

(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9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/164276 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B29C 47/06* (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)  
*B29C 47/88* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011620
- (22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)
- (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 2016-057901 2016年3月23日(23.03.2016) 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1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 船崎 一男(FUNAZAKI, Kazuo); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata (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, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, BG, 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).

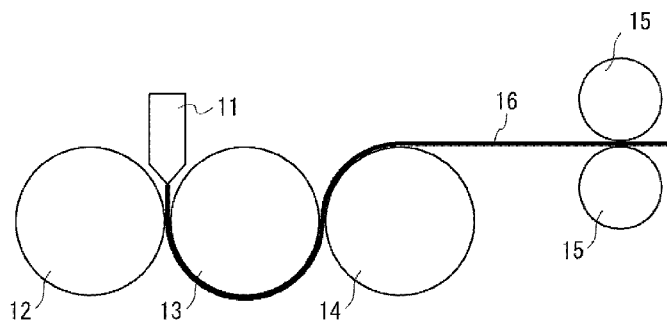
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EXTRUDED RESIN SHEET MANUFACTURING METHOD AND EXTRUDED RESIN SHEET

(54) 発明の名称: 押出樹脂板の製造方法及び押出樹脂板

【図1】



(57) Abstract: An extruded resin sheet manufacturing method comprising a step for extruding a thermoplastic resin laminate (16), in which a layer containing a methacrylic resin with a glass transition temperature of at least 115°C is laminated on at least one surface of a polycarbonate-containing layer, from a T-die (11) in a melted state, wherein at the position in which the thermoplastic resin laminate (16) is peeled from a cooling roll (14) onto which the laminate is ultimately wound, the temperature of the resin as a whole is made to be in the range of -2°C to +15°C with respect to the glass transition temperature of the polycarbonate-containing layer and the circumferential velocity ratio (V4/V2) of the circumferential velocity (V4) of drawing rolls (15) to the circumferential velocity (V2) of a second cooling roll (13) is made to be 0.98 to 1.01.

(57) 要約: ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面にガラス転移温度が115°C以上のメタクリル樹脂を含有する層が積層された熱可塑性樹脂積層体(16)を熔融状態でTダイ(11)から押出す工程を含み、最後に巻き掛ける冷却ロール(14)から前記熱可塑性樹脂積層体(16)が剥離する位置において、樹脂全体の温度を、前記ポリカーボネートを含有する層のガラス転移温度に対し-2°C~+15°Cの範囲とし、引取りロール(15)の周速度(V4)と、第2冷却ロール(13)の周速度(V2)との周速度比(V4/V2)を0.98以上1.01以下とする押出樹脂板の製造方法。



WO 2017/164276 A1

## 明 細 書

発明の名称： 押出樹脂板の製造方法及び押出樹脂板

### 技術分野

[0001] 本発明は押出樹脂板に関する。より詳細には、本発明は、表面性が良好で、残留応力に起因する反りの発生が抑制され、高温環境下においても面内のレターデーション値が制御された、タッチパネルの保護カバーなどに好適なメタクリル樹脂を含有する層とポリカーボネートを含有する層とを備える押出樹脂板及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] タッチパネル（またはタッチスクリーン）は、表示装置と位置入力装置とを組み合わせた電子部品である。タッチパネルを指やペンで触れることによって電子機器を操作することができる。タッチパネルは、銀行など金融機関のＡＴＭ、自動販売機、携帯電話、携帯情報端末（ＰＤＡ）、デジタルオーディオプレーヤー、携帯ゲーム機、タブレット型パーソナルコンピュータ、コピー機、ファックス、カーナビなどのデジタル情報機器などに使用されている。

タッチパネルによる入力操作で、表面に擦傷ができたり、内部が圧壊したりすることがある。これを防止するためにタッチパネルの表面に透明な保護カバーが設置される。保護カバーとして強化ガラス製のものが主に使われている。また、加工性や軽量化の観点から、透明樹脂製の保護カバーの開発が行われている。この保護カバーには、光沢、耐擦傷性、耐衝撃性などが求められる。

[0003] ところで、ポリカーボネートは、耐衝撃性に優れる成形品を得るのに適した樹脂の一つである。メタクリル樹脂は、高光沢で、耐擦傷性に優れる成形品を得るのに適した樹脂の一つである。また、ポリカーボネートとメタクリル樹脂とを同時に加熱溶融成形（例えば共押出成形）することによって、ポリカーボネートからなる層とメタクリル樹脂からなる層とからなる樹脂板が

製造できる。このような樹脂板の加熱溶融成形においては、2種類の樹脂の特性の違いにより得られる成形品に少なからず歪み応力が残る。この成形品に残った歪み応力を残留応力と呼び、該残留応力を有する成形品は、熱などによって、反りや縮みを発生する。

[0004] 上述した樹脂板のような、板状成形品においては、特に残留応力に起因する反りが問題となる。板状成形品中の残留応力を減らし、反りの発生を抑制する方法の一つとして、押出成形に用いられる冷却ロールの回転速度を調整することによる方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、かかる問題を解決すべく、メタクリル樹脂の耐熱性および耐湿性の向上が検討されている。例えば、メタクリル酸メチル単位と、メタクリル酸単位、アクリル酸単位、マレイン酸無水物単位、N-置換又は無置換マイレミド単位、グルタル酸無水物構造単位、及びグルタルイミド構造単位から選ばれる単位とを有し、ガラス転移温度が110℃以上であるメタクリル樹脂を用いて第1層を形成し、これにポリカーボネートからなる層を備える2層の樹脂板が報告されている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、かかる樹脂板は、それでもメタクリル樹脂の耐熱性および耐湿性が不十分であり、これをもってしても上述した問題の十分な解決に至らない。

[0006] また、かかる問題解決のため2つの樹脂シート間の線膨張率の差を小さくすることに着目し、反りの発生を制御する方法も知られている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、線膨張率の規定を達成したのみでは上述した問題は解決できるものではなかった。

[0007] 上述の保護カバーとしては、耐擦傷性、視認性向上のために少なくとも一方の面に耐擦傷性（ハードコート性）や低反射性の硬化被膜が形成されてなる樹脂板を用いることが検討されている。

例えば、特許文献4には、メタクリル樹脂板の少なくとも一方の面に硬化被膜を形成して、液晶方式の携帯型情報端末の表示窓保護板として用いることが開示されている。

また、特許文献5には、ポリカーボネート樹脂層の一方の面にメタクリル

樹脂層を積層してなる積層板のメタクリル樹脂層上に硬化被膜を形成して、液晶ディスプレイカバーに用いることが開示されている。

[0008] また、上述の保護カバーは、液晶ディスプレイの前面側（視認者側）に設置され、視認者はかかる保護カバーを通して液晶ディスプレイの画面を見ることになるが、従来の保護カバーでは、偏光である液晶ディスプレイからの出射光の偏光性をほとんど変化させないため、偏光サングラスをかけて画面を見ると、出射光の偏光軸と偏光サングラスの透過軸とがなす角度によっては、画面が暗くなり、画像が見えにくくなる場合があった。そこで、偏光サングラスなどの偏光性フィルターを通して液晶ディスプレイの画面を見る場合の画像の視認性の低下を抑制しうる液晶ディスプレイ保護カバーが検討されている。

[0009] 例えば、特許文献6に面内のレターデーション値を85～300nmとすることが開示されている。

上述したような樹脂板の表面に耐擦傷性（ハードコート性）及び低反射性の硬化被膜を形成する工程において、樹脂板が100℃程度の温度に加熱される場合がある。例えば被膜材料が熱硬化性である場合、被膜の硬化工程で加熱される。また被膜材料が光硬化性である場合、光の照射に伴い加熱される。また被膜材料が有機溶媒などの溶剤を含む場合、乾燥のため加熱される。

ところが樹脂板が高温下に曝されることによりレターデーション値が低下し、意図とする範囲に制御できない事があった。

[0010] この他、液晶ディスプレイを使用したカーナビゲーションシステム等の車載用表示装置や携帯電話、スマートフォンが夏季の日照下で自動車内に放置された場合にもやはり液晶ディスプレイ保護板が高温に加熱される場合があり、樹脂板のレターデーション値が低下する恐れがあった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0011] 特許文献1：特開2007-185956号公報

特許文献2：特開2009-248416号公報

特許文献3：特開2007-118597号公報

特許文献4：特開2004-299199号公報

特許文献5：特開2006-103169号公報

特許文献6：特開2010-085978号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0012] 押出樹脂板においては各樹脂層に残留する応力の程度が異なる。このため、押出成形に用いられる冷却ロールの回転速度の調整によって残留する応力を減らすことが試みられている。しかしながら、冷却ロールから成形品が離れるときに、成形品の表面にチャタマークと呼ばれるすじ状の欠点が生じ、表面性が低下することがある。このことは、該押出樹脂板をタッチパネルの保護カバーなどに用いる上での課題となる。

本発明の目的は、表面性が良好で、反りの発生が抑制され、高温に加熱しても面内のレターデーション値の低下率が小さい押出樹脂板の製造方法及び押出樹脂板を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上述目的を達成するために検討した結果、以下の態様を包含する本発明を見出した。すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[0014] [1]； ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面にメタクリル樹脂を含有する層が積層された押出樹脂板の製造方法であって、

前記メタクリル樹脂を含有する層のガラス転移温度が115℃以上であり、

前記ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面に前記メタクリル樹脂を含有する層が積層された熱可塑性樹脂積層体を熔融状態でTダイから押出し、

第1冷却ロールと第2冷却ロールとの間に前記熱可塑性樹脂積層体を挟み込み、

前記熱可塑性樹脂積層体を前記第 2 冷却ロールに巻き掛けた後、第 3 冷却ロールに巻き掛けることにより冷却し、

前記熱可塑性樹脂積層体を引取りロールによって引き取る工程を含み、

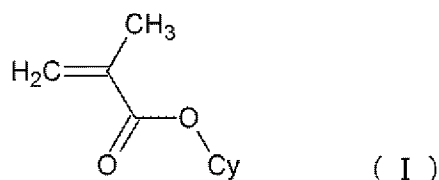
最後に巻き掛ける冷却ロールから前記熱可塑性樹脂積層体が剥離する位置において、樹脂全体の温度を、前記ポリカーボネートを含有する層のガラス転移温度に対し  $-2^{\circ}\text{C} \sim +15^{\circ}\text{C}$  の範囲とし、

前記引取りロールの周速度 ( $V_4$ ) と、前記第 2 冷却ロールの周速度 ( $V_2$ ) との周速度比 ( $V_4 / V_2$ ) を  $0.98$  以上  $1.01$  以下とする押出樹脂板の製造方法。

[0015] [2]; 前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率 ( $S_1$ ) と前記メタクリル樹脂を含有する層の線膨張率 ( $S_2$ ) との差 ( $S_2 - S_1$ ) と、前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率 ( $S_1$ ) との比 ( $(S_2 - S_1) / S_1$ ) が  $-10\% \sim +5\%$  である、[1]に記載の押出樹脂板の製造方法。

[3]; 前記メタクリル樹脂を含有する層が、メタクリル酸メチルに由来する構造単位  $40 \sim 80$  質量%を含有し、下記一般式 (I) で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位  $20 \sim 60$  質量%を含有する、[1]または[2]に記載の押出樹脂板の製造方法。

[化1]



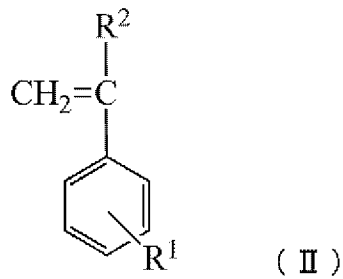
(式中、Cy は脂環式炭化水素基を表す。)

[4]; 前記一般式 (I) 中における Cy が多環脂肪族炭化水素基である、[3]に記載の押出樹脂板の製造方法。

[5]; 前記メタクリル樹脂を含有する層が、メタクリル樹脂  $5$  質量%以上  $80$  質量%未満と、下記一般式 (II) で示される芳香族ビニル化合物に由来

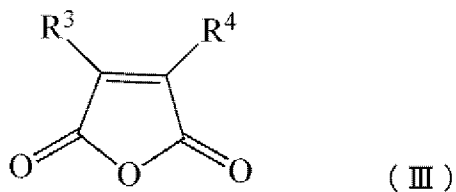
する構造単位および下記一般式（III）で示される酸無水物に由来する構造単位を含んでなる共重合体20質量%以上とを含有する[1]または[2]のいずれかに記載の押出樹脂板の製造方法。

[化2]



（式中：R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。）

[化3]



（式中：R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。）

[6]； 前記共重合体が前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を50～84質量%含有し、前記酸無水物に由来する構造単位を15～49質量%含有し、メタクリル酸エステル単量体を1～25質量%含有する、[5]に記載の押出樹脂板の製造方法。

[7]； 前記メタクリル酸エステル単量体がメタクリル酸メチルである、[6]に記載の押出樹脂板の製造方法。

[0016] [8]； [1]～[7]のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であ

って、

前記押出樹脂板を 75℃で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、

、

前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。

[9]; [1]～[7]のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であって、

前記押出樹脂板を100℃で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、

前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。

[10]; [1]～[7]のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であって、

前記押出樹脂板を75℃～100℃の温度で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、

前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。

[11]; 前記加熱前後において、少なくとも幅方向の一部で面内のレターデーション値が80～350nmである、[8]～[10]のいずれかに記載の押出樹脂板。

[12]; 前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が10%未満である、[8]～[11]のいずれかに記載の押出樹脂板。

[13]; 少なくとも一方の表面にさらに耐擦傷性層を備える、[8]～[12]のいずれかに記載の押出樹脂板。

[14]; [1]～[7]のいずれかに記載の製造方法で押出樹脂板を得て、さ

らに、

前記押出樹脂板を  $65^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$  の温度で  $1 \sim 30$  時間加熱する工程を含み、

前記加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が  $50 \sim 600 \text{ nm}$  であり、前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が  $15\%$  未満である押出樹脂板の製造方法。

[0017] [15]; ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面にメタクリル樹脂を含有する層が積層された押出樹脂板であって、

前記メタクリル樹脂を含有する層のガラス転移温度が  $115^{\circ}\text{C}$  以上であり、

$75^{\circ}\text{C}$  で  $5$  時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が  $50 \sim 600 \text{ nm}$  であり、

前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が  $15\%$  未満であり、

前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率 ( $S1$ ) と前記メタクリル樹脂を含有する層の線膨張率 ( $S2$ ) との差 ( $S2 - S1$ ) と、前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率 ( $S1$ ) との比 ( $(S2 - S1) / S1$ ) が  $-10\% \sim +5\%$  である、押出樹脂板。

## 発明の効果

[0018] 本発明にかかる押出樹脂板の製造方法により得られた押出樹脂板は、表面性が良好で、反りの発生が抑制され、偏光サングラスを通して視認する際における、液晶ディスプレイ保護板として適切な面内のレターデーション値を有している。

また、加熱によりその面内のレターデーション値が低下する割合が小さいため、加熱工程、高温環境に耐えるものであり、生産性、耐久性に優れる。

また、本発明の押出樹脂板は、例えば、光沢、耐擦傷性および耐衝撃性が求められるタッチパネル保護カバーなどの用途に好適である。

## 図面の簡単な説明

[0019] [図1] 本発明の一実施形態にかかる共押出による押出樹脂板の製造方法を示す

図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。説明の明確化のため、以下の記載及び図面は、適宜、省略、及び簡略化がなされている。各図面において同一の構成または機能を有する構成要素および相当部分には、同一の符号を付し、その説明は省略する。

[0021] 本発明に関わる押出樹脂板はポリカーボネートを含む層（以降適宜、「ポリカーボネート含有層」とも記載する）の少なくとも片面にメタクリル樹脂を含む層（以降適宜、「メタクリル樹脂含有層」とも記載する）が積層される。

ポリカーボネート含有層にメタクリル樹脂含有層が積層されていることにより、透明性、耐衝撃性、耐擦傷性が優れる。

押出樹脂板は押出成形法で製造されることにより生産効率が優れる。

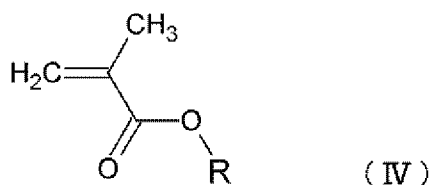
[0022] 押出樹脂板において、メタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）の下限が、 $115^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $125^{\circ}\text{C}$ 、さらにより好ましくは $130^{\circ}\text{C}$ であり、そのガラス転移温度（ $T_g$ ）の上限が、好ましくは $160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $155^{\circ}\text{C}$ 、さらにより好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ である。線膨張比（ $SR$ ）およびメタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）がこの範囲内にあると表面性が良好で残留応力に起因する反りが小さく好ましい。

[0023] [メタクリル樹脂]

本発明においてメタクリル樹脂は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を含むものである。メタクリル樹脂において、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は50質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上、さらにより好ましくは90質量%以上が好ましい。100質量%であってもよい。メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が上述範囲内にある場合には、透明性が良好である。

[0024] かかるメタクリル酸エステルは、一般式（IV）で表される。

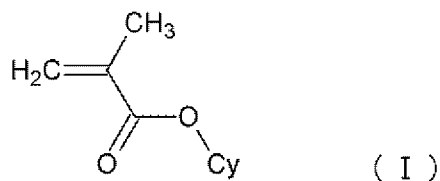
[0025] [化4]



[0026] 一般式 (IV) 中、R は炭化水素基を表す。炭化水素基は、飽和炭化水素基であっても、不飽和炭化水素基であってもよい。

R が表す炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基などの非環状脂肪族炭化水素基であっても、脂環式炭化水素基であっても、フェニル基などの芳香族炭化水素基であってもよい。ここで、R が脂環式炭化水素基の場合は、メタクリル酸エステルは、一般式 (I) で表される。以降適宜、一般式 (I) で表されるメタクリル酸エステルを「メタクリル酸エステル (I)」とも記載する。

[化5]



(式中、Cy は脂環式炭化水素基を表す。)

[0027] メタクリル酸エステル (I) としては、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘプチルなどのメタクリル酸単環脂肪族炭化水素エステル；2-ノルボルニルメタクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルメタクリレート、2-エチル-2-ノルボルニルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-メチル-2-イソボルニルメタクリレート、2-エチル-2-イソボルニルメタクリレート、8-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレート、8-メチル-8

ートリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレート、2-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-フェンキルメタクリレート、2-メチル-2-フェンキルメタクリレートまたは2-エチル-2-フェンキルメタクリレートなどのメタクリル酸多環脂肪族炭化水素エステル；などが挙げられる。中でも、メタクリル酸多環脂肪族炭化水素エステルが好ましく、8-トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレートがより好ましい。

[0028] 本発明に用いられるメタクリル樹脂は、一実施形態においては、メタクリル酸メチル（以降適宜、「MMA」とも記載する）に由来する構造単位とメタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位とを含むものが好ましく、MMAに由来する構造単位とメタクリル酸多環脂肪族炭化水素エステルに由来する構造単位とを含むものがより好ましく、MMAに由来する構造単位と8-トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレートに由来する構造単位とを含むものがさらに好ましい。メタクリル樹脂は、メタクリル酸エステル（I）とMMA以外の他の単量体に由来する構造単位を含んでいてもよいが、その含有量は10質量%以下であることが好ましい。

[0029] 本発明に用いられるメタクリル樹脂は、MMAに由来する構造単位を、硬度の観点から、40～80質量%含有することが好ましく、50～80質量%含有することがより好ましく、50～60質量%含有することが更に好ましい。

[0030] 本発明に用いられるメタクリル樹脂は、後述の線膨張比（SR）を小さくする観点およびガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を115℃以上とする観点からメタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位を20～60質量%含有することが好ましく、20～50質量%含有することがより好ましく、40～50質量%含有することがさらに好ましい。メタクリル酸エステル（I）に由来する構造単位が60質量%を超える場合、メタクリル樹脂層の耐衝撃性が低下す

る傾向がある。

[0031] 本発明に用いられるメタクリル樹脂は、上述したメタクリル酸エステルおよび任意成分である他の単量体を重合することで得られる。かかる重合において、複数種の単量体を用いる場合は、通常、かかる複数種の単量体を混合して単量体混合物を調製したのち、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0032] 本発明に用いられるメタクリル樹脂の重量平均分子量（以降適宜、「 $M_w$ 」とも記載する）は40,000～500,000が好ましい。かかる $M_w$ が40,000以上であることで、本発明の押出樹脂板は耐擦傷性、耐熱性に優れるものとなり、500,000以下であることで成形加工性に優れ、本発明の押出樹脂板の生産性を高められる。

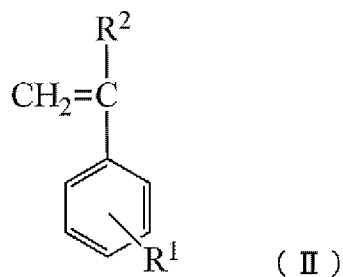
なお本明細書において、 $M_w$ はゲルパーエミーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定される標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0033] [メタクリル樹脂を含有する樹脂組成物（1）]

本発明の一実施形態においてメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂は、メタクリル樹脂5質量%以上80質量%未満と少なくとも下記一般式（II）で示される芳香族ビニル化合物（以降適宜、「芳香族ビニル化合物（II）」とも記載する）に由来する構造単位および下記一般式（III）で示される酸無水物（以降適宜、「酸無水物（III）」とも記載する）に由来する構造単位とよりなる共重合体（以降適宜、「SMA樹脂」と記載する）20質量%以上を含有する樹脂組成物（以降適宜、「樹脂組成物（1）」と記載する）である。メタクリル樹脂含有層が樹脂組成物（1）から構成されていると、ポリカーボネート含有層や後述する硬化被膜との密着性が良好になる。

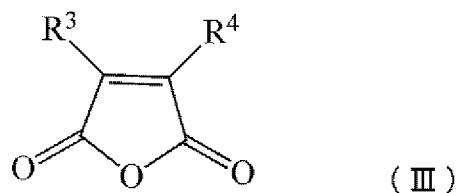
[0034]

[化6]



(式中：R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。)

[0035] [化7]



(式中：R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。)

[0036] 樹脂組成物(1)に含まれるメタクリル樹脂は、一般式(IV)で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位を含む樹脂である。

かかるメタクリル酸エステルとしては、特に制限はないが、入手性の観点から、MMA、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸tert-ブチルが好ましく、MMAが最も好ましい。当該メタクリル樹脂におけるメタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上がさらに好ましく、メタクリル酸エステルに由来する構造単位のみであってもよい。

[0037] また、耐熱性の観点から、樹脂組成物(1)に含まれるメタクリル樹脂は

、MMAに由来する構造単位を90質量%以上含有することが好ましく、95質量%以上含有することがより好ましく、98質量%以上含有することがさらに好ましく、MMAに由来する構造単位のみであってもよい。

[0038] また、樹脂組成物（1）に含まれるメタクリル樹脂は、メタクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体としては、アクリル酸メチル（以降適宜、「MA」とも記載する）、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステルが挙げられ、入手性の観点から、MA、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル等のアクリル酸エステルが好ましく、MAおよびアクリル酸エチルがより好ましく、MAが最も好ましい。メタクリル樹脂におけるこれら他の単量体に由来する構造単位の含有量は、合計で10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0039] 樹脂組成物（1）に含まれるメタクリル樹脂は、上述したメタクリル酸エステルおよび任意成分である他の単量体を重合することで得られる。かかる重合において、複数種の単量体を用いる場合は、通常、かかる複数種の単量体を混合して単量体混合物を調製したのち、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、

乳化重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0040] 樹脂組成物（１）に含まれるメタクリル樹脂の重量平均分子量（以降適宜、「 $M_w$ 」と記載する）は４０，０００～５００，０００が好ましい。かかる $M_w$ が４０，０００以上であることで、本発明の押出樹脂板は耐擦傷性、耐熱性に優れるものとなり、５００，０００以下であることで、樹脂組成物（１）は成形加工性に優れ、本発明の押出樹脂板の生産性を高められる。

[0041] 本発明に用いられる樹脂組成物（１）中のＳＭＡ樹脂の含有量は、後述する線膨張比（ＳＲ）を小さくする観点およびガラス転移温度（ $T_g$ ）を１１５℃以上とする観点から２０質量％以上とすることが好ましく、４５質量％以上９５質量％未満の範囲であることがより好ましく、５０質量％以上９０質量％未満の範囲であることがさらに好ましい。

本発明に用いられる樹脂組成物（１）中のメタクリル樹脂の含有量は、８０％未満であることが好ましく、５質量％以上５５質量％未満の範囲であることがより好ましく、１０質量％以上５０質量％未満の範囲であることがさらに好ましい。

[0042] 上述ＳＭＡ樹脂は、少なくとも芳香族ビニル化合物（II）に由来する構造単位と酸無水物（III）に由来する構造単位とを含んでなる共重合体である。

[0043] 一般式（II）中の $R^1$ および $R^2$ 並びに一般式（III）中の $R^3$ および $R^4$ がそれぞれ独立して表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、２-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの炭素数１２以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基などの炭素数４以下のアルキル基がより好ましい。

[0044]  $R^1$ としては、水素原子、メチル基、エチル基および $t$ -ブチル基が好ましい。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ としては、水素原子、メチル基およびエチル基が好ましい。

。

[0045] 上述SMA樹脂中の芳香族ビニル化合物（II）に由来する構造単位の含有量は50～85質量%の範囲であることが好ましく、55～82質量%であることがより好ましく、60～80質量%の範囲であることがさらに好ましい。かかる含有量が50～85質量%の範囲であると、樹脂組成物（1）は耐湿性と透明性に優れるものとなる。

[0046] 芳香族ビニル化合物（II）としては、例えばスチレン；2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ -アルキル置換スチレン；が挙げられ、入手性の観点からスチレンが好ましい。これら芳香族ビニル化合物（II）は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0047] 上述SMA樹脂中の酸無水物（III）に由来する構造単位の含有量は15～50質量%の範囲であることが好ましく、18～45質量%の範囲であることがより好ましく、20～40質量%の範囲であることがさらに好ましい。かかる含有量が15～50質量%の範囲にあることで、樹脂組成物（1）は耐熱性と透明性に優れるものとなる。

[0048] 酸無水物（III）としては、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられ、入手性の観点から、無水マレイン酸が好ましい。これら酸無水物（III）は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0049] 上述SMA樹脂は、芳香族ビニル化合物（II）および酸無水物（III）に加え、メタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位を含有していることが好ましい。上述SMA樹脂中のメタクリル酸エステル単量体に由来する構造単位の含有量は1～35質量%の範囲であることが好ましく、3～30質量%の範囲であることがより好ましく、5～26質量%の範囲であることがさらに好ましい。かかる含有量が1～35質量%の範囲にあることで曲げ加工性、透明性に優れるものとなる。

[0050] かかるメタクリル酸エステルとしては、例えばMMA、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸1-フェニルエチル；などが挙げられる。これらのメタクリル酸エステルのうち、アルキル基の炭素数が1～7であるメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、得られたSMA樹脂の耐熱性や透明性が優れることから、MMAが特に好ましい。また、メタクリル酸エステルは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0051] 上述SMA樹脂は、芳香族ビニル化合物(II)、酸無水物(III)およびメタクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する構造単位を有していてもよい。かかる他の単量体としては、MA、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステルが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。SMA樹脂における、かかる他の単量体に由来する構造単位の含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0052] 上述SMA樹脂は、上述した芳香族ビニル化合物(II)、酸無水物(III)

およびメタクリル酸エステル並びに任意成分である他の単量体を重合することと得られる。かかる重合においては、通常、用いる単量体を混合して単量体混合物を調製したのち、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、溶液重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0053] 上述SMA樹脂のMwは40,000～300,000の範囲が好ましい。かかるMwが40,000以上であることで、本発明の押出樹脂板は耐擦傷性、耐衝撃性に優れるものとなり、300,000以下であることで成形加工性に優れ、本発明の押出樹脂板の生産性を高められる。

[0054] 上述樹脂組成物(1)は、上述したメタクリル樹脂と上述したSMA樹脂とを混合して得られる。かかる混合は、例えば熔融混合法、溶液混合法等が使用できる。熔融混合法では、例えば一軸又は多軸混練機、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の熔融混練機を用いて、必要に応じて、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガス雰囲気下で熔融混練を行う。溶液混合法では、メタクリル樹脂とSMA樹脂とを、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解させて混合する。

[0055] [メタクリル樹脂含有層]

本発明の一実施形態に用いられるメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、メタクリル樹脂とSMA樹脂以外の他の重合体を含有してもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これら他の重合体は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

本発明の一実施形態に用いられるメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂中

におけるこれら他の重合体の含有量は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

[0056] メタクリル樹脂に他の重合体および／または添加剤を含有させる際は、メタクリル樹脂を重合する際に添加しても、重合後に添加しても良い。

樹脂組成物(1)に他の重合体および／または添加剤を含有させる際は、メタクリル樹脂および／またはSMA樹脂を重合する際に添加しても、メタクリル樹脂およびSMA樹脂を混合する際に添加しても、メタクリル樹脂およびSMA樹脂を混合した後にさらに添加してもよい。

[0057] 本発明の一実施形態に用いられるメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂には、必要に応じて各種添加剤を添加していてもよい。かかる添加剤としては、例えば酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料・顔料、光拡散剤、艶消し剤、コアシェル粒子やブロック共重合体などの耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。これら添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定でき、メタクリル樹脂含有層を構成する樹脂100質量部に対して、例えば、酸化防止剤の含有量は0.01～1質量部、紫外線吸収剤の含有量は0.01～3質量部、光安定剤の含有量は0.01～3質量部、滑剤の含有量は0.01～3質量部、染料・顔料の含有量は0.01～3質量部とすることが好ましい。

[0058] 本発明の一実施形態に用いられるメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂は、メルトフローレート（以降適宜、「MFR」と記載する）が1～10g／10分の範囲であることが好ましく、1.5～7g／10分の範囲であることがより好ましく、2～4g／10分であることがさらに好ましい。MFRが1～10g／10分の範囲にあると、加熱溶融成形の安定性が良好である。

なお、本明細書におけるメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂のMFRとは、メルトインデクサーを用いて、温度230℃、3.8kg荷重下で測定

した値である。

[0059] [ポリカーボネート]

[0060] 本発明の押出樹脂板に用いるポリカーボネートは、好適には二価フェノールとカーボネート前駆体とを共重合して得られる。

[0061] 上述二価フェノールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられ、中でもビスフェノールAが好ましい。これらの二価フェノールは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0062] 上述カーボネート前駆体としては、ホスゲンなどのカルボニルハライド、ジフェニルカーボネートなどのカーボネートエステル、二価フェノールのジハロホルメートなどのハロホルメート等が挙げられる。これらのカーボネート前駆体は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0063] 上述ポリカーボネートの製造方法に特に制限はなく、例えば二価フェノールの水溶液とカーボネート前駆体の有機溶媒溶液とを界面で反応させる界面重合法や、二価フェノールとカーボネート前駆体とを高温、減圧、無溶媒条件下で反応させるエステル交換法などが挙げられる。

[0064] 上述ポリカーボネートのMwは10,000~100,000の範囲が好ましく、20,000~70,000の範囲であることがより好ましい。かかるMwが10,000以上であることで本発明の押出樹脂板は耐衝撃性、耐熱性に優れ、100,000以下であることで、ポリカーボネートは成形加工性に優れ、本発明の押出樹脂板の生産性を高められる。

[0065] 上述ポリカーボネートは、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含むしてもよい。かかる他の重合体としては、メタクリル樹脂、樹脂組成物(1)および上述樹脂組成物(1)が含まれていてもよい他の重合体

と同様のものを用いることができる。これら他の重合体は１種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。ポリカーボネートにおけるこれら他の重合体の含有量は１５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましい。

[0066] 上述ポリカーボネートには、必要に応じて各種添加剤を添加していてもよい。添加剤としては、上述メタクリル樹脂含有層を構成する樹脂が含有していてもよい添加剤と同様のものを用いることができる。これら添加剤の含有量は本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定でき、ポリカーボネート１００質量部に対して、酸化防止剤の含有量は０．０１～１質量部、紫外線吸収剤の含有量は０．０１～３質量部、光安定剤の含有量は０．０１～３質量部、滑剤の含有量は０．０１～３質量部、染料・顔料の含有量は０．０１～３質量部が好ましい。

[0067] 上述ポリカーボネートに他の重合体および／または添加剤を添加させる際は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを共重合する際に添加してもよいし、かかる共重合を終えた後、添加し溶融混練してもよい。

[0068] 上述ポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、１２０～１６０℃の範囲であることが好ましく、１３５～１５５℃の範囲であることがより好ましく、１４０～１５０℃の範囲であることがさらに好ましい。

[0069] 上述ポリカーボネートのＭＦＲは１～３０ｇ／１０分の範囲であるのが好ましく、３～２０ｇ／１０分の範囲であるのがより好ましく、５～１０ｇ／１０分の範囲であるのがさらに好ましい。ＭＦＲが１～３０ｇ／１０分の範囲にあると、加熱溶融成形の安定性が良好である。

なお、本明細書におけるポリカーボネートのＭＦＲとは、メルトインデクサーを用いて、温度３００℃、１．２ｋｇ荷重下の条件で測定したものである。

[0070] 上述ポリカーボネートは、市販品を用いてもよく、例えば、住化スタイルンポリカーボネート株式会社製「カリバー（登録商標）」および「ＳＤポリカ（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製「ユーピー

ロン／ノバレックス（登録商標）」、出光興産株式会社製「タフロン（登録商標）」、帝人化成株式会社製「パンライト（登録商標）」などが好適に使用できる。

[0071] [押出樹脂板]

押出樹脂板において、ポリカーボネート含有層の線膨張率（ $S_1$ ）とメタクリル樹脂含有層の線膨張率（ $S_2$ ）との関係式で表される線膨張比（ $SR$ ）は、ポリカーボネート含有層の線膨張率（ $S_1$ ）とメタクリル樹脂含有層の線膨張率（ $S_2$ ）との差（ $S_2 - S_1$ ）と、線膨張率（ $S_1$ ）との比である、計算式（ $(S_2 - S_1) / S_1$ ）で表す値と定義する。

線膨張比（ $SR$ ）は、 $-10\% \sim +5\%$ の範囲が好ましく、良好な反りの低減を実現する観点から線膨張比（ $SR$ ）は、 $-5\% \sim +2\%$ の範囲がより好ましい。線膨張比（ $SR$ ）がこの範囲であると、表面性が良好で残留応力に起因する反りが小さい押出樹脂板を得やすい。

[0072] 本発明の押出樹脂板は、その厚さが、好ましくは $0.1 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ である。薄すぎると剛性が不十分となる傾向がある。厚すぎると液晶表示装置などの軽量化の妨げになる傾向がある。

[0073] 本発明の押出樹脂板のメタクリル樹脂含有層の厚さは、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ である。この範囲であると、耐擦傷性と耐衝撃性のバランスが優れる。より好ましくは $25 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

本発明の押出樹脂板のポリカーボネート含有層の厚さは、好ましくは $0.1 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ である。薄すぎると耐衝撃性が不十分となる傾向がある。厚すぎると液晶表示装置などの軽量化の妨げになる傾向がある。

[0074] 本発明の押出樹脂板は、ポリカーボネート含有層の少なくとも片面にメタクリル樹脂含有層が積層されていれば、他の樹脂層を有していても良い。たとえば、ポリカーボネート含有層－メタクリル樹脂含有層の2層；メタクリル樹脂含有層－ポリカーボネート含有層－メタクリル樹脂含有層の3層；メ

タクリル樹脂含有層－ポリカーボネート含有層－他の樹脂層の3層；他の樹脂層－メタクリル樹脂含有層－ポリカーボネート含有層の3層；などの構成が挙げられる。

[0075] 本発明の押出樹脂板には、その少なくとも一方の面に硬化被膜を設けても良い。硬化被膜を設けることで耐擦傷性、低反射性などの機能を付与することができる。

[0076] 例えば耐擦傷性（ハードコート性）硬化被膜の厚さは、好ましくは2～30  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは5～20  $\mu\text{m}$ である。薄すぎると表面硬度が不十分となり、厚すぎると製造工程中の折り曲げによりクラックが発生する可能性がある。

[0077] また、例えば低反射性硬化被膜の厚さは、好ましくは80～200 nmであり、より好ましくは100～150 nmである。薄すぎても厚すぎても低反射性能が不十分となるためである。

[0078] [製造工程]

本発明の一実施形態における押出樹脂板は共押出しで製造される。ポリカーボネート含有層およびメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂は加熱溶融され、ポリカーボネート含有層の少なくとも片面にメタクリル樹脂含有層が積層された熱可塑性樹脂積層体の状態で、Tダイといわれる幅広形状の吐出口から溶融状態で押出され、第1冷却ロールおよび第2冷却ロールからなる一対のロールで挟んでシート状に形成される。熱可塑性樹脂積層体はその後さらに、第2冷却ロールに巻きかけた後、少なくとも第3冷却ロールに巻きかけることにより冷却される。また熱可塑性樹脂積層体（押出樹脂板16）はその後さらに、それ以上の冷却ロールで冷却される場合がある。

なお、主に、加熱溶融状態のものを熱可塑性樹脂積層体と表現し、固化したものを押出樹脂板と表現しているが、両者の明確な境界はない。

[0079] 図1には一実施形態としてTダイ11、第1～第3冷却ロール12～14、及び引き取りロール15からなる共押出装置による押出樹脂板の製造方法の概要を示した。Tダイ11から押し出された熱可塑性樹脂積層体が、第1

冷却ロール 1 2 及び第 2 冷却ロール 1 3 からなる一对のロールで挟んでシート状の押出樹脂板 1 6 に形成される。その後さらに、押出樹脂板 1 6 が第 3 冷却ロール 1 4 で冷却され、一对のロールからなる引き取りロール 1 5 により引き取られる。この場合は、第 3 冷却ロール 1 4 が最後に巻きかける冷却ロールとなる。

図 1 以外の形態として、第 3 冷却ロールと引き取りロールの間に別途ロールを設置しても良い。この場合、最後に巻きかけるロールは、第 3 冷却ロールまたは第 3 冷却ロールと引き取りロールの間に設置したロールのうち、熱可塑性樹脂積層体を巻きかけた最終のロールとなる。

以下では、簡略化のため、最後に巻きかける冷却ロールが第 3 冷却ロールである図 1 の形態を例に説明をする。なお、本発明はこの形態に限られるものではない。

[0080] この場合の T ダイの方式としては、加熱溶融状態のポリカーボネート含有層およびメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂を、T ダイ流入前に積層するフィードブロック方式、T ダイ内部で積層されるマルチマニホールド方式などを採用できる。押出樹脂板を構成する各層間の界面の平滑性を高める観点から、マルチマニホールド方式が好ましい。

[0081] また、この場合のポリシングロールとしては、金属ロールや外周部に金属製薄膜を備えた弾性ロール（以下、金属弾性ロールという場合がある。）などが挙げられる。金属ロールとしては、高剛性であれば特に限定されず、例えば、ドリルドロール、スパイラルロール等が挙げられる。金属ロールの表面状態は、特に限定されず、例えば、鏡面であってもよく、模様や凹凸等があってもよい。金属弾性ロールは、例えば、略円柱状の回転自在に設けられた軸ロールと、この軸ロールの外周面を覆うように配置され、シート状熱可塑性樹脂に接触する円筒形の金属製薄膜と、これら軸ロールおよび金属製薄膜の間に封入された流体とからなり、流体により金属弾性ロールは弾性を示す。軸ロールは、特に限定されず、例えば、ステンレス鋼等からなる。金属製薄膜は、例えば、ステンレス鋼などからなり、その厚みは 2 ～ 5 mm 程度

であるのが好ましい。金属製薄膜は、屈曲性や可撓性等を有しているのが好ましく、溶接継ぎ部のないシームレス構造であるのが好ましい。このような金属製薄膜を備えた金属弾性ロールは、耐久性に優れると共に、金属製薄膜を鏡面化すれば通常の鏡面ロールと同様の取り扱いができ、金属製薄膜に模様や凹凸を付与すればその形状を転写できるロールになるので、使い勝手がよい。

[0082] ポリカーボネート含有層およびメタクリル樹脂含有層を構成する樹脂は、多層成形前および／又は多層成形時に、フィルターにより溶融濾過することが好ましい。溶融濾過した各樹脂を用いて多層成形することにより、異物やゲルに起因する欠点の少ない押出樹脂板が得られる。使用されるフィルターの濾材に特に限定はなく、使用温度、粘度、濾過精度により適宜選択され、例えばポリプロピレン、コットン、ポリエステル、レーヨン、グラスファイバー等からなる不織布；フェノール樹脂含浸セルロース製のシート状物；金属繊維不織布焼結シート状物；金属粉末焼結シート状物；金網；あるいはこれらを組み合わせて用いることができる。中でも耐熱性および耐久性の観点から金属繊維不織布焼結シート状物を複数枚積層して用いることが好ましい。

[0083] 前記フィルターの濾過精度に特に制限はないが、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0084] 本発明の一実施形態による押出樹脂板は、第3冷却ロール14から剥離する樹脂全体の温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}$ から $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。その理由は、第3冷却ロール14から剥離する樹脂全体の温度がポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）より低いと押出樹脂板が第3冷却ロールの形状を転写し反りが大きくなるためである。一方、第3冷却ロール14から剥離する樹脂全体の温度が第3冷却ロールと接する樹脂層のガラス転移温度（ $T_g$ ）より高すぎると押出樹脂板は綺麗な表面性を得ることができないためである。なお、樹脂全体

の温度は、押出樹脂板のいずれかの面に関係なく、ポリカーボネート樹脂とメタクリル樹脂とが積層された樹脂全体の温度を測定して用いる。温度測定には赤外線放射温度計を用いればよい。

[0085] 本発明の一実施形態による押出樹脂板は、線膨張比（ $SR$ ）を $-10\%$ ～ $+5\%$ の範囲とすることが好ましく、また、メタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）を $115^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。その理由を以下述べる。

[0086] 第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板は、引き取りロール15に挟み込まれるまでの間、第3冷却ロール14と引き取りロール15にそれぞれ挟み込まれているためほぼ平らな形状となっている。第3冷却ロール14から剥離した直後の押出樹脂板の温度はポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}$ から $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲であるが引き取りロール15近傍の押出樹脂板の温度は室温に冷やされるためほぼ常温となる。

[0087] ところで、例えば第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板の温度が $150^{\circ}\text{C}$ であり、引き取りロール近傍の押出樹脂板の温度が $25^{\circ}\text{C}$ であったとする。ポリカーボネート含有層の線膨張率（ $S_1$ ）とメタクリル樹脂含有層の線膨張率（ $S_2$ ）に差があった場合、具体的には、線膨張比（ $SR$ ）である $(S_1 - S_2) / S_1$ がゼロ以外の場合、線膨張率が大きい側に収縮し反りが発生する。

[0088] また、例えば、メタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が $100^{\circ}\text{C}$ であり、ポリカーボネート含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）が $150^{\circ}\text{C}$ であったとする。この場合、第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板の温度が $150^{\circ}\text{C}$ であるから、ポリカーボネート含有層は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）の $150^{\circ}\text{C}$ から常温に冷やされることとなる。従って、ポリカーボネート含有層では、ほぼ線膨張率に沿った収縮となる。

一方、メタクリル樹脂含有層は、ガラス転移温度より高温の領域（ $150^{\circ}\text{C}$ ）からガラス転移温度（ $T_g$ ）の $100^{\circ}\text{C}$ 近傍まで冷却される。従って、ポリカーボネート含有層の線膨張率（ $S_1$ ）とメタクリル樹脂含有層を構成

する樹脂の線膨張率（ $S_2$ ）に差がない場合であっても、メタクリル樹脂含有層では、線膨張率を越える大きな収縮が発生する。

[0089] ここで、一般的な樹脂は、ガラス転移温度以下で弾性体であるが、ガラス転移温度以上で一旦、粘性と弾性の機能を併せ持った粘弾性体となる。

上述の弾性体は、応力を加えると歪みを生じるが除荷すると歪み解消するのに対して、粘弾性体は応力を加えたままガラス転移温度に冷却されると残留歪みとなる。第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板の温度が、例えば150℃であり、メタクリル樹脂含有層及びポリカーボネート含有層が上述したガラス転移温度である場合には、押出樹脂板は、第3冷却ロール14から剥離した直後、ポリカーボネート含有層が弾性体であるのに対してメタクリル樹脂含有層は粘弾性体である。つまり、第3冷却ロール14から押出樹脂板を剥離した直後、粘弾性体であるメタクリル樹脂含有層のみに収縮歪が発生することになる。言い換えると、弾性体であるポリカーボネート層は、応力に対して可逆的であるため、応力の負荷・除荷があっても歪まない。これに対して、粘弾性体であるメタクリル樹脂含有層は、応力の負荷・除荷により残留歪みが生じる。

[0090] 以上のことからポリカーボネート含有層の線膨張率（ $S_1$ ）とメタクリル樹脂含有層の線膨張率（ $S_2$ ）に差があった場合、言い換えれば線膨張比（ $S_R$ ）の絶対値が大きい場合は、弾性体における収縮差による反りが生じるため、引き取りロール15から押出樹脂板が開放された時点で反りが発生する。

[0091] また、メタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）がポリカーボネート含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）より低く、かつ、第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板の温度がメタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）とポリカーボネート含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）との間である場合には、弾性体と粘弾性体における収縮差によりメタクリル樹脂含有層に歪が残留する。この残留歪は、高温および高温高湿条件に曝されることで歪を開放し反りが発生する傾向がある。ここで、第3冷却ロール14から剥離した

直後の押出樹脂板の温度はポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}\sim+15^{\circ}\text{C}$ であるためポリカーボネートも粘弾性体の状態が存在する。ここで、押出樹脂板の温度は、引き取りロール15までに常温に冷やされるが、メタクリル樹脂含有層もポリカーボネート含有層も同時に常温まで冷やされる。そのため、第3冷却ロール14から剥離した直後から引き取りロール15までの押出樹脂板の温度は、ポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）とメタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）を含むこととなる。つまり、押出樹脂板の温度がポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）からメタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）に冷えていく中でメタクリル樹脂含有層に歪みが残留することとなる。

[0092] 一方、原理的には、第3冷却ロール14から剥離した押出樹脂板の温度を $150^{\circ}\text{C}$ より低くすれば線膨張比（ $SR$ ）による反りおよび残留応力が減少傾向となるため、反りは小さくなる。しかしながら、上述のように、押出樹脂板が第3冷却ロール14の形状を転写することにより生じる反りが大きくなり好ましくない。

[0093] このことから、本願の目的を達するためには、第3冷却ロール14から剥離する樹脂の温度はポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}$ から $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲とし線膨張比（ $SR$ ）を $-10\%\sim+5\%$ の範囲とし、メタクリル樹脂含有層のガラス転移温度（ $T_g$ ）を $115^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが、反りの小さい良好な押出樹脂板を得るためには好ましい。

[0094] レターデーションとは、分子主鎖方向の光とそれに垂直な方向の光の位相差の事である。高分子は一般に加熱成形されることで任意の形状を得ることができるが、その加熱、冷却過程において一定の応力が発生し、分子が配向してレターデーションが発生することが知られている。そこで、レターデーションを制御するためには分子の配向を制御する必要がある。分子の配向は、例えば高分子のガラス転移温度近傍での成形時の応力により発生している。

[0095] 本発明者は押出成形の過程で製造条件を種々調整する事により分子の配向

を制御し、押出樹脂板成形後の加熱による少なくとも幅方向の一部における面内のレターデーション値（以下、単に「面内のレターデーション値」と記載することがある。）の減少を防止する方法を見出した。以下に、周速度比の影響、加熱条件に分けて説明する。

[0096] <周速度比の影響について>

周速度比とは第2冷却ロール13に対するそれ以外の任意の冷却ロール及び引取りロールの周速度の比である。以後、第2冷却ロールの周速度は $V_2$ 、第3冷却ロールの周速度は $V_3$ 、引取ロールの周速度は $V_4$ と表すこととする。

第2冷却ロール13に対する第3冷却ロール14の周速度比（ $V_3/V_2$ ）と面内のレターデーション値の関係を以下のように所定の条件で評価した。

上述の第3冷却ロール14から剥離する樹脂の温度はポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}$ から $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲に調整する。

樹脂が第3冷却ロール14に接触する樹脂の温度は、樹脂が第3冷却ロールで冷却されるため、第3冷却ロール14から剥離する樹脂の温度より高い。つまり、樹脂が第3冷却ロール14に接触する樹脂の温度は、ポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}$ から $+15^{\circ}\text{C}$ よりも高く、例えばガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $+20^{\circ}\text{C}$ 付近になる。この場合、第3冷却ロール14の周速度比（ $V_3/V_2$ ）を大きくし押出樹脂板に大きな引張り応力を掛けたとしても、樹脂の分子が配向し難い高い温度領域の樹脂の温度のため、面内のレターデーション値が大きく増加しなかったと推定した。（後述する実施例14参照）

[0097] 第2冷却ロール13に対する引き取りロール15の周速度比（ $V_4/V_2$ ）と、面内のレターデーション値の関係を評価した結果、その周速度比（ $V_4/V_2$ ）が大きいほど面内のレターデーション値が増すことが分かった。

その理由は、樹脂が第3冷却ロール14から剥離する際の樹脂温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）より少し高い温度、具体的には当該

ガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して、 $-2^{\circ}\text{C}\sim+15^{\circ}\text{C}$ の範囲に調整に調整し、引き取りロール15の周速度比を大きくし、押出樹脂板に大きな引張り応力を掛けることにより、樹脂の分子が配向しやすい温度領域になるためと思われる。

[0098] 次に押出樹脂板を加熱した時の面内のレターデーション値が低下する程度を検討した。

樹脂が第3冷却ロール14から剥離する際の樹脂温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）より低い場合に第2冷却ロール13と引き取りロール15の周速度比（ $V_4/V_2$ ）を徐々に大きくした場合は、面内のレターデーション値が徐々に大きくなるが、加熱後の面内のレターデーション値の低下率は大きくなることが分かった（後述する比較例1，2参照）。

[0099] 樹脂が第3冷却ロール14から剥離する際の樹脂温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}\sim15^{\circ}\text{C}$ の範囲の場合に第2冷却ロール13と引き取りロール15の周速度比（ $V_4/V_2$ ）を徐々に大きくした場合は、面内のレターデーション値が徐々に大きくなるが加熱時の面内のレターデーション値の低下量は大きく変化しなかった（後述する実施例10，11，12参照）。

その理由は、樹脂が第3冷却ロール14から剥離する際の樹脂温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}\sim15^{\circ}\text{C}$ の範囲に調整に調整し、引き取りロール15の周速度比を大きくし、押出樹脂板に大きな引張り応力を掛けることにより、樹脂の分子が配向するためか、加熱温度がポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）より低い温度で実施しているため樹脂の配向が緩和し難いためと思われる。

[0100] このことから、本発明の目的を達するためには、第3冷却ロール14から剥離する際の樹脂温度をポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）に対して $-2^{\circ}\text{C}\sim15^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御し冷却ロール13と引き取りロール15の周速度比を調整して面内のレターデーション値を制御すればよいことが分かった。

[0101] 具体的には、例えば、引取りロールと第2冷却ロールとの周速度比（ $V_4/V_2$ ）を0.98以上1.01以下とする。

尚、第2冷却ロール13と引き取りロール15の周速度比が1.01を超えた場合は、面内のレターデーション値が600nmを超える傾向があり（後述する比較例5参照）、0.98未満の場合は、50nm未満となる傾向がある（後述する比較例6参照）。面内のレターデーション値を好ましい範囲にする観点から、第2冷却ロール13と引き取りロール15の周速度比は、0.985～0.995がより好ましい。（後述する実施例10参照）

[0102] 尚、液晶ディスプレイ保護板の面内のレターデーション値が600nmを超えた場合は、偏光サングラスなどの偏光フィルターを通して見た場合に可視光範囲の各波長の透過率の差が大きくなるためさまざまな色が見え視認しづらくなる。一方、50nm未満の場合は、可視光範囲の全波長での透過率が大きく減下し真っ黒な画像となり視認し難い。50nm～600nmの範囲内では、値が大きいほど明るい画像となり、値が小さいほど色が軽減する。特に、面内のレターデーション値を80nm～350nmとした場合に明るさと色のバランスが良好で視認性に優れて好ましい。

[0103] <加熱条件>

本発明における加熱条件に関しては75℃～100℃の範囲とするが、測定する場合には、75℃、5時間と、100℃、5時間とのうちの一方を用いる。上記加熱環境は、一般的な硬化被膜を形成する過程における加熱温度及び時間を参考としたものであり、この加熱環境に耐えてレターデーションを維持できることが好ましい。

[0104] 具体的には、試験片を100℃±3℃または75℃±3℃に管理されたオーブン内に5時間投入することでの測定が行われる。

[0105] 以上説明したように、上述した押出樹脂板の製造方法では、製造された押出樹脂板が以下の特性を有するように制御することが好ましい。

押出樹脂板が、押出樹脂板を75℃から100℃の温度で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーショ

ン値が50～600nmであり、加熱前後での面内のレターデーション値の低下率が15%未満となるように、製造工程を制御することが好ましい。

さらに、押出樹脂板が、加熱前後において、少なくとも幅方向の一部で面内のレターデーション値が80～350nmとなるように、製造工程を制御することが好ましい。

さらに、押出樹脂板が、加熱前後での面内のレターデーション値の低下率が10%未満となるように、製造工程を制御することが好ましい。

[0106] 本発明の押出樹脂板は、上述した特性を有するため、65℃～110℃の温度で1～30時間加熱する工程を経て、液晶ディスプレイ保護板等に好適な押出樹脂板とすることができる。

[0107] <用途>

本発明の押出樹脂板は、表面性が良好で、反りの発生が抑制され、高温に加熱しても面内のレターデーション値の低下率が小さく、適切な面内のレターデーション値を有しているため、当該押出樹脂板及び当該押出樹脂板を加熱した樹脂板は、各種用途に用いることができる。特に、銀行など金融機関のATM、自動販売機、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、デジタルオーディオプレーヤー、携帯ゲーム機、タブレット型パーソナルコンピュータ、コピー機、ファックス、カーナビなどのデジタル情報機器のタッチパネルの保護板；液晶ディスプレイ保護板；として特に有用である。

## 実施例

[0108] 以下、実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。但し、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

押出樹脂板の物性を以下の方法にて測定した。

[0109] [ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）]

得られた押出樹脂板を減圧下（1kPa）で80℃、24時間乾燥した後、10mgの試験片を切り出して、アルミパンで封止し、示差走査熱量計（「DSC-50」、株式会社リガク製）を用いて、30分以上窒素置換を行った。その後、10ml／分の窒素気流中、一旦25℃から200℃まで2

0℃／分の速度で昇温して、10分間保持し、25℃まで冷却した（1次走査）。次いで、10℃／分の速度で200℃まで昇温して（2次走査）、2次走査で得られた結果から、中点法でガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を算出した。なお、2種以上の樹脂を含有することで複数のガラス転移温度が得られる場合は、主成分の樹脂に由来する値をガラス転移温度として採用した。

[0110] 〔線膨張率〕

線膨張率は、単位温度変化あたりの長さ変化率として定義される。線膨張率は、熱機械分析装置（「TMA4000」ブルカー・エイックスエス株式会社製）を使用しJIS K7197に準じて測定した。すなわち、各測定する樹脂をプレス成形したシート状の押出樹脂板を平滑な端面を形成すべくダイヤモンドソーを用い、一辺の長さが5mm×5mm、高さ10mmの四角柱状に加工し、加工した各試料を石英の板の上に5mm×5mmの面を石英板に接するように置き、その上に、円筒状の棒を置いて、5gの圧縮荷重をかけ固定した。次いで、空気雰囲気下、昇温速度3℃／分で25℃（室温）から各試料のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）のマイナス10℃まで昇温して、25℃（室温）まで冷却した（1次走査）。そして、昇温速度3℃／分で25℃（室温）から各試料のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）のプラス20℃まで昇温した（2次走査）。2次走査時の各温度における膨張率を測定し、30℃～80℃の範囲における平均線膨張率を求めた。

[0111] 〔反り量〕

実施例および比較例の押出樹脂板を押出流れ方向に対して平行な方向が短辺、押出流れ方向に対して垂直な方向が長辺となるように長方形に切り出して、短辺65mm、長辺110mmの試験片を作製した。作製した試験片を、定盤上にメタクリル樹脂含有層が上向きとなるよう置き、温度23℃、相対湿度50%の環境に24時間放置した。その後、隙間ゲージを用いて試験片と定盤との隙間の最大値を測定し、この値を初期反り量とした。次いで、温度85℃、相対湿度85%に設定した環境試験機の中に前記試験片を、ガラス定盤上にメタクリル樹脂含有層が上向きとなるよう置き、その状態で7

2時間放置した後、相対湿度50%、23℃環境下で4時間放置した。その後、前記同様に測定し、この値を高温高湿後の反り量とした。試験片を、定盤上にメタクリル樹脂含有層が上向きとなるよう置き、下向きに凸の反りの符号をプラスとし、上向きに凸の反りの符号をマイナスとした。反り量は±0.5mm以下を合格とした。

[0112] [加熱条件]

試験片は、ランニングソーにより切断し、100mm四方のものを作製した。加熱は、試験片を100℃±3℃に管理されたオーブン内に5時間投入した。

[0113] [レターデーション値の測定]

試験片は、ランニングソーにより切断し、100mm四方のものを作製した。レターデーション値は、試験片を23℃±3℃の環境下に10分以上放置し株式会社フォトニックラティス製 WPA-100(-L)により測定した。測定位置は、試験片の中央付近を測定した。

また、上記加熱条件を経た試験片に対して、同様にして測定をした。

レターデーションの変化率は以下の式から求めた。

変化率(%) =

$$\left( \left[ \text{加熱前のレターデーション値} \right] - \left[ \text{加熱後のレターデーション値} \right] \right) / \left[ \text{加熱前のレターデーション値} \right] \times 100$$

[0114] [偏光サングラス装着時の目視評価方法]

試験片は、ランニングソーにより切断し、100mm四方のものを作製した。

次に目から35cm離れた位置に液晶表示装置を配置して画像を表示した。そして実施例および比較例にかかる加熱前の試験片を液晶表示装置と目の間の、目から30cm離れた位置に表示装置の画面と平行に配置した。試験片のメタクリル樹脂含有層側が目の方向を向くようにした。

まず偏光サングラスを装着せずに、試験片の厚さ方向に通して、画像を目視した。

次に、偏光サングラスを装着して、顔を画像に向けたまま左右に首を傾けて、上記と同様に画像を目視した。

その後、加熱前の試験片を加熱後の試験片に変えた以外は上記と同様にし、偏光サングラスを装着しない場合及び装着した場合について画像を目視した。

○：画像の見え方は偏光サングラスの装着有無によって顕著な変化がなく、画像は問題なく視認できた。

×：画像の見え方は、偏光サングラスを装着しない場合に比べ、装着した場合は首をある角度に傾けた時に暗い映像となったか、あるいは濃い着色が見られ、画像が見えにくかった。

[0115] 〔表面性〕

蛍光灯が設置された室内にて、押出樹脂板の両面を肉眼観察し、次の基準で表面性を評価した。

○：押出樹脂板表面にチャタマークが見えない。

△：押出樹脂板表面にチャタマークが見えるが、目立たない

×：押出樹脂板表面にチャタマークが目立つ。

[0116] 〔樹脂温度〕

第3冷却ロール14から剥離する位置において押出樹脂板16全体の温度を赤外線放射温度計で測定した。このようにして測定した温度を樹脂温度（TT）と称することにする。

[0117] 〔メタクリル樹脂A〕

株式会社クラレ製「パラペット（登録商標）HR」（温度230℃、3.8kg荷重下でのMFR=2.0cm<sup>3</sup>/10分）をメタクリル樹脂Aとして用意した。

[0118] 〔メタクリル樹脂B〕

メタクリル酸メチルと8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルメタクリレートとのラジカル重合によって得られる共重合体をメタクリル樹脂Bとして用意した。

なお、8-トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレートが、メタクリル酸メチルと8-トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカニルメタクリレートの合計量に占める仕込み比率（質量百分率）を、TC比率と称することにする。

[0119] 〔樹脂組成物（1）〕

製造例では、下記に示すメタクリル樹脂およびSMA樹脂を使用した。

<メタクリル樹脂>

メタクリル樹脂は、上述、株式会社クラレ製「パラペット（登録商標） HR」（メタクリル樹脂Aと同じ）をメタクリル樹脂として用意した。

<SMA樹脂>

SMA樹脂は以下の方法で入手できる。

WO 2010/013557に記載の方法で、スチレン-無水マレイン酸-MMA共重合体であるSMA樹脂を得ることができる。

用いたSMA樹脂の質量組成比および重量平均分子量（Mw）を表1に示す。

[0120] [表1]

|     | 樹脂組成（重量％） |         |     | Mw     |
|-----|-----------|---------|-----|--------|
|     | スチレン      | 無水マレイン酸 | MMA |        |
| SMA | 56        | 18      | 26  | 150000 |

[0121] <質量組成比>

SMA樹脂の共重合組成は、下記の手順で<sup>13</sup>C-NMR法により求めた。

<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、核磁気共鳴装置（日本電子社製 GX-270）を用いた。SMA樹脂1.5gを重水素化クロロホルム1.5mlに溶解させて試料溶液を調整し、室温環境下、積算回数4000～5000回の条件にて、測定した。測定結果より、以下の値を求めた。

- ・〔スチレン単位中のベンゼン環（炭素数6）のカーボンピーク（127、134、143 ppm付近）の積分強度〕／6
- ・〔無水マレイン酸単位中のカルボニル部位（炭素数2）のカーボンピーク（170 ppm付近）の積分強度〕／2
- ・〔MMA単位中のカルボニル部位（炭素数1）のカーボンピーク（175 ppm付近）の積分強度〕／1

以上の値の面積比から、試料中のスチレン単位、無水マレイン酸単位、MMA単位のマール比を求めた。得られたマール比とそれぞれのモノマー単位の質量比（スチレン単位：無水マレイン酸単位：MMA単位＝104：98：100）から、SMA樹脂中の各単量体の質量組成を求めた。

[0122] <重量平均分子量（Mw）>

SMA樹脂のMwは、下記の手順でGPC法により求めた。

溶離液としてテトラヒドロフラン、カラムとして東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2本とSuper HZ4000を直列に繋いだものを用いた。GPC装置として、示差屈折率検出器（RI検出器）を備えた東ソー株式会社製のHLC-8320（品番）を使用した。SMA樹脂4 mgをテトラヒドロフラン5 mlに溶解させて試料溶液を調整した。カラムオープンの温度を40℃に設定し、溶離液流量0.35 ml／分で、試料溶液20 μlを注入して、クロマトグラムを測定した。分子量が400～5000000の範囲内にある標準ポリスチレン10点をGPCで測定し、保持時間と分子量との関係を示す検量線を作成した。この検量線に基づいてMw決定した。

[0123] 樹脂組成物（1）におけるSMA樹脂がメタクリル樹脂AとSMA樹脂の合計量に占める仕込み比率（質量百分率）を、SMA比率と称することにする。

[0124] [ポリカーボネート]

住化スタイロンポリカーボネート株式会社製「SDポリカ（登録商標）PCX」（温度300℃、1.2 kg荷重下でのMFR＝6.7 g／10分

、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) =  $150^{\circ}\text{C}$ 、線膨張率 =  $6.93 \times 10^{-5} / \text{K}$ ) をポリカーボネートとして用意した。

[0125] [実施例 1]

(押出樹脂板の製造方法)

TC 比率 20 質量%のメタクリル樹脂 B (ガラス転移温度:  $120^{\circ}\text{C}$ 、線膨張率:  $7.30 \times 10^{-5} / \text{K}$ ) を  $65\text{ mm } \phi$  一軸押出機 [東芝機械株式会社製] で、ポリカーボネートを  $150\text{ mm } \phi$  一軸押出機 [東芝機械株式会社製] でそれぞれ熔融し、両者を、マルチマニホールド型ダイスを介して積層した。積層した樹脂 (押出樹脂板 16、熔融状態の熱可塑性樹脂積層体) を図 1 で示すような第 1 冷却ロール 12 と第 2 冷却ロール 13 との間に挟み込んで第 2 冷却ロール 13 に巻き掛けた後、第 3 冷却ロール 14 に巻き掛けることにより冷却し、引取りロール 15 によって押出樹脂板 16 を引き取り製造した。樹脂温度 ( $T_T$ ) は、第 2 冷却ロール 13 及び、第 3 冷却ロール 14 の温度を制御することで  $150^{\circ}\text{C}$  に調整した。また、第 2 冷却ロール 13 と引き取りロール 15 の周速度比 ( $V_4 / V_2$ ) を 0.995 に、第 2 冷却ロール 13 と第 3 冷却ロール 14 の周速度比 ( $V_3 / V_2$ ) を 1.005 に調整した。第 3 冷却ロール 14 側にポリカーボネート含有層側が接するようにした。メタクリル樹脂含有層の厚みを  $0.075\text{ mm}$ 、ポリカーボネート含有層の厚みを  $0.925\text{ mm}$  とした。製造条件及び得られた押出樹脂板の評価結果を表 2 に示す。

[0126] [実施例 2 ~ 4]

TC 比率 20 質量%のメタクリル樹脂 B に代えて、表 2 の「メタクリル樹脂含有層」の欄に記載の TC 比率を有するメタクリル樹脂 B を用い、樹脂温度 ( $T_T$ ) を表 2 に記載のとおり調整した以外は、実施例 1 と同様にして押出樹脂板を製造した。製造条件及び得られた押出樹脂板の評価結果を表 2 に示す。

[0127] [実施例 5]

TC 比率 20 質量%のメタクリル樹脂 B に代わりに、SMA 比率 20 質量

%の樹脂組成物（１）を用い、表２に記載のとおり実施例１と同様にして押出樹脂板を製造した。

[0128]     [実施例６～１５、比較例２～６]

SMA比率２０質量%の樹脂組成物（１）の代わりに、表２の「メタクリル樹脂含有層」に記載のSMA比率を有する樹脂組成物（１）を用い、各条件を表２に記載の通り変更した以外は、実施例５と同様にして押出樹脂板を製造した。製造条件及び得られた押出樹脂板の評価結果を表２に示す。

[0129]     [比較例１]

TC比率２０質量%のメタクリル樹脂Ｂの代わりに、メタクリル樹脂Ａを用いた以外は、表２に記載のとおり実施例１と同様にして押出樹脂板を製造した。製造条件及び得られた押出樹脂板の評価結果を表２に示す。

[0130]

[表2]

|        | メタクリル樹脂含有層   | T T (°C) | V 3 / V 2 | V 4 / V 2 | T g (°C) | 線膨張率<br>(10 <sup>-5</sup> /K) | 線膨張比 | 反り量<br>(mm) |       | レターデーション<br>(nm) |     | 変化率 | 表面性 |
|--------|--------------|----------|-----------|-----------|----------|-------------------------------|------|-------------|-------|------------------|-----|-----|-----|
|        |              |          |           |           |          |                               |      | 初期          | 高温高湿後 | 初期               | 加熱後 |     |     |
| 実施例 1  | TC比率20%質量%   | 150      | 1.005     | 0.995     | 120      | 7.30                          | +5%  | -0.1        | +0.5  | 320              | 305 | 5%  | ○   |
| 実施例 2  | TC比率35%質量%   | 150      | 1.005     | 0.995     | 130      | 7.10                          | +2%  | -0.2        | +0.3  | 315              | 300 | 5%  | ○   |
| 実施例 3  | TC比率45%質量%   | 155      | 1.005     | 0.995     | 137      | 6.97                          | +1%  | 0.0         | +0.3  | 300              | 290 | 3%  | ○   |
| 実施例 4  | TC比率60%質量%   | 155      | 1.005     | 0.995     | 150      | 6.77                          | -2%  | -0.1        | +0.1  | 305              | 290 | 5%  | ○   |
| 実施例 5  | SMA比率20%質量%  | 150      | 1.005     | 0.995     | 120      | 7.28                          | +5%  | -0.1        | +0.5  | 320              | 310 | 3%  | ○   |
| 実施例 6  | SMA比率50%質量%  | 150      | 1.005     | 0.995     | 130      | 6.87                          | -1%  | -0.3        | +0.1  | 320              | 305 | 5%  | ○   |
| 実施例 7  | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 0.995     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 305              | 290 | 5%  | ○   |
| 実施例 8  | SMA比率100%質量% | 155      | 1.005     | 0.995     | 138      | 6.25                          | -10% | -0.3        | -0.1  | 305              | 295 | 3%  | ○   |
| 実施例 9  | SMA比率70%質量%  | 165      | 1.005     | 0.995     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 280              | 275 | 2%  | ○   |
| 実施例 10 | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 0.99      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 220              | 210 | 5%  | ○   |
| 実施例 11 | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 1.00      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 410              | 395 | 4%  | ○   |
| 実施例 12 | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 1.01      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 600              | 570 | 5%  | ○   |
| 実施例 13 | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 0.98      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 55               | 52  | 5%  | ○   |
| 実施例 14 | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.010     | 0.99      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 218              | 209 | 4%  | ○   |
| 実施例 15 | SMA比率5%質量%   | 150      | 1.005     | 0.995     | 116      | 7.49                          | +8%  | +0.3        | +1.1  | 325              | 315 | 3%  | ○   |
| 比較例 1  | メタクリル樹脂A     | 150      | 1.005     | 0.995     | 110      | 7.56                          | +9%  | +0.3        | +1.2  | 320              | 305 | 5%  | ○   |
| 比較例 2  | SMA比率70%質量%  | 145      | 1.005     | 0.995     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.6        | -0.3  | 250              | 210 | 16% | ○   |
| 比較例 3  | SMA比率70%質量%  | 145      | 1.005     | 1.00      | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.6        | -0.3  | 350              | 280 | 20% | ○   |
| 比較例 4  | SMA比率70%質量%  | 170      | 1.005     | 0.995     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 280              | 275 | 2%  | ×   |
| 比較例 5  | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 1.015     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 850              | 810 | 5%  | ○   |
| 比較例 6  | SMA比率70%質量%  | 155      | 1.005     | 0.975     | 132      | 6.59                          | -5%  | -0.2        | +0.1  | 30               | 27  | 10% | ○   |

[0131] 表2では、実施例及び比較例それぞれについて、メタクリル樹脂含有層として用いた樹脂または樹脂組成物の種類、樹脂温度（T T）、周速度比（V 3 / V 2）、周速度比（V 4 / V 2）、ガラス転移温度（T g）、メタクリル樹脂含有層の線膨張率、押出樹脂板における線膨張比（S R）、初期及び高温多湿後の反り量、加熱前後のレターデーション、加熱前後のレターデーションの変化率及び、表面性の測定結果を示す。

[0132] 実施例1から4では、TC比率20～60質量%のメタクリル樹脂Bを含有する層とポリカーボネート含有層とを積層した押出樹脂板を製造して試験した。表2に示すように、実施例3のTC比率45%のメタクリル樹脂Bを

含有する層を用いる場合では、ガラス転移温度（ $T_g$ ）、線膨張率比（ $SR$ ）、反り量並びにレターデーションの値及び変化率を考慮すると最も好ましい結果となった。

[0133] 実施例 5 から 14 では、 $SMA$  比率 20～100 質量%の樹脂組成物（1）を含有する層とポリカーボネート含有層とを積層した押出樹脂板を製造して試験した。表 2 に示すように、実施例 7、9 の  $SMA$  比率 70 質量%の樹脂組成物（1）を含有する層を用いる場合では、レターデーションの値及び変化率が好適であり、反り量の絶対値も小さく、最も好ましい結果となった。

[0134] また、実施例 1～9 では、周速度比（ $V_4/V_2$ ）を 0.995 一定とした。

実施例 10～14 では、 $SMA$  比率 70 質量%の樹脂組成物（1）を含有する層を用い、樹脂温度（ $TT$ ）を 155℃に固定し周速度比（ $V_4/V_2$ ）を 0.98～1.01 とした。

[0135] 一方、比較例 1 では、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が低く高温高湿後の反りが大きかった。比較例 2、3 では、樹脂温度（ $TT$ ）を低くしたところ、反り量の大きい押出樹脂板となった。また、加熱前後での面内のレターデーション値の低下率が大きかった。

比較例 4 では、樹脂温度（ $TT$ ）を高くしたところ、表面性が悪い押出樹脂板となった。比較例 5 では、周速度比（ $V_4/V_2$ ）を高くしたところ、レターデーション値が高い押出樹脂板となった。比較例 6 では、周速度比（ $V_4/V_2$ ）を低くしたところ、レターデーション値が低い押出樹脂板となった。

### 産業上の利用可能性

[0136] 本発明の製造方法で得られる押出樹脂板は、例えば、液晶ディスプレイ保護板やタッチパネルの保護カバーに使用でき、車載用表示装置、携帯電話、スマートフォン、パソコン、テレビなどに好適である。

[0137] なお、本発明は上述実施の形態に限られたものではなく、趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

### 符号の説明

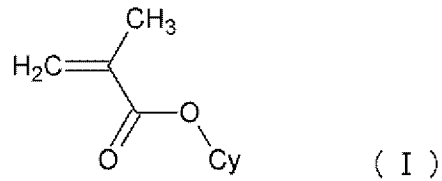
- [0138] 1 1 Tダイ  
1 2 第1冷却ロール  
1 3 第2冷却ロール  
1 4 第3冷却ロール  
1 5 引き取りロール  
1 6 押出樹脂板（熱可塑性樹脂積層体）

## 請求の範囲

- [請求項1]       ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面にメタクリル樹脂を含有する層が積層された押出樹脂板の製造方法であって、
- 前記メタクリル樹脂を含有する層のガラス転移温度が $115^{\circ}\text{C}$ 以上であり、
- 前記ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面に前記メタクリル樹脂を含有する層が積層された熱可塑性樹脂積層体を熔融状態でTダイから押出し、
- 第1冷却ロールと第2冷却ロールとの間に前記熱可塑性樹脂積層体を挟み込み、
- 前記熱可塑性樹脂積層体を前記第2冷却ロールに巻き掛けた後、第3冷却ロールに巻き掛けることにより冷却し、
- 前記熱可塑性樹脂積層体を引取りロールによって引き取る工程を含み、
- 最後に巻き掛ける冷却ロールから前記熱可塑性樹脂積層体が剥離する位置において、樹脂全体の温度を、前記ポリカーボネートを含有する層のガラス転移温度に対し $-2^{\circ}\text{C}\sim+15^{\circ}\text{C}$ の範囲とし、
- 前記引取りロールの周速度( $V_4$ )と、前記第2冷却ロールの周速度( $V_2$ )との周速度比( $V_4/V_2$ )を $0.98$ 以上 $1.01$ 以下とする押出樹脂板の製造方法。
- [請求項2]       前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率( $S_1$ )と前記メタクリル樹脂を含有する層の線膨張率( $S_2$ )との差( $S_2-S_1$ )と、前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率( $S_1$ )との比( $(S_2-S_1)/S_1$ )が $-10\%\sim+5\%$ である、請求項1に記載の押出樹脂板の製造方法。
- [請求項3]       前記メタクリル樹脂を含有する層が、メタクリル酸メチルに由来する構造単位 $40\sim80$ 質量%を含有し、下記一般式(I)で表されるメタクリル酸エステルに由来する構造単位 $20\sim60$ 質量%を含有す

る、請求項 1 または 2 に記載の押出樹脂板の製造方法。

[化1]

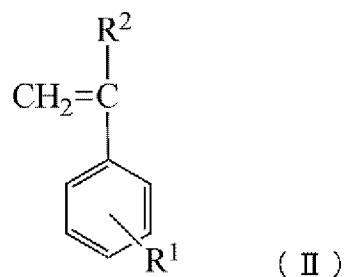


(式中、C y は脂環式炭化水素基を表す。)

[請求項4] 前記一般式 (I) 中における C y が多環脂肪族炭化水素基である、請求項 3 に記載の押出樹脂板の製造方法。

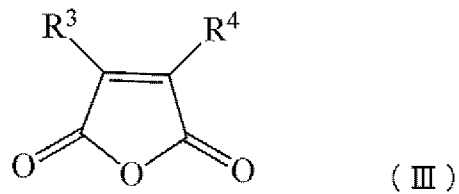
[請求項5] 前記メタクリル樹脂を含有する層が、メタクリル樹脂 5 質量%以上 80 質量%未満と、下記一般式 (II) で示される芳香族ビニル化合物に由来する構造単位および下記一般式 (III) で示される酸無水物に由来する構造単位を含んでなる共重合体 20 質量%以上とを含有する請求項 1 または 2 に記載の押出樹脂板の製造方法。

[化2]



(式中：R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。)

[化3]



(式中：R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を表す。)

[請求項6] 前記共重合体が前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を50～84質量%含有し、前記酸無水物に由来する構造単位を15～49質量%含有し、メタクリル酸エステル単量体を1～25質量%含有する、請求項5に記載の押出樹脂板の製造方法。

[請求項7] 前記メタクリル酸エステル単量体がメタクリル酸メチルである、請求項6に記載の押出樹脂板の製造方法。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であって、

前記押出樹脂板を75℃で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、

前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。

[請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であって、

前記押出樹脂板を100℃で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、

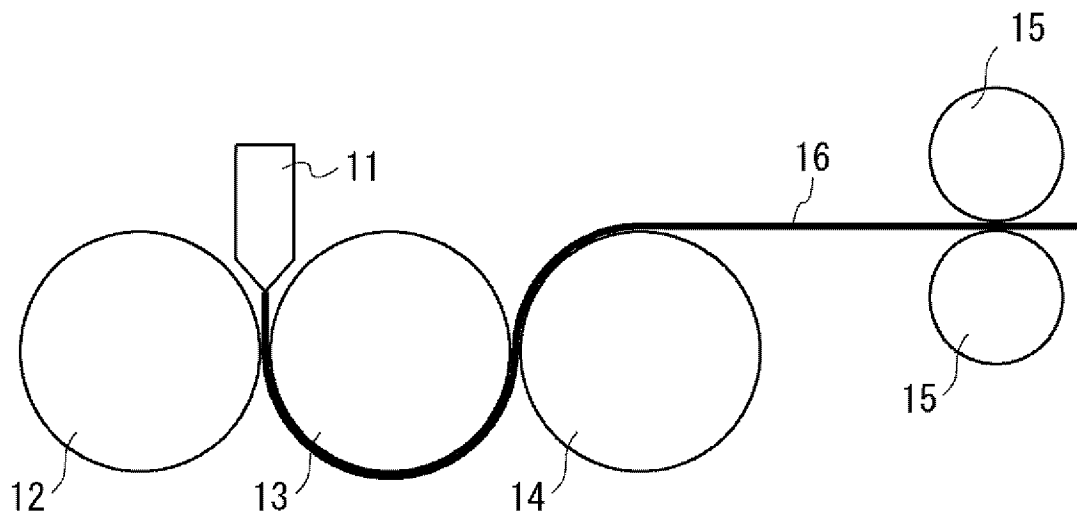
前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。

- [請求項10]       請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で得られる押出樹脂板であって、
- 前記押出樹脂板を75℃～100℃の温度で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、
- 前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板。
- [請求項11]       前記加熱前後において、少なくとも幅方向の一部で面内のレターデーション値が80～350nmである、請求項8～10のいずれかに記載の押出樹脂板。
- [請求項12]       前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が10%未満である、請求項8～11のいずれかに記載の押出樹脂板。
- [請求項13]       少なくとも一方の表面にさらに耐擦傷性層を備える、請求項8～12のいずれかに記載の押出樹脂板。
- [請求項14]       請求項1～7のいずれかに記載の製造方法で押出樹脂板を得て、さらに
- 前記押出樹脂板を65℃～110℃の温度で1～30時間加熱する工程を含み、
- 前記加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満である押出樹脂板の製造方法。
- [請求項15]       ポリカーボネートを含有する層の少なくとも片面にメタクリル樹脂を含有する層が積層された押出樹脂板であって、
- 前記メタクリル樹脂を含有する層のガラス転移温度が115℃以上であり、
- 75℃で5時間加熱したときに、加熱前後で少なくとも幅方向の一部において面内のレターデーション値が50～600nmであり、
- 前記加熱前後での前記レターデーション値の低下率が15%未満で

あり、

前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率（ $S_1$ ）と前記メタクリル樹脂を含有する層の線膨張率（ $S_2$ ）との差（ $S_2 - S_1$ ）と、前記ポリカーボネートを含有する層の線膨張率（ $S_1$ ）との比（ $(S_2 - S_1) / S_1$ ）が $-10\% \sim +5\%$ である、押出樹脂板。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011620

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C47/06(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

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)

B29C47/00-47/96, B29C59/00-59/18, B32B1/00-43/00

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         | WO 2016/038868 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>17 March 2016 (17.03.2016),<br>claims; paragraph [0053]; examples; fig. 1<br>& TW 201613743 A                    | 1-15                  |
| A         | WO 2014/061817 A1 (Teijin Ltd.),<br>24 April 2014 (24.04.2014),<br>claims; examples; fig. 1<br>& CN 104703796 A & KR 10-2015-0070136 A<br>& TW 201429714 A | 1-15                  |

☒ 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  
10 April 2017 (10.04.17)

Date of mailing of the international search report  
25 April 2017 (25.04.17)

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/JP2017/011620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2014/050136 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>03 April 2014 (03.04.2014),<br>claims; examples<br>& US 2015/0239219 A1<br>claims; examples<br>& CN 104684731 A & KR 10-2015-0060702 A<br>& TW 201425031 A | 1-15                  |
| A         | JP 2012-96357 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>24 May 2012 (24.05.2012),<br>claims; paragraphs [0032], [0045] to [0065];<br>fig. 1, 2<br>& KR 10-2012-0046033 A                                   | 1-15                  |
| P, A      | WO 2016/042727 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>24 March 2016 (24.03.2016),<br>claims; examples; fig. 1<br>& TW 201618930 A                                                                                | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C47/06(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, B29L9/00(2006.01)n

## 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. B29C47/00-47/96, B29C59/00-59/18, B32B1/00-43/00

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2016/038868 A1（株式会社クラレ）2016.03.17<br>請求の範囲、[0053]、実施例、[図1]<br>& TW 201613743 A                               | 1-15           |
| A               | WO 2014/061817 A1（帝人株式会社）2014.04.24<br>請求の範囲、実施例、図1<br>& CN 104703796 A & KR 10-2015-0070136 A & TW 201429714 A | 1-15           |

☒ 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

10.04.2017

国際調査報告の発送日

25.04.2017

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）

中山 基志

4R

5086

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                  |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | WO 2014/050136 A1 (株式会社クラレ) 2014. 04. 03<br>請求の範囲、実施例<br>& US 2015/0239219 A1<br>Claims and EXAMPLES<br>& CN 104684731 A & KR 10-2015-0060702 A & TW 201425031 A | 1-15           |
| A                     | JP 2012-96357 A (住友化学株式会社) 2012. 05. 24<br>【特許請求の範囲】、【0032】、【0045】～【0065】、<br>【図1】、【図2】<br>& KR 10-2012-0046033 A                                                | 1-15           |
| P, A                  | WO 2016/042727 A1 (株式会社クラレ) 2016. 03. 24<br>請求の範囲、実施例、図1<br>& TW 201618930 A                                                                                     | 1-15           |