジアクリレート；ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートのようなポリプロピレングリコールジアクリレート；その他、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド変性ジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテト

ラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのような多官能アクリレート；エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ネオペンチルグリコールのアクリル酸安息香酸混合エステル等その他のアクリレート；これらのメタクリレート体；等が挙げられる。

[0139] 光カチオン重合性化合物として、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂に分類される化合物；脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、異節環状型エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のアルコール型エポキシ樹脂に分類される化合物；臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン化エポキシ樹脂；ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポリエステル樹脂、エポキシ基含有ポリウレタン樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等のエポキシ基を有する化合物；フェノキシメチルオキシタン、3,3-ビス(メトキシメチル)オキシタン、3,3-ビス(フェノキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロピオキシ]メチル}オキシタン、ジ[1-エチル(3-オキシタニル)]メチルエーテル、オキシタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキシタン、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキシタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン等のオキシタニル基を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び/又はオキシタニル基を有する化合物を含むことが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又は3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシタンを含むことがより好ましい。これらの化合物は、コロナ処理等の前

処理によって成形体又はフィルムの表面に生じる官能基に結合することができ、成形体又はフィルムと接着剤との密着性を向上させることができる。

[0140] 光ラジカル重合性化合物であるとともに光カチオン重合性化合物である化合物はラジカル・カチオン両性モノマーともいう。係る両性モノマーとして、例えば(3-エチルオキシタン-3-イル)メチルアクリレート等が挙げられる。これらの活性エネルギー線硬化性化合物は、それぞれ単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

[0141] 接着剤に重合開始剤を配合することで、接着剤の硬化反応効率を高めることができる。重合開始剤は、使用する活性エネルギー線の種類に合わせて選択される。重合開始剤としては、例えばアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、ベンゾイン系、ベンゾインアルキルエーテル系等の光ラジカル重合開始剤；芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等の光カチオン重合開始剤；等が挙げられる。これらの中でも、光カチオン重合開始剤が好ましく、芳香族スルホニウム塩がより好ましい。これらは一種単独で若しくは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0142] アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0143] ベンゾインアルキルエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

[0144] ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリ

ビニルベンゾフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

[0145] 光カチオン重合開始剤は、光カチオン重合性化合物の光カチオン重合を効果的に開始及び進行させることができる。このため、光カチオン重合開始剤は、波長300nm以上の光で活性化されることが好ましい。光カチオン重合開始剤は、イオン性の光酸発生剤（Photo Acid Generator）でもよく、非イオン性の光酸発生剤でもよい。

[0146] イオン性の光酸発生剤は、特に限定されるものではない。係る光酸発生剤として例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類；鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類；テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等の嵩高い対アニオンを有する剤が挙げられる。これらのイオン性の光酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0147] 上記イオン性の光酸発生剤としては、例えば、旭電化工業社製の商品名「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP170」等の「アデカオプトマー」シリーズや、ゼネラルエレクトロニクス社の商品名「UVE-1014」、サートマー社製の商品名「CD-1012」、ローディア社製の商品名「Photoinitiator 2074」等を用いてもよい。

[0148] 非イオン性の光酸発生剤は、特に限定されるものではない。例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドホスホナート等が挙げられる。これらの非イオン性の光酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0149] 重合開始剤の好ましい配合量は、活性エネルギー線硬化性化合物100質量部に対して、重合開始剤0.5~20質量部である。係る配合量は好ましくは1質量部以上、また好ましくは10質量部以下である。活性エネルギー

線硬化性化合物がエポキシ樹脂である場合、係る配合量が0.5質量部以上であることで接着剤を十分に硬化することができる。このため、積層体の機械強度や、フィルムと被着体との間の接着強度を高めることができる。また、重合開始剤がイオン性である場合、係る配合量が20質量部以下であることで、硬化後の接着剤において、イオン性物質の含有量が増加する。このため、接着剤の耐久性の低下が抑制できる。

[0150] [接着剤に対する添加剤]

更に接着剤には、光増感剤、帯電防止剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、有機系微粒子、無機酸化物系微粒子、金属粉末、顔料、染料等が添加されていてもよい。

[0151] 光増感剤は、接着剤の反応性を向上させる。光増感剤は、硬化後の接着剤の機械強度や接着強度を向上させる。光増感剤は特に限定されるものではない。光増感剤として、例えば、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫酸物、レドックス系化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素等が挙げられる。

[0152] 光増感剤の具体例としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェンのようなベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンのようなベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンのようなチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノンのようなアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドンのようなアクリドン誘導体；その他、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物、ハロゲン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらはそれぞれ単独で使用してもよいし、互いに混合して使用してもよい。

[0153] 光増感剤の添加量の範囲は、活性エネルギー線硬化性化合物を100質量部とした場合に、好ましくは0.1~20質量部、さらに好ましくは0.1質量部~5.0質量部である。

[0154] [活性エネルギー線による硬化条件]

活性エネルギー線としては、例えば、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線等が挙げられる。紫外線は特に取り扱いが簡便であり好ましい。紫外線はこれらの電磁波の中でも高エネルギーを得られる電磁波の一つである。紫外線により接着剤を効率に硬化することができる。

[0155] 活性エネルギー線を照射するために用いる光源は特に限定されない。活性エネルギー線の好ましい例として紫外線の場合を挙げると、光源として、例えば低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。

[0156] 活性エネルギー線の照射強度は、特に限定されない。活性エネルギー線中の重合開始剤の活性化に有効な波長領域の光の照射強度を0.1~100mW/cm²とするが好ましい。係る照射強度を0.1mW/cm²以上とすることで、反応時間が長くなることを抑制できる。係る照射強度を100mW/cm²以下とすることで、短時間のうちに光源の輻射熱が接着剤に放射されることを抑制できる。また、短時間のうちに接着剤において重合反応熱が発生することを抑制できる。これにより、硬化後の接着剤が黄変することを抑制できる。また偏光子に代表される被着体の劣化も抑制できる。

[0157] 活性エネルギー線の照射時間は、照射強度に応じて適宜選択できる。本実施形態では積算光量を上述の照射強度と照射時間との積として表す。係る積算光量を10~5,000mJ/cm²とすることが好ましく、50~2,000mJ/cm²とすることがより好ましく、100~1,000mJ/cm²とすることがさらに好ましい。積算光量を係る範囲とすることで、熱可塑性樹脂や接着剤の劣化が少なく、且つ十分な接着力を有する積層体を得られる。

[0158] [偏光板]

本発明のフィルムは偏光子の保護フィルムとして用いることができる。被着体である偏光子の少なくとも一方の面に、フィルムを貼り合わせることで、係る面を保護できる。本明細書では上記フィルムを貼り付けた偏光子を偏光板と呼ぶものとする。フィルムは活性エネルギー線硬化型接着剤を介して偏光子に貼り合わせる。以下の方法は偏光子以外の被着体にも適用できる。

[0159] 偏光板は、偏光子の少なくとも一方の面に上記フィルムが積層されてなる。偏光子の両面に上記フィルムを積層してもよい。偏光子の一方の面に上記フィルムが積層され、他方の面には、他の偏光子の保護フィルムが積層されていてもよい。他方の面には任意の偏光子の保護フィルムが積層されていなくてもよい。

[0160] [偏光子]

偏光子は市販品を用いてもよく、ポリビニルアルコール（PVA）系樹脂で構成されるものが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂はポリ酢酸ビニル系樹脂を鹼化することにより得られる。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルがある。他の例として、酢酸ビニルとそれに共重合可能な他の単量体との共重合体がある。他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、不飽和スルホン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、アンモニウム基を有するアクリルアミド類等が挙げられる。

[0161] 偏光子の厚さの範囲は、好ましくは5～40 μm 、より好ましくは10～35 μm である。

[0162] [接着]

偏光子に接着剤を塗布する方法は限定されない。例えば、ドクターブレード、ワイヤーバー、ダイコーター、カンマコーター、グラビアコーター等、種々の塗布装置を利用できる。フィルムを偏光子に貼り付ける前に、偏光子の表面に、ケン化処理、コロナ処理、プライマー処理、アンカーコーティング処理等の易接着処理を施してもよい。

[0163] [成形体及びフィルムの用途]

本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムは偏光子の保護フィルム以外の用途にも用いられる。係る用途は特に制限されない。例えば、車両外装及び車両内装等の車両加飾部品；壁材、ウィンドウフィルム及び浴室壁材等の建材部品；食器、楽器及び玩具等の日用雑貨；掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング及びエアコンハウジング等の家電加飾部品；キッチンドア表装材等のインテリア部材；船舶部材；各種ディスプレイの表装材、タッチパネルの表装材、パソコンハウジング及び携帯電話ハウジング等の電子通信機器部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、偏光子保護フィルム、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、各種ディスプレイの前面板、拡散板等の光学関係部品；太陽電池又は太陽光発電用パネルの表装材等の太陽光発電機器部品等が挙げられる。

[0164] [偏光板の用途]

偏光板は偏光子に上述のフィルムを接着して得られる。偏光板は、画像表示装置に組み込んで使用することができる。画像表示装置としては、例えば液晶ディスプレイ（LCD）、陰極線管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、タッチパネル、タブレットPC、電子ペーパー、ヘッドアップディスプレイ（HUD）等が挙げられる。

[0165] 上記偏光板は、湿度の高い環境における耐熱性に優れている。係る偏光板は湿度及び温度の高い使用環境で用いられる液晶ディスプレイに好適である。係る液晶ディスプレイは例えば、大型テレビ、カーナビゲーションシステム、スマートフォン、タブレット型やモバイル型等のパーソナルコンピュータ、ウェアブルディスプレイ等に用いることができる。

実施例

[0166] 以下に実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。また、本発明は、

上記実施形態及び下記実施例に述べる、特性値、形態、製法、用途等の技術的特徴を表す事項を、任意に組み合わせて成るすべての態様を包含している。

[0167] 実施例及び比較例における物性値の測定等は以下の方法によって実施した。尚、実施例及び比較例に使用した単量体等の略称は以下の通りである。

[0168] MMA : メタクリル酸メチル
ALMA : メタクリル酸アリル
MA : アクリル酸メチル
BA : アクリル酸 n-ブチル
t-BA : アクリル酸 tert-ブチル
BzA : アクリル酸ベンジル
CHA : アクリル酸シクロヘキシル
THFA : アクリル酸テトラヒドロフルフリル
St : スチレン
n-OM : n-オクチルメルカプタン

[0169] [数平均分子量 (M_n) 及び式量 (F_n)]

メタクリル系重合体 (A) 及びアクリル系共重合体 (B) の重合中及び重合終了後の数平均分子量 (M_n)、並びに重合体成分 (I I) の式量の数平均 (F_n)、すなわち重合体成分 (I I) の組成と同じ組成を有する重合体標品の数平均分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー) を用いて測定した値に基づき、ポリスチレン換算分子量として求めた。測定条件は以下の通りであった。

[0170] 装置 : 東ソー株式会社製 GPC 装置「HLC-8320」

分離カラム : 東ソー株式会社製の「TSK guard column SuperHZ-H」、「TSK gel HZM-M」及び「TSK gel SuperHZ4000」を直列に連結したもの

溶離剤 : テトラヒドロフラン

溶離剤流量 : 0.35 ml / 分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）法

[0171]〔三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）の測定〕

製造例で得られたメタクリル系重合体（A）を試料として¹H-NMR測定を実施した。なお、メタクリル系重合体（A）を含む熱可塑性樹脂に他の樹脂が含まれている場合は、熱可塑性樹脂からメタクリル系重合体（A）を抽出し、抽出されたメタクリル系重合体（A）に対して¹H-NMR測定を実施した。

[0172] テトラメチルシラン（TMS）の示す値を0ppmの基準として、0.6～0.95ppmの領域の面積（X）と、0.6～1.35ppmの領域の面積（Y）とを計測した。式： $(X/Y) \times 100$ に基づき算出した値を三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）（%）とした。測定条件は以下の通りであった。

[0173] 装置：核磁気共鳴装置（Bruker社製；ULTRA SHIELD 400 PLUS）

溶媒：重クロロホルム

測定核種：¹H

測定温度：室温（25℃）

積算回数：64回

[0174]〔ガラス転移温度（ T_g [℃]）の測定〕

ガラス転移温度（ T_g [℃]）はJIS K7121に準拠して測定した。測定に示差走査熱量測定（DSC）装置（島津製作所製；DSC-50）を用いた。DSC曲線の測定に際して、試料を230℃まで一度昇温し、次いで25℃まで冷却し、その後、25℃から230℃までを10℃/分で昇温させる条件を用いた。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から中間点ガラス転移温度を求めた。係る中間点ガラス転移温度をガラス転移温度（ T_g [℃]）とした。

[0175]〔重合体成分（I I）の比率の算出〕

架橋ゴム重合体成分 (I) 及び重合体成分 (II) それぞれの単量体の質量比から、下記の式に基づき重合体成分 (II) の比率 (質量%) を算出した。

[0176] (重合体成分 (II) の比率) (質量%) = { (重合体成分 (II) の質量比) / [(架橋ゴム重合体成分 (I) の質量比) + (重合体成分 (II) の質量比)] } × 100

[0177] [多層構造重合体 (C) のグラフト率の測定]

多層構造重合体 (C) の粉末 2 g を精秤し、これをサンプルの質量 (W) とした。係る粉末をアセトン 118 g に、25℃で24時間浸漬した。その後、粉末及びアセトンを攪拌することで、多層構造重合体 (C) をアセトン中に均一に分散させた。以上により、調合液を作製した。

[0178] その後、4本のステンレス製遠沈管に調合液を各30g分取した。遠沈管はあらかじめ秤量しておいた。高速冷却遠心機 (日立製作所社製; CR22G111) にて、0℃、20,000rpmで、60分間、遠沈管を遠心した。それぞれの遠沈管から上澄み液を、デカンテーションにより除去した。その後、各遠沈管に新たにアセトン30gを入れた。沈殿物及びアセトンを攪拌した。再び遠沈管を遠心した後、上澄み液を除去した。攪拌、遠心分離及び上澄み除去を計4回繰り返した。以上により、アセトン可溶成分を十分に除去した。

[0179] その後、沈殿物を、遠沈管ごと真空乾燥にて乾燥させた。乾燥後に沈殿物を秤量することで、アセトン不溶成分の質量を求めた。下記の式に基づいて多層構造重合体 (C) のグラフト率を算出した。

[0180] (グラフト率) = { [(アセトン不溶成分の質量) - (架橋ゴム重合体成分 (I) の質量)] / (架橋ゴム重合体成分 (I) の質量) } × 100

[0181] ここで、架橋ゴム重合体成分 (I) の質量は、サンプルの質量 (W) 中に含まれる架橋ゴム重合体成分 (I) を合成するために用いた単量体の質量の合計である。

[0182] [メジアン径 D_e の測定]

下記の通り多層構造重合体（C）を乳化重合で作成した。乳化重合後に得られたエマルジョンを水で200倍に希釈した。係る水分散液をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所製；LA-950V2）にて分析した。分析値よりメジアン径 D_e を算出した。この際、多層構造重合体（C）及び水の絶対屈折率をそれぞれ、1.4900及び1.3333とした。

[0183] [メジアン径 D_a の測定]

下記の通り作製した熱可塑性樹脂組成物を含むフィルム0.2gを10gのアセトンに浸漬した。フィルムを25℃で24時間放置することで、多層構造重合体（C）のアセトン分散液を得た。係る分散液をレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所製；LA-950V2）にて分析し、分析値よりメジアン径 D_a を算出した。この際、多層構造重合体（C）及びアセトンの絶対屈折率をそれぞれ、1.4900及び1.3591とした。

[0184] [加熱寸法変化]

熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムから試験片（縦100mm×横100mm）を切り出した。試験片の中心に油性マジックで70mmの長さの直線を記入した。直線は、試験片を切り出す前の元のフィルムを基準として、該直線が元のフィルムの長手方向（machine direction）に対して平行になるようにした。試験片を100℃の温度に保たれた強制温風循環式恒温オープン内で30分間加熱した。その後、記入した直線の長さ L （mm）を測り、下記式により加熱寸法変化を求めた。

[0185] 加熱寸法変化（%） = $(70 - L) / 70 \times 100$

[0186] [活性エネルギー線硬化型接着剤による接着性]

熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムからなる保護フィルムと、偏光フィルムとの間の接着性を以下の通り評価した。25℃において、保護フィルムである熱可塑性樹脂フィルムの片面に活性エネルギー線硬化型接着剤を厚さ2 μ mで塗布した。接着剤の上に偏光フィルムを貼り合わせた。貼り合わせてから10秒後に、紫外線照射により保護フィルムと偏光フィルムとの間に配

置した接着剤を硬化した。また、積算光量は 700 mJ/cm^2 とした。上記積算光量は UV 計測器 (GS YUASA 株式会社製) を用いて検測した。

[0187] 紫外線照射後、温度 23°C 、相対湿度 50% で 24 時間静置して得た積層体からサンプルを無作為に 10 個切り出した。サンプルの大きさは縦 50 mm × 横 25 mm とした。後から重ねたフィルム側の接着剤の層の部分にカッターで切れ込みを入れ、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含むフィルムと偏光フィルムとに分かれるようにサンプルを手で剥離した。実施例及び比較例を、以下の A～C で分類することで、これらの接着性の評価を行った。

[0188] A : 接着力が強く、全てのサンプルでいずれかのフィルムが破損し、全てのサンプルで偏光フィルムと保護フィルムとを分離できなかった。

B : 10 個中、9 個のサンプルでいずれかのフィルムが破損した。すなわち材料破壊があった。1 個のサンプルで両フィルムが破損することなく、接着剤の層を界面として両フィルムを分離できた。すなわち界面剥離が出来た。

C : 材料破壊が起きたサンプルが 8 個以下だった。また 2 個以上のサンプルで界面剥離ができた。全てのサンプルで、両フィルムを分離できた比較例もここに分類されるものとする。

[0189] [積層体における白化の抑制]

上記接着性の評価において作成した 10 個のサンプルと同等のサンプルの外観を観察した。サンプルの白化の抑制の程度を下記の基準 A～C で評価した。

[0190] A : 10 個中すべてのサンプルで白化が見られなかった。

B : 10 個中、1 個のサンプルで白化が見られた。他のサンプルでは白化が見られなかった。

C : 10 個中、2 個以上のサンプルで白化が見られた。

[0191] [製造例 1] メタクリル系重合体 (A)

攪拌機及び採取管が取り付けられたオートクレーブ内の空気を窒素で置換した。オートクレーブ内に、精製されたメタクリル酸メチル 100 質量部、

2, 2' -アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 0. 0074 質量部、及び n-オクチルメルカプタン 0. 20 質量部を入れた。2, 2' -アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) の水素引抜能は 1% であった。同化合物の 1 時間半減期温度は 83°C であった。攪拌機で、これらの化合物を攪拌することで、原料液を得た。係る原料液中に更に窒素を送り込み、原料液中の溶存酸素を除去した。

[0192] 以下において、採取管を通じてオートクレーブに接続された槽型反応器に原料液を供給した。移した原料液の体積は槽型反応器の容量の 2/3 以下となるようにした。原料液の温度を 140°C に維持しながら、まず槽型反応器中で、バッチ方式の重合反応を行い、反応液を得た。反応液における重合転化率が 55 質量% になったところで、オートクレーブから槽型反応器への原料液の追加供給を開始した。このとき原料液の供給流量を調節するとともに、原料液の供給流量と同じ流量で、反応液を槽型反応器から抜き出した。これにより、槽型反応器における液の平均滞留時間が 150 分となるようにした。このようにして槽型反応器内の温度を 140°C に維持しつつ、バッチ方式の重合反応を、連続流通方式の重合反応に切り替えた。切り替え後、定常状態における重合転化率は 52 質量% であった。

[0193] 定常状態になった槽型反応器から抜き出される反応液を、内温 230°C の多管式熱交換器に供給して加温した。多管式熱交換器内の平均滞留時間 2 分間となるように流量を調節した。次いで加温された反応液をフラッシュ蒸発器に導入した。反応液中の、未反応単量体を主成分とする揮発分を除去することで、溶融樹脂を得た。揮発分が除去された溶融樹脂をベント付二軸押出機に供給した。ベント付二軸押出機の内温は 260°C であった。Φは 41 mm であった。ベント付二軸押出機から溶融樹脂をストランド状に吐出した。ストランド状の溶融樹脂を、ペレタイザーでカットすることで、ペレット状のメタクリル系重合体 (A) を得た。数量平均分子量 (M_n) は 58, 000 であった。シンジオタクティシティ (r_r) は 51% であった。ガラス転移温度は 120°C であった。メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有

量は100質量%であった。

[0194] 〔製造例2〕アクリル系共重合体（B）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器を用いた。反応器内を窒素雰囲気にした。係る反応器内に、イオン交換水2,700質量部を投入した。さらに、ポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム（日光ケミカルズ社製；商品名ニッコールECT-3NEXT）1.8質量部及び炭酸ナトリウム2.1質量部を投入した。これらを攪拌しながら混合溶解することで、pH=8の水性媒体を得た。水性媒体の温度を、75℃を目標に昇温させた。

[0195] 上記とは別に、所定の容器に、メタクリル酸メチル92質量%、アクリル酸メチル7質量%、アクリル酸ベンジル1質量%、n-オクチルメルカプタン0.42質量%からなる単量体混合物2,000質量部及びポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム4.5質量部を計量した。これらをビーカー中で混合溶解することで、乳化剤の添加された単量体混合物を調製した。

[0196] 反応器内の水性媒体の温度が75℃になった段階で、反応器中に、過硫酸カリウム1.8質量部を投入した。その後、上記単量体混合物を1.43質量%/分の速度で連続的に供給することで、重合反応を行った。ここで単量体混合物全量を100質量%とする。単量体混合物の全量の供給が終了したのち、水性媒体を攪拌しながら75℃に60分間保持することで、重合反応を完遂させた。重合の完遂後、重合反応物を40℃まで冷却したのち、325メッシュの金網で濾過することで、重合体のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを凍結凝固法により凝固させ、凝固した重合体に対して洗浄、濾過及び乾燥を行ってアクリル系共重合体（B）を得た。係るアクリル系共重合体（B）はガラス転移温度が108℃であり、数平均分子量が38,000であった。

[0197] 製造例3～9において、多層構造重合体（C）の例として、多層構造重合体（C1）～（C7）を合成した。

[0198] 〔製造例3〕多層構造重合体（C1）

（1）攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器を用意した。係る反応容器内に、イオン交換水1,050質量部、ポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.13質量部、及び炭酸ナトリウム0.7質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。次いで内温を80℃にした。反応容器内にさらに過硫酸カリウム0.25質量部を投入した。これらの原料を5分間攪拌した。

[0199] 別途、表1に示す成分（I）の第1層の組成からなる単量体混合物245質量部を調製した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.84質量部を溶解することで、第1層原料を調製した。係る第1層原料を、上記攪拌した原料に対して、60分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、さらに30分間重合反応を行った。以上により第1層の重合体成分を含むエマルジョンを得た。

[0200] （2）次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.32質量部を投入した。エマルジョンを5分間攪拌した。別途、表1に示す成分（I）の第2層の組成からなる単量体混合物315質量部を調製した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.82質量部を溶解することで、第2層原料を調製した。第2層原料を、上記攪拌したエマルジョンに対して、60分間かけて連続的に滴下し、架橋ゴム重合体成分（I）を得た。以上により架橋ゴム重合体成分（I）を含むエマルジョンを得た。

[0201] （3）次に、同反応器内に、過硫酸カリウム0.14質量部を投入した。エマルジョンを5分間攪拌した。別途、表1に示す成分（II）の組成からなる単量体混合物140質量部を用意した。係る単量体混合物には、表1に示すように連鎖移動剤n-オクチルメルカプタンが含まれている。係る単量体混合物を、攪拌したエマルジョンに対して30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、さらに60分間重合反応を行った。以上により架橋ゴム重合体成分（I）にグラフト重合している重合体成分（II）を合成した。

[0202] 以上の操作によって、多層構造重合体（C1）を含むエマルジョンを得た。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体（C1）を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体（C1）の粉体を得た。

[0203] [製造例3付録] 重合体成分（I1）の式量の数平均の推定

別途、上記反応器と同等の反応器を用意した。係る反応器内に、イオン交換水1,050質量部、ポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.35質量部及び炭酸ナトリウム0.7質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。反応器の内温を80℃にした。反応器内に、さらに過硫酸カリウム0.14質量部を投入した。これらの原料を5分間攪拌した。

[0204] 別途、表1に示す成分（I1）の組成からなる単量体混合物140質量部を用意した。係る単量体混合物を上記反応器内に投入することで、単量体混合物を単独で重合させた。以上により重合体成分（I1）と同一の構造単位からなる単独重合体を合成した。また係る単独重合体を含むエマルジョンを得た。エマルジョンを凍結することにより、単独重合体を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで単独重合体を得た。係る単独重合体の数平均分子量を重合体成分（I1）の式量の数平均（Fn）の推定値として表1に表す。製造例4～9において同様である。

[0205] [製造例4] 多層構造重合体（C2）

（1）攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器を用意した。係る反応容器内に、イオン交換水1,050質量部、ポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.53質量部及び炭酸ナトリウム0.7質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。次いで内温を80℃にした。反応容器内にさらに過硫酸カリウム0.25質量部を投入した。これらの原料を5分間攪拌した。

[0206] 別途、表1に示す成分（I）の第1層の組成からなる単量体混合物245質量部を調製した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（

EO = 3) トリデシルエーテル酢酸ナトリウム 0.84 質量部を溶解することで、第 1 層原料を調製した。係る第 1 層原料を、上記攪拌した原料に対して、60 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、さらに 30 分間重合反応を行った。以上により第 1 層の重合体成分を含むエマルジョンを得た。

[0207] (2) 次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.32 質量部を投入した。エマルジョンを 5 分間攪拌した。別途、表 1 に示す成分 (I) の第 2 層の組成からなる単量体混合物 315 質量部を調製した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン (EO = 3) トリデシルエーテル酢酸ナトリウム 0.82 質量部を溶解することで、第 2 層原料を調製した。第 2 層原料を、上記攪拌したエマルジョンに対して、60 分間かけて連続的に滴下し、架橋ゴム重合体成分 (I) を得た。以上により架橋ゴム重合体成分 (I) を含むエマルジョンを得た。

[0208] (3) 次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.14 質量部を投入した。エマルジョンを 5 分間攪拌した。別途、表 1 に示す成分 (II) の組成からなる単量体混合物 140 質量部を用意した。係る単量体混合物には、表 1 に示すように連鎖移動剤 n-オクチルメルカプタンが含まれている。係る単量体混合物を、攪拌したエマルジョンに対して 30 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、さらに 60 分間重合反応を行った。以上により架橋ゴム重合体成分 (I) にグラフト重合している重合体成分 (II) を合成した。

[0209] 以上の操作によって、多層構造重合体 (C2) を含むエマルジョンを得た。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体 (C2) を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体 (C2) の粉体を得た。

[0210] [製造例 5] 多層構造重合体 (C3)

表 1 に示す成分 (I) の第 1 層及び第 2 層並びに成分 (II) のそれぞれの組成を変更したこと以外は、製造例 3 と同様の操作で、多層構造重合体 (C3) の粉体を得た。

[0211] [製造例 6] 多層構造重合体 (C4)

表 1 に示す成分 (I) の第 1 層及び第 2 層並びに成分 (I I) のそれぞれの組成を変更したこと以外は、製造例 3 と同様の操作で、多層構造重合体 (C 4) の粉体を得た。

[0212] [製造例 7] 多層構造重合体 (C 5)

(1) 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却器を備えた反応器を用意した。係る反応容器内に、イオン交換水 1, 0 5 0 質量部、ポリオキシエチレン (E O = 3) トリデシルエーテル酢酸ナトリウム 0, 1 0 質量部及び炭酸ナトリウム 0, 7 質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。

[0213] その後、表 1 に示す成分 (I) の第 1 層及び第 2 層並びに成分 (I I) のそれぞれの組成を変更したこと以外は、製造例 3 と同様の操作で、多層構造重合体 (C 5) の粉体を得た。

[0214] [製造例 8] 多層構造重合体 (C 6)

表 1 に示す成分 (I) の第 1 層及び第 2 層並びに成分 (I I) のそれぞれの組成を変更したこと以外は、製造例 3 と同様の操作で、多層構造重合体 (C 6) の粉体を得た。

[製造例 9] 多層構造重合体 (C 7)

表 1 に示す成分 (I) の第 1 層及び第 2 層並びに成分 (I I) のそれぞれの組成を変更したこと以外は、製造例 3 と同様の操作で、多層構造重合体 (C 7) の粉体を得た。

[0215]

[表1]

	単位	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
多層構造重合体		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
成分(I)	質量部	560.0	560.0	560.0	385.0	560.0	560.0	560.0
第1層	質量部	245.0	245.0	245.0	70.0	245.0	245.0	245.0
MMA	質量%	95.4	95.4	95.4	95.4	95.4	95.4	95.4
MA	質量%	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
ALMA	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計	質量%	100	100	100	100	100	100	100
第2層	質量部	315	315	315	315	315	315	315
BA	質量%	80.4	79.7	80.4	80.4	80.4	81.5	78.6
St	質量%	17.4	17.3	17.4	17.4	17.4	17.3	17.4
ALMA	質量%	2.2	3	2.2	2.2	2.2	0.8	4
合計	質量%	100	100	100	100	100	100	100
成分(II)	質量部	140	140	140	315	140	140	140
MMA	質量%	95.2	90.2	94.2	95.2	95.42	90.2	99.6
MA	質量%	3.6	8.5	3.8	3.6	3.6	9.4	
BzA	質量%	0.8	0.5		0.8	0.8		
CHA	質量%			0.8				
THFA	質量%		0.4					
t-BA	質量%			0.8				
n-OM	質量%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.18	0.4	0.4
合計	質量%	100	100	100	100	100	100	100
成分(II)比率	質量%	20	20	20	45	20	20	20
メジアン径 D_e	nm	285	186	285	285	304	284	185
グラフト率	質量%	24	24	24	65	24	10	25
成分(II)式量	—	38000	38000	38000	38000	62000	38000	38000

[0216] 「成分(I)」の行は多層構造重合体(C)中の架橋ゴム重合体成分(I)の割合(質量部)を表す。「第1層」の行は多層構造重合体(C)中の架橋ゴム重合体成分(I)の第1層を占める重合体成分の割合(質量部)を表す。MMA、MA及びALMAの各行は、第1層を占める重合体成分を合成するために用いた各単量体の割合(質量%)を表す。

[0217] 「第2層」の行は多層構造重合体(C)中の架橋ゴム重合体成分(I)の第1層を占める重合体成分の割合(質量部)を表す。BA、St及びALMAの各行は、第2層を占める重合体成分を合成するために用いた各単量体の割合(質量%)を表す。

[0218] 成分(11)の行は多層構造重合体(C)中の重合体成分(11)の割合(質量部)を表す。MMA、MABzA、CHA、THFA及びt-BAの各行は、重合体成分(11)を合成するために用いた各単量体の割合(質量%)を表す。n-OMは重合体成分(11)を合成するために用いた連鎖移動剤の割合(質量%)を表す。

[0219] 成分(11)比率の行は重合体成分(11)の比率を表す。径D_eは多層構造重合体(C)の形成する多層粒子構造のメジアン径D_eを表す。グラフト率は多層構造重合体(C)のグラフト率を表す。成分(11)の式量は、重合体成分(11)の式量の数平均の推定値を表す。

[0220] [製造例10] 活性エネルギー線硬化型接着剤

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製;商品名jER-828)35重量%、3-エチル-3-フェノキシメチルオキサタン(東亜合成社製;商品名アロンオキサタンOXT-211)59重量%、光カチオン重合開始剤としてトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを主成分とする有効成分50%のプロピレンカーボネート溶液(ダウ・ケミカル社製;商品名UVI-6992)6重量%を配合して活性エネルギー線硬化型接着剤を得た。これらの原料は常法に従って攪拌混合した。

[0221] <実施例1>

メタクリル系重合体(A)80質量部及び多層構造重合体(C1)20質量部をヘンシェルミキサーで混合した。さらに40mmφの一軸押出機にて、これらの熔融混練物を押し出すことで、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0222] 次にTダイを取り付けたφ65mmのベント付単軸押出機を用いて、ペレット状熱可塑性樹脂組成物を熔融しながら、Tダイから押し出した。Tダイのダイリップのリップ開度を1mmとした。押し出された熱可塑性樹脂組成物に対して、金属弾性ロールと剛体ロールとで30N/mmの線圧をかけながら、熱可塑性樹脂組成物を引き出した。以上により、厚さ80μmの熱可塑性樹脂フィルムを得た。

- [0223] 得られたフィルムをアセトンで溶解して得た多層構造重合体（C1）のアセトン分散液をレーザー回折・散乱法で分析した。メジアン径 D_a は380 nmであった。[D_a/D_e]は1.32であった。
- [0224] また、上記フィルムの加熱寸法変化及び積層体における接着性を測定した。その結果を表2に示す。他の実施例及び比較例において同様である。
- [0225] 上記熱可塑性樹脂フィルム的一方の面に対して、バーコーターを用いて活性エネルギー線硬化型接着剤を塗工した。接着剤の厚さは2 μ mとした。次に、この接着剤の表面に、厚さ10 μ mの偏光フィルムを重ね合わせた。偏光フィルムは、実施形態に記載の通りポリビニルアルコール（PVA）のフィルムに対してヨウ素による染色及び延伸を施したものである。
- [0226] その後、上記偏光フィルムのうち接着剤に触れていない側の面に、バーコーターを用いて上記と同じ接着剤を塗工した。接着剤の厚さは2 μ mとした。この接着剤の表面に、上記と同じ熱可塑性樹脂フィルムを重ね合わせた。このようにして得られた積層体をローラーにて押圧した。積層体は熱可塑性樹脂フィルム／接着剤／偏光フィルム／接着剤／熱可塑性樹脂フィルムの層構成を有していた。
- [0227] その後、メタルハライドランプ（GC YUASA株式会社製）を用い、上記積層体において後から重ね合わせたフィルムの側から、上記積層体に紫外線を照射した。このとき、二回目の活性エネルギー線硬化型接着剤の塗布から紫外線を照射し始めるまでの時間を10秒間とした。また、積算光量は700 mJ / cm^2 とした。上記積算光量はUV計測器（GS YUASA株式会社製）を用いて検測した。紫外線照射後、温度23℃、相対湿度50%で積層体を24時間静置し、積層体（偏光板）を得た。
- [0228] <実施例2>
- アクリル系共重合体（B）を含むエマルジョンと、多層構造重合体（C1）を含むエマルジョンとを、質量比1：2で混合することで均質な混合物を得た。凍結凝固法により、混合物から凝固物を得た。凝固物を洗浄するとともに、乾燥させた。以上により、樹脂混合物24質量部を得た。係る樹脂混

合物にはアクリル系共重合体（B）8質量部と多層構造重合体（C1）16質量部とが含まれていた。

[0229] 樹脂混合物にメタクリル系重合体（A）76質量部を加えた。これらをヘンシェルミキサーで混合した。係る混合物を40mmφの一軸押出機にて熔融混練するとともに押し出すことで、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。以降の処理は実施例1と同様の方法にて行うことで、厚さ80μmの熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0230] <実施例3>

アクリル系共重合体（B）を含むエマルジョンと、多層構造重合体（C2）を含むエマルジョンとを、質量比1：3.75で混合することで均質な混合物を得た。凍結凝固法により、混合物から凝固物を得た。凝固物を洗浄するとともに、乾燥させた。以上により、樹脂混合物38質量部を得た。係る樹脂混合物にはアクリル系共重合体（B）8質量部と多層構造重合体（C1）30質量部とが含まれていた。

[0231] 樹脂混合物にメタクリル系重合体（A）62質量部を加えた。これらをヘンシェルミキサーで混合した。係る混合物を40mmφの一軸押出機にて熔融混練するとともに押し出すことで、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。以降の処理は実施例1と同様の方法にて行うことで、厚さ80μmの熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0232] <実施例4>

多層構造重合体（C1）を多層構造重合体（C3）としたこと以外は、実施例2と同様の方法で処理することで、厚さ80μmの熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0233] <実施例5>

多層構造重合体（C1）を多層構造重合体（C4）としたこと以外は、実施例2と同様の方法で処理することで、厚さ80μmの熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0234] <実施例6>

多層構造重合体 (C 1) を多層構造重合体 (C 5) としたこと以外は、実施例 2 と同様の方法で処理することで、厚さ 80 μm の熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0235] <比較例 1 >

メタクリル系重合体 (A) を 100 質量部としたこと、及びメタクリル系重合体 (A) に対して多層構造重合体 (C) を配合しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法で処理することで、厚さ 80 μm の熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0236] <比較例 2 >

多層構造重合体 (C 1) を多層構造重合体 (C 6) としたこと以外は、実施例 2 と同様の方法で処理することで、厚さ 80 μm の熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0237] <比較例 3 >

多層構造重合体 (C 1) を多層構造重合体 (C 7) としたこと以外は、実施例 2 と同様の方法で処理することで、厚さ 80 μm の熱可塑性樹脂フィルム及び偏光板を得た。

[0238]

[0239] <実施例と比較例との対比>

実施例 1～6 及び比較例 2 では、比較例 1 に比べて、積層体における接着性が高い評価となった。これは、実施例 1～6 及び比較例 2 では、熱可塑性樹脂組成物に多層構造重合体 (C) を配合されていたことによると考えられる。すなわち、多層構造重合体 (C) の配合により、フィルムに対する活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透性が向上し、活性エネルギー硬化型接着剤を塗布してから活性エネルギー線を照射するまでの時間が短くても、フィルムと被着体との間に高い接着力を得られることが分かった。

[0240] 実施例 1～6 及び比較例 3 では、比較例 2 に比べて、積層体における白化の抑制が高い評価となった。これは、実施例 1～6 及び比較例 3 では、比較例 2 に比べて、多層構造重合体 (C) が接着剤によって膨潤した後でも、その外径が小さかったことによると考えられる。このことは、実施例 1～6 では、メジアン径 D_a が 580 nm よりも小さかったことにより推測される。発明者らはメジアン径 D_a を 500 nm 未満とすることで、積層体における白化の抑制の効果が十分に得られると考察した。

[0241] また、実施例 1～6 及び比較例 3 では、比較例 2 に比べて、多層構造重合体 (C) が接着剤によって膨潤する際の多層構造重合体 (C) の外径の変化が、小さかったと考えられる。このことは、実施例 1～6 及び比較例 3 では、膨潤前後のメジアン径の比 D_a/D_e が 2.04 よりも小さかったことにより推測される。発明者らはメジアン径の比 D_a/D_e を 2.04 よりも小さくすることで積層体における白化の抑制の効果が十分に得られると考察した。

[0242] 実施例 1～6 及び比較例 3 では、比較例 2 に比べて、フィルムの加熱寸法変化が小さかった。これは、実施例 1～6 及び比較例 3 では、多層構造重合体 (C) のグラフト率が 10 よりも大きかったことによると考えられる。したがって、多層構造重合体 (C) のグラフト率を 10 よりも大きくすることで耐熱性の高いフィルムが得られることが分かった。

[0243] 実施例 1～6 では、比較例 3 に比べて、積層体における接着性が高い評価

となった。これは、実施例 1～6 では、比較例 3 に比べて、多層構造重合体 (C) が接着剤によって十分な大きさに膨潤したことによると考えられる。このことは、実施例 1～6 では、メジアン径 D_a が 199 nm よりも大きかったことにより推測される。発明者らはメジアン径 D_a を 200 nm 以上とすることで、フィルムにおける活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透が十分に起こると考察した。

[0244] また、実施例 1～6 では、比較例 3 に比べて、多層構造重合体 (C) が接着剤によって膨潤する際、多層構造重合体 (C) の外径の変化が、大きかったと考えられる。このことは、実施例 1～6 では、膨潤前後のメジアン径の比 D_a/D_e が 1.03 よりも大きかったことにより推測される。発明者らはメジアン径の比 D_a/D_e を 1.03 よりも大きくすることで、フィルムにおける活性エネルギー線硬化型接着剤の浸透が十分に起こると考察した。

[0245] 本発明の熱可塑性樹脂組成物をアセトンに溶解させてレーザー回折・散乱法により測定した多層構造重合体 (C) のメジアン径 D_a が 200 nm 以上であることで、該熱可塑性樹脂組成物を含む成形体及びフィルムは活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に対して強固に接着できる。また、係るメジアン径 D_a が 500 nm 未満であることで、係る接着剤が浸透しても白化しにくい成形体及びフィルムを得られる。

[0246] この出願は、2016年5月27日に提出された日本出願特願2016-106480を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0247] C 多層構造重合体 (C)、11 内層、12 外層、16 層、18 熱可塑性樹脂、21 接着剤、22 被着体、23 熱可塑性樹脂フィルム、25 二層フィルム、26 層、27 層

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂70～95質量%と、多層粒子構造を有する多層構造重合体(C)5～30質量%と、を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、

前記熱可塑性樹脂組成物をアセトンに溶解させてレーザー回折・散乱法により測定した前記多層構造重合体(C)のメジアン径 D_a が200nm以上500nm未満である、

熱可塑性樹脂組成物。

[請求項2] 前記多層粒子構造は、内層と、前記内層を覆う外層と、を有し、
前記多層構造重合体(C)は、架橋ゴム重合体成分(I)と、前記架橋ゴム重合体成分(I)にグラフト結合している重合体成分(II)と、を有するグラフト共重合体であり、

前記架橋ゴム重合体成分(I)は、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単位を主成分とするとともに、前記内層を形成しており、

前記重合体成分(II)は、メタクリル酸メチル単位80～97質量%及びアクリル酸エステル単位3～20質量%を含有するとともに、前記外層を形成している、

請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項3] 前記架橋ゴム重合体成分(I)の質量に対する前記グラフト結合している重合体成分(II)の質量の比率を前記グラフト共重合体のグラフト率としたとき、前記グラフト率が11～33質量%である、

請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項4] 前記アクリル酸エステル単位には、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル及びアクリル酸tert-ブチルから選ばれる少なくとも1種のアクリル酸エステル単位が含まれ、

前記グラフト結合している重合体成分(II)の式量の数平均(F

n) が 15,000～62,000である、

請求項2又は3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項5] 前記多層構造重合体(C)100質量%に占める前記重合体成分(11)の割合が10～25質量%である、請求項2～4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項6] 水中でレーザー回折・散乱法により測定した前記多層構造重合体(C)のメジアン径をメジアン径 D_e としたとき、前記多層構造重合体(C)が下記式を満たす、請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

$$1.1 < D_a / D_e \leq 2.0$$

[請求項7] 前記熱可塑性樹脂は、メタクリル酸メチル単位を97質量%超含有するメタクリル系重合体(A)を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項8] 前記熱可塑性樹脂は、前記メタクリル系重合体(A)と、メタクリル酸メチル単位80～97質量%及びアクリル酸エステル単位3～20質量%を含有するアクリル系共重合体(B)と、を含有し、

前記アクリル系共重合体(B)のガラス転移温度が90～115℃であり、

前記アクリル系共重合体(B)の数平均分子量($M_n B$)が15,000～50,000である、

請求項7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

[請求項9] 前記アクリル系共重合体(B)の数平均分子量($M_n B$)及びガラス転移温度(T_g [°C])が下記式を満たす、請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

$$365 \leq (M_n B / 1000) + 3.5 \times T_g \leq 420$$

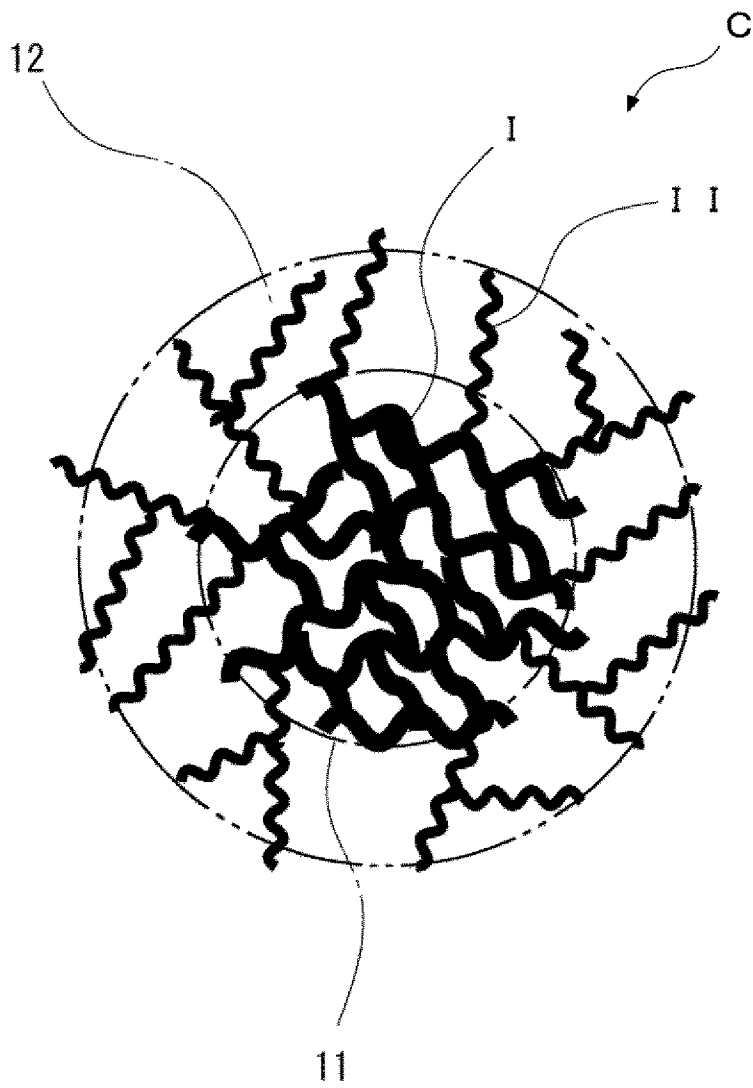
[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を含む成形体。

[請求項11] 請求項1～9のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を含むフィル

ム。

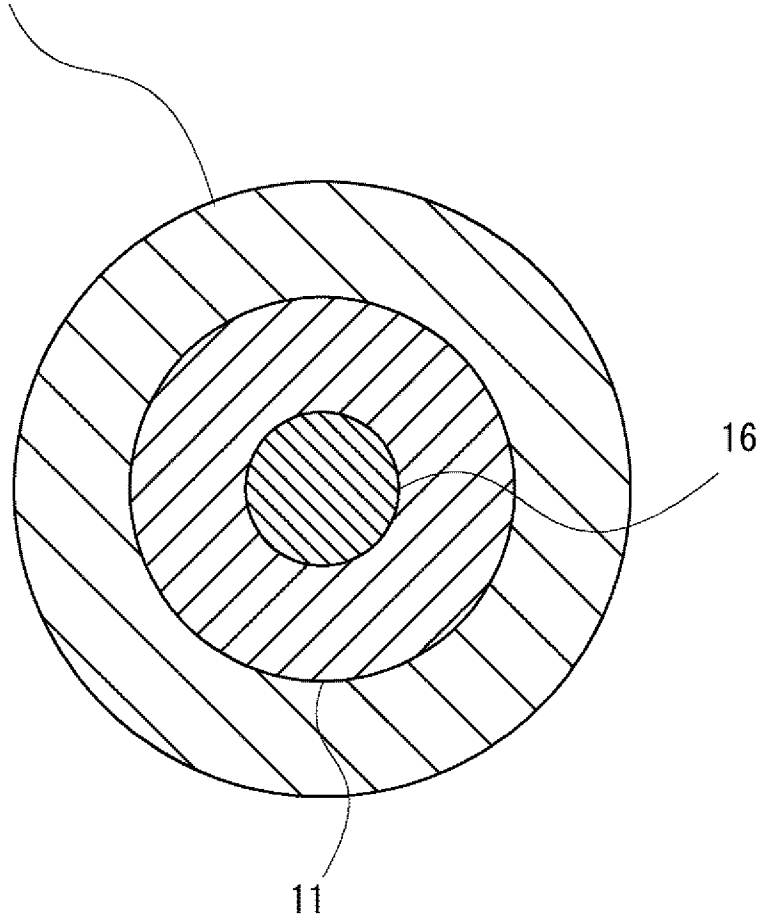
- [請求項12] 前記フィルムを100℃で30分間、加熱した際の加熱寸法変化が−2.0～2.0%である、請求項11に記載のフィルム。
- [請求項13] 光学フィルムである、請求項11又は12に記載のフィルム。
- [請求項14] 請求項11～13のいずれかに記載のフィルムが、活性エネルギー線硬化型接着剤を介して被着体に積層されてなる、積層体。
- [請求項15] 前記被着体が偏光子であり、偏光板として機能する、請求項14に記載の積層体。
- [請求項16] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤が紫外線硬化型接着剤である、請求項14又は15に記載の積層体。
- [請求項17] 前記活性エネルギー線硬化型接着剤が光カチオン重合性化合物を含む、請求項14～16のいずれかに記載の積層体。

[図1]

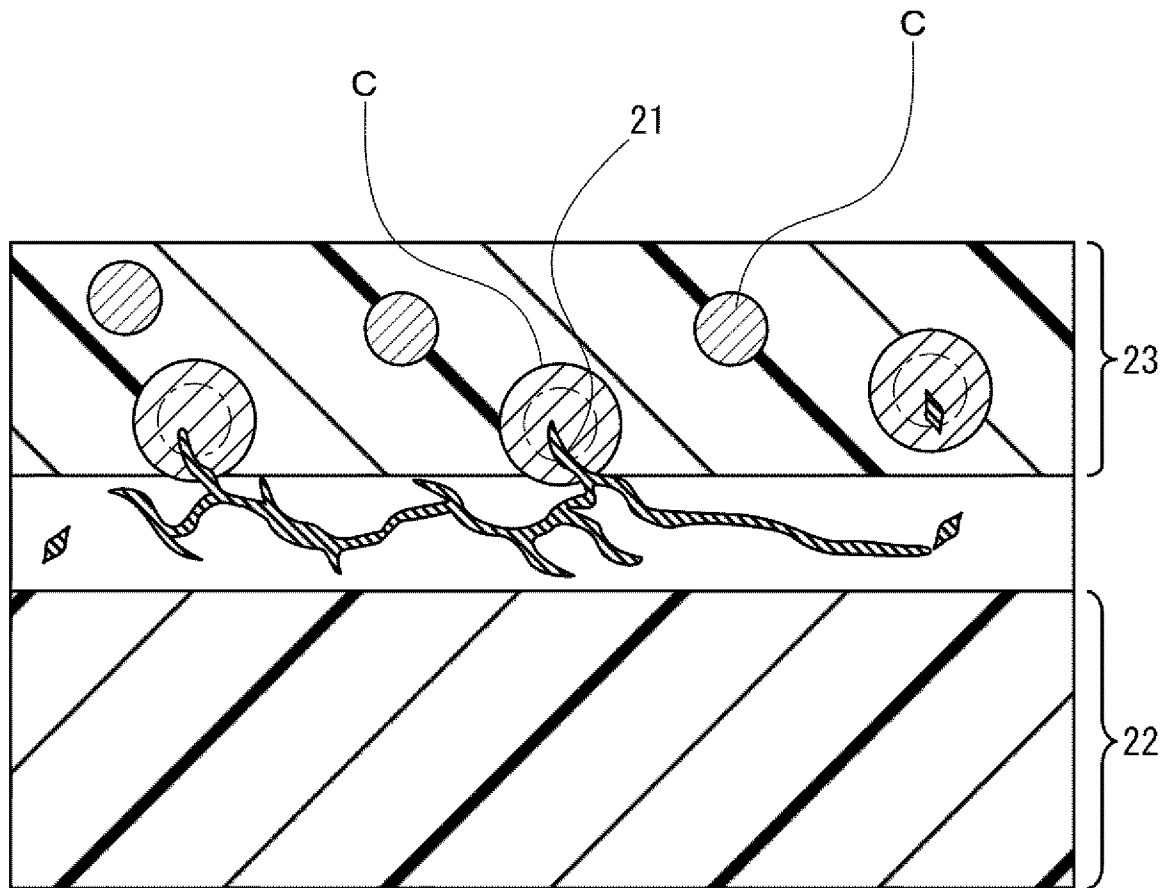


[2]
15

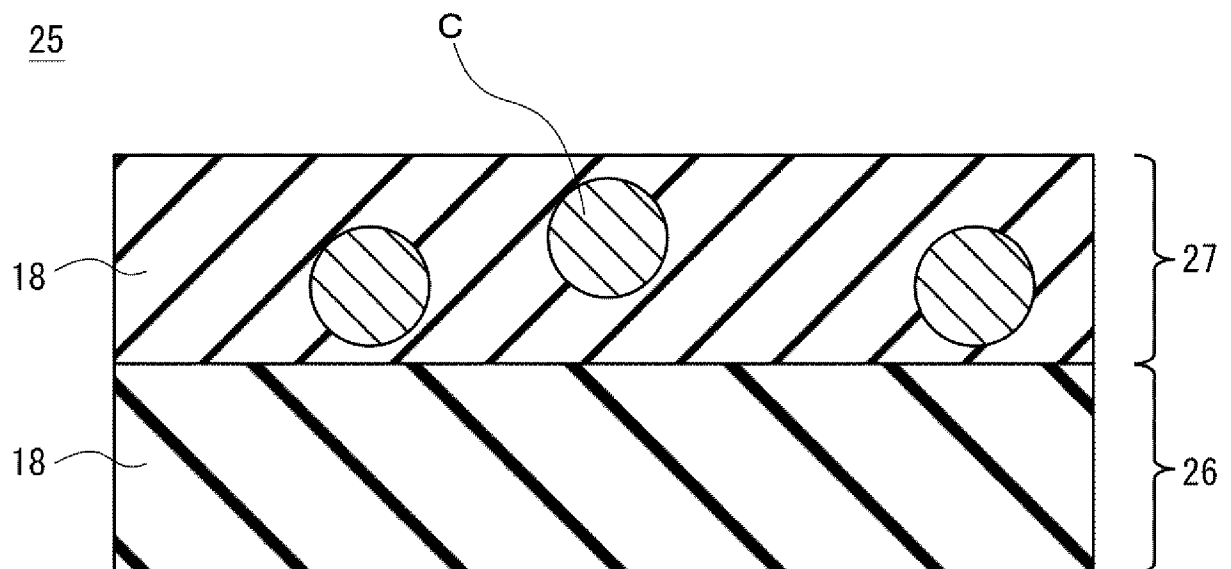
12



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/019329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, G02B5/30(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, G02B5/30

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.
A	JP 2015-123618 A (Kaneka Corp.), 06 July 2015 (06.07.2015), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2014-160164 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2010-231015 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 August 2017 (07.08.17)	Date of mailing of the international search report 15 August 2017 (15.08.17)
--	---

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/JP2017/019329

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 2014-533764 A (LG Hausys, Ltd.), 15 December 2014 (15.12.2014), entire text & WO 2013/077614 A1 & EP 2784107 A1 entire text & KR 10-2013-0057035 A	1-17
A	WO 2014/167868 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), entire text & JP 2016-186081 A & US 2016/0053062 A1 entire text & EP 2985313 A1 & CN 105121543 A & KR 10-2015-0142683 A & TW 201446864 A	1-17
A	JP 2000-086853 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 March 2000 (28.03.2000), entire text & US 2002/0164490 A1 entire text & WO 1999/006485 A1 & EP 1000978 A1 & AU 8461498 A & TW 501970 B	1-17
P,A	JP 2016-203416 A (Kaneka Corp.), 08 December 2016 (08.12.2016), entire text (Family: none)	1-17
E,A	WO 2017/115787 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 06 July 2017 (06.07.2017), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, G02B5/30(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, 5/12-5/22, G02B5/30

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
A	JP 2015-123618 A（株式会社カネカ）2015.07.06, 全文（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2014-160164 A（住友化学株式会社）2014.09.04, 全文（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2010-231015 A（住友化学株式会社）2010.10.14, 全文（ファミリーなし）	1-17

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.08.2017	国際調査報告の発送日 15.08.2017
--------------------------	--------------------------

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） 藤井 明子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	5 8 1 3
--	---	-----	---------

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
A	JP 2014-533764 A (エルジー・ハウシス・リミテッド) 2014. 12. 15, 全文 & WO 2013/077614 A1 & EP 2784107 A1, 全文 & KR 10-2013-0057035 A	1 - 1 7
A	WO 2014/167868 A1 (株式会社クラレ) 2014. 10. 16, 全文 & JP 2016-186081 A & US 2016/0053062 A1, 全文 & EP 2985313 A1 & CN 105121543 A & KR 10-2015-0142683 A & TW 201446864 A	1 - 1 7
A	JP 2000-086853 A (住友化学工業株式会社) 2000. 03. 28, 全文 & US 2002/0164490 A1, 全文 & WO 1999/006485 A1 & EP 1000978 A1 & AU 8461498 A & TW 501970 B	1 - 1 7
PA	JP 2016-203416 A (株式会社カネカ) 2016. 12. 08, 全文 (ファミリ ーなし)	1 - 1 7
EA	WO 2017/115787 A1 (株式会社クラレ) 2017. 07. 06, 全文 (ファミリ ーなし)	1 - 1 7