

(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23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/200032 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/12 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 61/06* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018615

(22) 国際出願日: 2017年5月18日(18.05.2017)

(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 2016-100810 2016年5月19日(19.05.2016) 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 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者:阿部 達(ABE, Toru); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号株式会社クラレ内 Niigata (JP). 中原 淳裕(NAKAHARA, Atsuhiko); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人:菊間 忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田三丁目 7 番 1 6 号 御田八幡ビル 4 0 1 菊間川北特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: メタクリル樹脂組成物および成形体

(57) Abstract: A thermoplastic methacrylic resin composition which contains: 70-99.99% by mass of (A) a methacrylic resin such as a resin that contains a structural unit derived from methyl methacrylate and a structural unit having a ring structure in the main chain; and 0.01-30% by mass of (B) a compound that has three or more phenolic hydroxyl groups in each molecule, while having a molecular weight of 2,000-300,000 such as a polyvinyl phenol, a terpene phenolic resin and a novolac phenolic resin. A molded body which is formed from this resin composition.

(57) 要約: メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有する樹脂などのようなメタクリル樹脂 [A] 70~99.99質量%、およびポリビニルフェノール、テルペンフェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などのような分子量が2千~30万であり且つ1分子中にフェノール性水酸基を3つ以上有する化合物 [B] 0.01~30質量%を含有してなる熱可塑性のメタクリル樹脂組成物。該樹脂組成物からなる成形体。



WO 2017/200032 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル樹脂組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル樹脂組成物および成形体に関する。より詳細に、本発明は、メタクリル樹脂の熱分解および金型汚れを抑制しつつ溶融成形することができ、ブリードアウトの生じ難い成形体を得るのに適したメタクリル樹脂組成物、ならびに当該メタクリル樹脂組成物からなる成形体に関する。

背景技術

[0002] 偏光子保護フィルムの材料として高透湿性のトリアセチルセルロースに代えて低透湿性が期待できるメタクリル樹脂が検討されている。ところが、メタクリル樹脂は溶融成形時において過熱されると分解し易い。この熱分解によって生じる物質が、成形体に気泡（シルバーストリーク）を生じさせたり、金型汚れを生じさせたりすることがある。

[0003] メタクリル樹脂の熱分解を抑制するために、特許文献1は、ペンタエリスリトールーテトラキス〔3-（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ビス-〔3，3'-ビス-（4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエステルなどのような芳香族ヒドロキシ化合物をメタクリル酸メチル単位50重量%以上と他の不飽和ビニル単位とからなるメタクリル酸メチル系共重合体に添加することを開示している。ところが、特許文献1に示されている芳香族ヒドロキシ化合物の添加で、メタクリル樹脂の熱分解を抑制できても、芳香族ヒドロキシ化合物による金型汚れまたは芳香族ヒドロキシ化合物のブリードアウトを引き起こすことがある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5-209102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、メタクリル樹脂の熱分解および金型汚れを抑制しつつ溶融成形することができ、ブリードアウトの生じ難い成形体を得るのに適したメタクリル樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[0007] 〔１〕 メタクリル樹脂〔Ａ〕 ７０～９９．９９質量％、および分子量が２千～３０万であり且つ１分子中にフェノール性水酸基を３つ以上有する化合物〔Ｂ〕 ０．０１～３０質量％を含有してなる熱可塑性のメタクリル樹脂組成物。

[0008] 〔２〕 メタクリル樹脂〔Ａ〕 は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位を９０質量％以上含有するものである、〔１〕に記載のメタクリル樹脂組成物。

〔３〕 メタクリル樹脂〔Ａ〕 は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するものである、〔１〕または〔２〕に記載のメタクリル樹脂組成物。

〔４〕 環構造を主鎖に有する構造単位が、 >CH-O-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、 -C(=O)-O-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、 -C(=O)-N-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、または >CH-O-CH< 基を環構造に含む構造単位である、〔３〕に記載のメタクリル樹脂組成物。

[0009] 〔５〕 化合物〔Ｂ〕 が、ポリビニルフェノール、テルペンフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂またはノボラック型フェノール樹脂である、〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔６〕 紫外線吸収剤〔Ｃ〕 をさらに含有する、〔１〕～〔５〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔７〕 架橋ゴム〔Ｄ〕 をさらに含有する、〔１〕～〔６〕のいずれかひとつ

に記載のメタクリル樹脂組成物。

〔８〕 ブロック共重合体〔Ｅ〕またはグラフト共重合体〔Ｆ〕をさらに含有する、〔１〕～〔７〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔９〕 ポリカーボネート樹脂〔Ｇ〕をさらに含有する、〔１〕～〔８〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

[0010] 〔１０〕 前記〔１〕～〔９〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。

〔１１〕 前記〔１〕～〔９〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルム。

〔１２〕 前記〔１１〕に記載のフィルムからなる光学フィルム。

〔１３〕 前記〔１１〕に記載のフィルムからなる偏光子保護フィルム。

〔１４〕 前記〔１１〕に記載のフィルムからなる位相差フィルム。

〔１５〕 前記〔１１〕～〔１４〕のいずれかひとつに記載のフィルムを少なくとも一枚積層してなる偏光板。

[0011] 〔１６〕 メタクリル樹脂〔Ａ〕７０～９９．９９質量％と、分子量が２千～３０万であり且つ１分子中にフェノール性水酸基を３つ以上有する化合物〔Ｂ〕０．０１～３０質量％とを溶融混練して、熱可塑性のメタクリル樹脂組成物を得、

該メタクリル樹脂組成物を溶融成形することを有する、成形体の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、溶融成形において過熱されても熱分解し難く、金型汚れを生じ難い。本発明のメタクリル樹脂組成物からなる成形体は、ブリードアウトを生じ難い。本発明のメタクリル樹脂組成物からなる成形体、特にフィルムは、高い透明性、低い透湿性、高い耐熱性を有するので、そのような特長を生かせる分野、例えば、光学分野などに使用することができる。

[0013] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、熱可塑性であるので、溶融成形によっ

て所望の形状を容易に成すことができる。本発明のメタクリル樹脂組成物は、例えば、光が照射される分野、熱に曝される分野において使用することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔A〕および化合物〔B〕を含有する。

[0015] 〔メタクリル樹脂〔A〕〕

メタクリル樹脂〔A〕は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位のみを含有してなる重合体（以下、これをメタクリル樹脂〔A0〕と記すことがある。）であってもよいし、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と他の単量体に由来する構造単位を含有してなるランダム共重合体（以下、このランダム共重合体をメタクリル樹脂〔A1〕と記すことがある。）であってもよいし、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するランダム共重合体（以下、このランダム共重合体をメタクリル樹脂〔A2〕と記すことがある。）であってもよい。メタクリル樹脂〔A0〕または〔A1〕として市販のメタクリル樹脂を用いることができる。

[0016] メタクリル樹脂〔A〕は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで得られるクロマトグラムに基いて算出されるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_{wA} が、好ましくは5万～20万、より好ましくは5.5万～16万、さらに好ましくは6万～12万である。 M_{wA} が高くなるほど、メタクリル樹脂〔A〕から得られる成形体の強度が高くなる傾向がある。 M_{wA} が低くなるほど、メタクリル樹脂〔A〕の成形加工性が良好になり、得られる成形体の表面平滑性が良好になる傾向がある。

[0017] メタクリル樹脂〔A〕は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで得られるクロマトグラムに基いて算出されるポリスチレン換算の数平均分子量 M_{nA} に対する重量平均分子量 M_{wA} の比 M_{wA}/M_{nA} が、好ましくは1.0以上5.0以下、より好ましくは1.2以上3.0以下、さらに好ましくは1.2以上2.5以下、特に好ましくは1.3以上1.7以下である。 M_{wA}/M_{nA} が

低くなるほど、耐衝撃性や靱性が良好になる傾向がある。 Mw_A/Mn_A が高くなるほど、メタクリル樹脂〔A〕の熔融流動性が高くなり、得られる成形体の表面平滑性が良好になる傾向がある。

[0018] 本発明に用いられるメタクリル樹脂〔A1〕は、耐熱性などの観点から、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上である。

[0019] メタクリル樹脂〔A1〕は、メタクリル酸メチル以外の単量体に由来する構造単位を含有してもよい。メタクリル酸メチル以外の単量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルネニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；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-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルネニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；などの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を一つだけ有するビニル系単量体を挙げることができる。なお、メタクリル樹脂〔A1〕は、一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を二つ以上有する単量体に由来する構造単位を含有しない方がよい。

[0020] メタクリル樹脂〔A0〕またはメタクリル樹脂〔A1〕は、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）の下限が、好ましくは50%、より好ましくは52%、さらに好ましくは53%である。メタクリル樹脂〔A0〕またはメタクリル樹脂〔A1〕の三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）の上限は、特に制限されないが、製膜性の観点から、好ましくは99%、より好ましくは85%、さらに好ましくは77%、よりさらに好ましくは65%、最も

好ましくは64%である。

[0021] 三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) (以下、単に「シンジオタクティシティ ($r r$)」と称することがある。) は、連続する3つの構造単位の連鎖 (3連子、 $t r i a d$) 中の2つの連鎖 (2連子、 $d i a d$) が、ともにラセモ ($r r$ と表記する) である割合である。なお、ポリマー分子中の構造単位の連鎖 (2連子、 $d i a d$) において立体配置が同じものをメソ ($m e s o$)、逆のものをラセモ ($r a c e m o$) と称し、それぞれ m 、 r と表記する。

三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) は、重水素化クロロホルム中、30℃で ^1H-NMR スペクトルを測定し、そのスペクトルからTMSを0ppmとした際の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、式: $(X/Y) \times 100$ にて算出することができる。

[0022] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 [A0] またはメタクリル樹脂 [A1] は、分子量20万以上の成分 (高分子量成分) の含有量が、好ましくは0.1~10%、より好ましくは0.5~5%である。また、本発明に用いられるメタクリル樹脂 [A0] またはメタクリル樹脂 [A1] は、分子量1.5万未満の成分 (低分子量成分) の含有量が、好ましくは0.1~5%、より好ましくは0.2~3%である。メタクリル樹脂 [A0] またはメタクリル樹脂 [A1] が高分子量成分および低分子量成分をこの範囲にて含有していることで、製膜性が向上し、均一な膜厚のフィルムを得やすい。

分子量20万以上の成分の含有量は、GPCで測定されたクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積のうちの、分子量20万の標準ポリスチレンの保持時間より前に検出されるクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積の割合として算出する。分子量1.5万未満の成分の含有量は、GPCで得られるクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積のうちの、分子量1.5万の標準ポリスチレンの保持時間より後に検出されるクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積の割合とし

て算出する。

[0023] ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる測定は、以下のようにして行う。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 HZ 4000を直列に繋いだものを用いる。分析装置として、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。試験対象のメタクリル樹脂4mgをテトラヒドロフラン5mLに溶解させて、試験対象溶液を調製した。カラムオーブンの温度を40℃に設定し、溶離液流量0.35mL／分で、試験対象溶液20μLを注入して、クロマトグラムを測定した。

クロマトグラムは、試験対象溶液と参照溶液との屈折率差に由来する電気信号値（強度Y）をリテンションタイムXに対してプロットしたチャートである。

分子量400～5000000の範囲の標準ポリスチレンをゲルパーミエーションクロマトグラフィ測定し、リテンションタイムと分子量との関係を示す検量線を作成した。クロマトグラムが一つのピークを示す場合は、クロマトグラムの高分子量側の傾きがゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。クロマトグラムが複数のピークを示す場合は、最も高分子量側のピークの傾きがゼロからプラスに変化する点と、最も低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。

[0024] メタクリル樹脂〔A0〕またはメタクリル樹脂〔A1〕は、230℃および3.8kg荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートが、好ましくは0.1～30g／10分以上、より好ましくは0.5～20g／10分、さらに好ましくは1～15g／10分である。

[0025] また、メタクリル樹脂〔A0〕またはメタクリル樹脂〔A1〕は、ガラス転移温度が、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上、特に好ましくは120℃以上である。メタクリル樹

脂〔A0〕またはメタクリル樹脂〔A1〕のガラス転移温度の上限は、特に制限はないが、好ましくは131℃である。

[0026] ガラス転移温度は、DSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度である。DSC曲線は、測定対象樹脂を、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量計を用いて、250℃まで10℃/分で1回目の昇温（1stラン）を行い、次いで室温まで冷却し、その後、室温から250℃までを昇温速度10℃/分で2回目の昇温（2ndラン）を行う際に検出される2ndランの中間点ガラス転移温度である。

[0027] メタクリル樹脂〔A2〕は、環構造を主鎖に有する構造単位を含有する。これによってメタクリル樹脂組成物の耐熱性が向上する。よって、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するメタクリル樹脂〔A2〕における、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量を、上述した範囲よりも低くすることができる。例えば、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するメタクリル樹脂〔A2〕における、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の総含有量は、好ましくは20～99質量%、より好ましくは30～95質量%、さらに好ましくは40～90質量%である。環構造を主鎖に有する構造単位の総含有量は、好ましくは1～80質量%、より好ましくは5～70質量%、さらに好ましくは10～60質量%である。メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するメタクリル樹脂〔A2〕はメタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位以外の他の構造単位を有してもよい。係る構造単位は前述したようなメタクリル酸メチル以外の単量体として例示した単量体に由来する構造単位であることができる。なお、メタクリル樹脂〔A2〕は、一分子中に重合性の炭素－炭素二重結合を二つ以上有する単量体に由来する構造単位を含有しない方がよい。

[0028] 環構造を主鎖に有する構造単位としては、 >CH-O-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、 -C(=O)-O-C(=O)- 基を環構造に含む

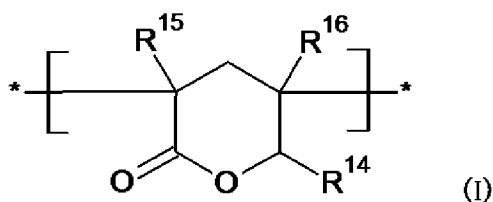
構造単位、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ 基を環構造に含む構造単位、または $>\text{CH}-\text{O}-\text{CH}<$ 基を環構造に含む構造単位が好ましい。

環構造を主鎖に有する構造単位は、無水マレイン酸、N-置換マレイミドなどのような重合性不飽和炭素-炭素二重結合を有する環状単量体をメタクリル酸メチルなどと共重合させることによって、または重合によって得られたメタクリル樹脂の分子鎖の一部を分子内縮合環化させることによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0029] $>\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 基を環構造に含む構造単位としては、 β -プロピオラクトンジイル（別名：オキソオキセタンジイル）構造単位、 γ -ブチロラクトンジイル（別名：2-オキソジヒドロフランジイル）構造単位、 δ -バレロラクトンジイル（別名：2-オキソジヒドロピランジイル）構造単位などのラクトンジイル構造単位を挙げることができる。なお、式中の「 $>\text{C}$ 」は炭素原子Cに結合手が2つあることを意味する。

[0030] 例えば、 δ -バレロラクトンジイル構造単位としては、式（I）で表される構造単位を挙げることができる。

[0031] [化1]



式（I）中、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の有機残基であり、 R^{14} が水素原子、 R^{15} がメチル基であることが好ましい。 R^{16} は $-\text{COOR}$ であり、 R は水素原子または炭素数1～20の有機残基であり、好ましくはメチル基である。 $*$ は結合手を意味する。

なお、式（I）における、有機残基としては、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、アリール基、 $-\text{OAc}$ 基、および $-\text{CN}$ 基等を挙げることができる。有機残基は酸素原子を構成原子として含んでいてもよい。「Ac」はアセチル基を示す。有機残基は、その炭素数

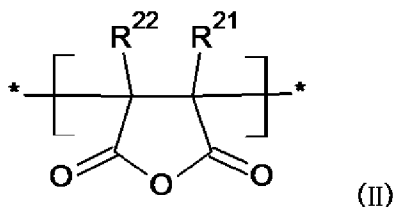
が、好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。

[0032] δ -バレロラクトンジイル構造単位は、隣り合う二つのメタクリル酸メチルに由来する構造単位の分子内環化などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0033] $-C(=O)-O-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位としては、2,5-ジオキソジヒドロフランジイル構造単位、2,6-ジオキソジヒドロピランジイル構造単位、2,7-ジオキソオキセパンジイル構造単位などを挙げるることができる。

[0034] 例えば、2,5-ジオキソジヒドロフランジイル構造単位としては、式(I)で表される構造単位を挙げるることができる。

[0035] [化2]



式(II)中、 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の有機残基である。

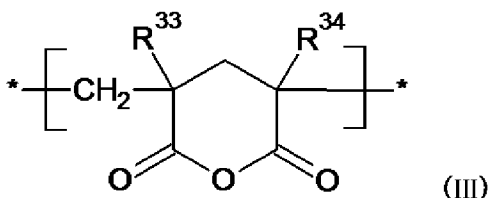
なお、式(II)における、有機残基としては、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、アリール基、 $-OAc$ 基、および $-CN$ 基等を挙げるることができる。有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。「Ac」はアセチル基を示す。有機残基は、その炭素数が、好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。

[0036] R^{21} および R^{22} はいずれも水素原子であることがより好ましい。その場合、製造容易性および固有複屈折の調節等の観点から、通常、スチレン等が共重合されていることが好ましい。具体的にはWO2014/021264A1に記載されているような、スチレンに由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合体を挙げるることができる。

2, 5-ジオキソジヒドロフランジイル構造単位は、無水マレイン酸の共重合などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0037] 2, 6-ジオキソジヒドロピランジイル構造単位としては、式 (III) で表される構造単位を挙げることができる。

[0038] [化3]



式 (III) 中、 R^{33} および R^{34} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 20 の有機残基である。

なお、式 (III) における、有機残基としては、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、アリール基、 $-OAc$ 基、および $-CN$ 基等を挙げることができる。有機残基は酸素原子を含んでいてもよい。「Ac」はアセチル基を示す。有機残基は、その炭素数が、好ましくは 1 ～ 10、より好ましくは 1 ～ 5 であり、さらに好ましくはメチル基である。

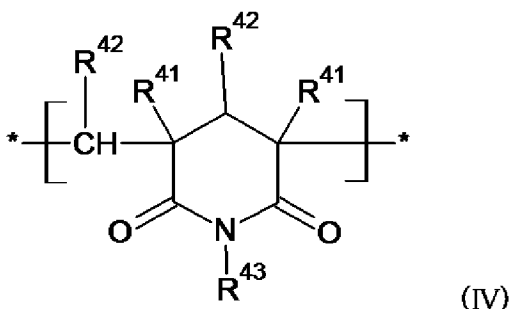
[0039] 2, 6-ジオキソジヒドロピランジイル構造単位は、隣り合う二つのメタクリル酸メチルに由来する構造単位の分子内環化などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0040] $-C(=O)-N-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位（なお、N が有するもう一つ結合手は表記を省略している。）としては、2, 5-ジオキソピロリジンジイル構造単位、2, 6-ジオキソピペリジンジイル構造単位、2, 7-ジオキソアゼパンジイル構造単位などを挙げることができる。

[0041] 例えば、2, 6-ジオキソピペリジンジイル構造単位としては、式 (IV) で表される構造単位を挙げることができる。

[0042]

[化4]



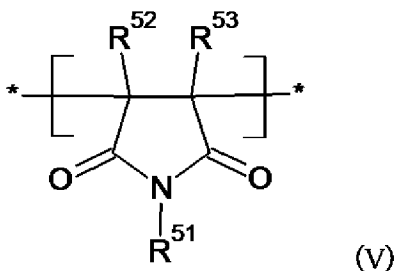
式 (IV) 中、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、 R^{43} は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、または炭素数 6 ～ 10 のアリール基である。

原料入手の容易さ、費用、耐熱性などの観点から、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であることが好ましく、 R^{41} がメチル基であり R^{42} が水素原子であることがより好ましい。 R^{43} は水素原子、メチル基、*n*-ブチル基、シクロヘキシル基またはベンジル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0043] 2, 6-ジオキソピペリジンジイル構造単位は、アミンの存在下に隣り合う二つのメタクリル酸メチルに由来する構造単位の分子内環化などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0044] 2, 5-ジオキソピロリジンジイル構造単位としては、式 (V) で表される構造単位を挙げることができる。

[0045] [化5]



式 (V) 中、 R^{52} および R^{53} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、または炭素数 6 ～ 14 のアルキル基であり、 R^{51} は、炭素数 7 ～ 14 のアリールアルキル基、または無置換の若しくは置換基を有する炭素数 6

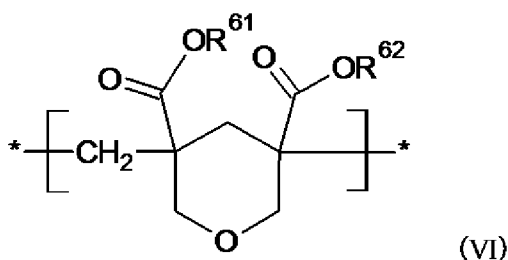
～14のアリール基である。アリール基に置換される基は、ハロゲン基、ヒドロキシル基、ニトロ基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12のアルキル基または炭素数7～14のアリールアルキル基である。R⁵¹はフェニル基またはシクロヘキシル基であることが好ましく、R⁵²およびR⁵³は共に水素原子であることが好ましい。

[0046] 2,5-ジオキソピロリジンジイル構造単位は、N-置換マレイミドの共重合などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0047] >CH-O-CH<基を環構造に含む構造単位としては、オキセタンジイル構造単位、テトラヒドロフランジイル構造単位、テトラヒドロピランジイル構造単位、オキセパンジイル構造単位などを挙げることができる。なお、式中の「>C」は炭素原子Cに結合手が2つあることを意味する。

[0048] 例えば、テトラヒドロピランジイル構造単位としては、式(VI)で表される構造単位を挙げることができる。

[0049] [化6]



式(VI)中、R⁶¹およびR⁶²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基、または環構造を有する炭素数3～20の炭化水素基である。

R⁶¹およびR⁶²としては、それぞれ独立に、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-3-イル基、t-ブチル基、または4-t-ブチルシクロヘキサニル基が好ましい。

[0050] 上記の環構造を主鎖に有する構造単位のうち、原料および製造の容易さの観点から、δ-バレロラクトンジイル構造単位、または2,5-ジオキソジヒドロフランジイル構造単位が好ましい。

[0051] メタクリル樹脂〔A2〕は、230℃および3.8kg荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートが、好ましくは0.1～20g/10分以上、より好ましくは0.5～15g/10分、さらに好ましくは1～10g/10分である。

[0052] また、メタクリル樹脂〔A2〕は、ガラス転移温度が、好ましくは110℃以上、より好ましくは115℃以上、さらに好ましくは120℃以上、特に好ましくは125℃以上である。メタクリル樹脂〔A2〕のガラス転移温度の上限は、特に制限はないが、好ましくは140℃である。

[0053] 本発明に用いられるメタクリル樹脂〔A〕は、1種のメタクリル樹脂によって前記特性を満たすようにしたものであってもよいし、複数種のメタクリル樹脂の混合物によって前記特性を満たすようにしたものであってもよい。

[0054] 本発明に用いられるメタクリル樹脂〔A〕を構成する1種または2種以上のメタクリル樹脂は、どのような製法で得られたものであってもよい。例えば、メタクリル樹脂は、メタクリル酸メチルを重合することによってまたはメタクリル酸メチルと他の単量体とを重合することによって得ることができる。重合は、公知の方法にて行うことができる。重合の方法としては、連鎖移動の形態による分類で、例えば、ラジカル重合、アニオン重合などを挙げることができる。また、反応液の形態による分類で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などを挙げることができる。前述したメタクリル樹脂〔A〕の各特性は、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量や添加時期、重合開始剤の種類や量や添加時期などの重合条件を調整することによって実現できる。このような重合条件による特性制御は当業者においてよく知られた技術であり、目的とする特性を有する樹脂を製造することは当業者にとって困難なことではない。

さらに、前記のような重合によって得られた樹脂を前述したような分子内環化させることによってメタクリル樹脂〔A2〕を得ることができる。

[0055] メタクリル樹脂組成物に含有するメタクリル樹脂〔A〕の量は、70～99.99質量%、好ましくは90～99.98質量%、より好ましくは95～

99.96質量%である。

[0056] 〔化合物〔B〕〕

化合物〔B〕は、1分子中にフェノール性水酸基を3つ以上、好ましくは10以上有する化合物である。フェノール性水酸基の数が3未満であると、メタクリル樹脂の熱分解抑制効果が得られない場合がある。

[0057] 化合物〔B〕は、分子量の下限が、2千、好ましくは3千、より好ましくは5千、さらに好ましくは1万であり、分子量の上限が、30万である。分子量が上記範囲にある化合物〔B〕は、成形時に、金型汚れやブリードアウトなどの不具合を生じさせず、外観良好なフィルムなどの成形品を与える。

化合物〔B〕は、単一の分子量をもつ化合物であってもよいし、分子量に分布を持つ重合体であってもよい。単一の分子量をもつ化合物の分子量は各種質量分析によって測定することができる。分子量に分布を持つ重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる測定で得られるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0058] 化合物〔B〕の具体例としては、ポリ α -ヒドロキシスチレン、ポリ m -ヒドロキシスチレン、ポリ p -ヒドロキシスチレンなどのポリビニルフェノール、テルペンフェノール樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ヒドロキシナフタレン構造を有するフェノール樹脂（WO2014/208132A1参照）、芳香環上にアラルキル基を有するフェノール樹脂（WO2014/073557A1参照）等が挙げられる。これらのうち、ポリビニルフェノール、テルペンフェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、またはレゾール型フェノール樹脂が好ましく、熱分解を抑制する効果が高いことから、ポリビニルフェノールが最も好ましい。

[0059] メタクリル樹脂組成物に含有する化合物〔B〕の量は、0.01～30質量%、好ましくは0.02～10質量%、より好ましくは0.04～5質量%である。

また、化合物（B）とメタクリル樹脂（A）との質量比（（B）／（A））は

、好ましくは0.01/99.99～30/70、より好ましくは0.02/99.98～10/90、さらに好ましくは0.04/99.96～5/95である。

[0060] 〔紫外線吸収剤〔C〕〕

本発明に用いられる紫外線吸収剤〔C〕は、熱可塑性樹脂に配合されることがある公知の紫外線吸収剤である。紫外線吸収剤〔C〕の分子量は、好ましくは200超過、より好ましくは300以上、さらに好ましくは500以上、よりさらに好ましくは600以上である。紫外線吸収剤〔C〕の分子量の上限は好ましくは2000である。

[0061] 一般に、紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などを挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ベンゾトリアゾール類（ベンゾトリアゾール骨格を有する化合物）、トリアジン類（トリアジン骨格を有する化合物）が好ましい。ベンゾトリアゾール類またはトリアジン類は、紫外線による樹脂の劣化（例えば、黄変など）を抑制する効果が高い。

[0062] ベンゾトリアゾール類としては、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノール（BASF社製；商品名TINUVIN329）、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4, 6-ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）フェノール（BASF社製；商品名TINUVIN234）、2, 2'-メチレンビス〔6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-tert-オクチルフェノール〕（ADEKA社製；LA-31）、2-（5-オクチルチオ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-tert-ブチル-4-メ

チルフェノールなどを挙げることができる。

- [0063] トリアジン類としては、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(ADEKA社製; LAF70)や、その類縁体であるヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤(BASF社製; CGL777、TINUVIN460、TINUVIN479など)、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。
- [0064] その他に、波長380~450nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤を好ましく用いることができる。このような紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシーオキサリアニリド(クラリアントジャパン社製; 商品名サンデュボアVSU)などを挙げることができる。
- [0065] WO2011/089794A1、WO2012/124395A1、特開2012-012476号公報、特開2013-023461号公報、特開2013-112790号公報、特開2013-194037号公報、特開2014-62228号公報、特開2014-88542号公報、特開2014-88543号公報等に掲載される複素環構造の配位子を有する金属錯体を紫外線吸収剤〔C〕として用いることができる。
- [0066] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有させ得る紫外線吸収剤〔C〕の量は、メタクリル樹脂〔A〕100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.2~5質量部、さらに好ましくは0.3~3質量部である。
- [0067] 〔架橋ゴム〔D〕〕

本発明に用いられる架橋ゴム〔D〕は、架橋性単量体に由来する構造単位によって高分子鎖が架橋されてなるゴム弾性を有する重合体である。なお、架橋性単量体は、1つの単量体中に2つ以上の重合性官能基を有するものである。

[0068] 架橋性単量体としては、例えば、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、1-アクリロキシ-3-ブテン、1-メタクリロキシ-3-ブテン、1,2-ジアクリロキシ-エタン、1,2-ジメタクリロキシ-エタン、1,2-ジアクリロキシ-プロパン、1,3-ジアクリロキシ-プロパン、1,4-ジアクリロキシ-ブタン、1,3-ジメタクリロキシ-プロパン、1,2-ジメタクリロキシ-プロパン、1,4-ジメタクリロキシ-ブタン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-ペンタジエン、トリアリルイソシアネートなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 架橋ゴムとしては、アクリル系架橋ゴム、ジエン系架橋ゴムなどを挙げることができ、より具体的には、アクリル酸アルキルエステル単量体と架橋性単量体とその他のビニル系単量体との共重合体ゴム、共役ジエン系単量体と架橋性単量体とその他のビニル系単量体との共重合体ゴム、アクリル酸アルキルエステル単量体と共役ジエン系単量体と架橋性単量体とその他のビニル系単量体との共重合体ゴムなどを挙げることができる。

[0070] 本発明において架橋ゴムは粒子形態にてメタクリル樹脂組成物に含まれていることが好ましい。

[0071] 架橋ゴム粒子は、架橋ゴムのみからなる単層粒子であってもよいし、架橋ゴムと他の重合体とからなる多層粒子であってもよい。架橋ゴムと他の重合体とからなる多層粒子の形態としては、架橋ゴムからなるコアとそれ以外の重合体からなるシェルとを含んで成るコアシェル型粒子が好ましい。

[0072] 本発明に好適に用いられる架橋ゴム粒子はアクリル系多層重合体粒子である。アクリル系多層重合体粒子は、コア部とシェル部とを有するものである。コア部は、センターコアと、必要に応じてセンターコアを略同心円状に覆ってなる1層以上のインナーシェルとを有する。シェル部は、コア部を略同心円状に覆ってなる1層のアウトーシェルとを有する。該アクリル系多層重

合体粒子は、センターコア、インナーシェルおよびアウターシェルの相互間が隙間無く繋がっていることが好ましい。

[0073] アクリル系多層重合体粒子は、センターコアおよびインナーシェルのうちの、少なくとも1つが架橋ゴム重合体(i)を含有して成るものであり、残り部分が重合体(iii)を含有して成るものであることが好ましい。

センターコアおよびインナーシェルのうちの少なくとも2つが架橋ゴム重合体(i)を含有して成るものであるとき、それらに含まれる架橋ゴム重合体(i)は同じ重合体物性を有するものであってもよいし、異なる重合体物性を有するものであってもよい。また、センターコアおよびインナーシェルのうちの残部分が2つ以上である場合、それらに含まれる重合体(iii)は同じ重合体物性を有するものであってもよいし、異なる重合体物性を有するものであってもよい。

[0074] 前記の架橋ゴム重合体(i)は、アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位および／または共役ジエン系単量体に由来する構造単位と、架橋性単量体に由来する構造単位とを少なくとも有するものであることが好ましい。

アクリル酸アルキルエステル単量体は、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量体であることが好ましい。アクリル酸アルキルエステル単量体としては、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-エチルヘキシルなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

共役ジエン系単量体としては、ブタジエンおよびイソプレンを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

架橋ゴム重合体(i)におけるアクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位および／または共役ジエン系単量体に由来する構造単位の量は、架橋ゴム重合体(i)の全質量に対して、好ましくは60質量%以上、より好まし

くは70～99質量%、さらに好ましくは80～98質量%である。

[0075] 架橋性単量体は、1つの単量体中に2つ以上の重合性官能基を有するものである。架橋性単量体としては、例えば、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、1-アクリロキシ-3-ブテン、1-メタクリロキシ-3-ブテン、1,2-ジアクリロキシ-エタン、1,2-ジメタクリロキシ-エタン、1,2-ジアクリロキシ-プロパン、1,3-ジアクリロキシ-プロパン、1,4-ジアクリロキシ-ブタン、1,3-ジメタクリロキシ-プロパン、1,2-ジメタクリロキシ-プロパン、1,4-ジメタクリロキシ-ブタン、トリエチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、1,4-ペンタジエン、トリアリルイソシアネートなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせてもよい。

[0076] 架橋ゴム重合体(i)における架橋性単量体に由来する構造単位の量は、架橋ゴム重合体(i)の全質量に対して、好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.5～7質量%、さらに好ましくは1～5質量%である。

[0077] 架橋ゴム重合体(i)は、その他のビニル系単量体に由来する構造単位を有してもよい。架橋ゴム重合体(i)におけるその他のビニル系単量体は前記のアクリル酸アルキルエステル単量体および架橋性単量体に共重合可能なものであれば特に限定されない。架橋ゴム重合体(i)におけるその他のビニル系単量体の例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル単量体；スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；およびN-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オクロロフェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体；を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせてもよい。

架橋ゴム重合体(i)におけるその他のビニル系単量体に由来する構造単位の量は、アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位、共役ジエン

系単量体に由来する構造単位および架橋性単量体に由来する構造単位の合計量に対する残部である。

[0078] 前記の重合体(iii)は、架橋ゴム重合体(i)以外のものであれば特に制限されないが、メタクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位を有するものであることが好ましい。重合体(iii)は、その他の構造単位として、架橋性単量体に由来する構造単位および／またはその他のビニル系単量体に由来する構造単位を含有してもよい。

重合体(iii)に用いられるメタクリル酸アルキルエステル単量体は、炭素原子数1～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単量体であることが好ましい。メタクリル酸アルキルエステル単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、メタクリル酸メチルが好ましい。

重合体(iii)におけるメタクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位の量は、好ましくは80～100質量%、より好ましくは85～99質量%、さらに好ましくは90～98質量%である。

[0079] 重合体(iii)に用いられる架橋性単量体としては、前述の架橋ゴム重合体(i)において例示した架橋性単量体と同じものを挙げることができる。重合体(iii)における架橋性単量体に由来する構造単位の量は、好ましくは0～5質量%、より好ましくは0.01～3質量%、さらに好ましくは0.02～2質量%である。

[0080] 重合体(iii)におけるその他のビニル系単量体は、前記のメタクリル酸アルキルエステル単量体および架橋性単量体と共重合可能なものであれば特に限定されない。重合体(iii)におけるその他のビニル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル単量体；酢酸ビニル；スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレ

ン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸；およびN-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

重合体(iii)におけるその他のビニル系単量体に由来する構造単位の量は、メタクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位、および架橋性単量体に由来する構造単位の合計量に対する残部である。

[0081] アクリル系多層重合体粒子は、アウターシェルが、熱可塑性重合体(ii)を含有して成るものであることが好ましい。

[0082] 前記の熱可塑性重合体(ii)は、メタクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位を有するものである。熱可塑性重合体(ii)は、その他のビニル系単量体に由来する構造単位を有してもよい。

[0083] 熱可塑性重合体(ii)におけるメタクリル酸アルキルエステル単量体は、炭素原子数1～8のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単量体であることが好ましい。

メタクリル酸アルキルエステル単量体としては、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ブチルなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちメタクリル酸メチルが好ましい。

熱可塑性重合体(ii)におけるメタクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構造単位の量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

[0084] 熱可塑性重合体(ii)におけるその他のビニル系単量体としては、前述の重合体(iii)において例示したその他のビニル系単量体と同じものを挙げることができる。

熱可塑性重合体(ii)におけるその他のビニル系単量体に由来する構造単位

の量は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0085] アクリル系多層重合体粒子のコア部とシェル部の構成態様としては、例えば、センターコアが架橋ゴム重合体(i)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である2層重合体粒子；センターコアが重合体(iii)で、インナーシェルが架橋ゴム重合体(i)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である3層重合体粒子；センターコアがある1種の架橋ゴム重合体(i)で、インナーシェルが別の1種の架橋ゴム重合体(i)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である3層重合体粒子；センターコアが架橋ゴム重合体(i)で、インナーシェルが重合体(iii)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である3層重合体粒子；センターコアが架橋ゴム重合体(i)で、内側インナーシェルが重合体(iii)で、外側インナーシェルが架橋ゴム重合体(i)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である4層重合体粒子；などを挙げることができる。

これらの中で、センターコアが重合体(iii)で、インナーシェルが架橋ゴム重合体(i)で、アウターシェルが熱可塑性重合体(ii)である3層重合体粒子が好ましい。

係る3層重合体粒子は、センターコアの重合体(iii)が、メタクリル酸メチル80～99.95質量%、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量体0～19.95質量%および架橋性単量体0.05～2質量%の共重合体であり、インナーシェルの架橋ゴム重合体(i)が、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量体80～98質量%、芳香族ビニル単量体1～19質量%および架橋性単量体1～5質量%の共重合体であり、且つアウターシェルの熱可塑性重合体(ii)がメタクリル酸メチル80～100質量%および炭素原子数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量体0～20質量%の共重合体であることがより好ましい。

[0086] アクリル系多層重合体粒子の透明性の観点から、隣り合う層の屈折率の差が、好ましくは0.005未満、より好ましくは0.004未満、さらに好

ましくは0.003未満になるように各層に含有される重合体を選択することが好ましい。

[0087] アクリル系多層重合体粒子におけるアウターシェル部の割合は、好ましくは10～60質量%、より好ましくは15～50質量%、さらに好ましくは20～40質量%である。コア部において、架橋ゴム重合体(i)を含有してなる層が占める割合は、好ましくは20～100質量%、より好ましくは30～70質量%である。

[0088] 本発明に用いられる架橋ゴム粒子の体積基準平均粒子径は、好ましくは0.02～1 μ m、より好ましくは0.05～0.5 μ m、さらに好ましくは0.1～0.3 μ mである。

このような体積基準平均粒子径を有する架橋ゴム粒子成分を用いると、成形品の外観上の欠点を著しく低減できる。なお、本明細書における体積基準平均粒子径は、光散乱光法によって測定される粒径分布データに基いて算出される値である。

[0089] 架橋ゴム粒子は、どのような製造方法によって得られるものであってもよい。粒子径制御、多層構造の製造しやすさなどの観点から、乳化重合法、またはシード乳化重合法が好適である。乳化重合法は、所定の単量体を乳化させて重合することによって重合体粒子を含むエマルジョンを製造できる方法である。シード乳化重合法は、所定の単量体を乳化させ重合することによってシード粒子を得、該シード粒子の存在下に別の所定の単量体を乳化させ重合することによって、シード粒子とそれを略同心円状に被覆するシェル重合体とを有するコアシェル重合体粒子を含むエマルジョンを製造できる方法である。コアシェル重合体粒子の存在下にさらに別の所定の単量体を乳化させ重合することを所望の回数で繰り返すによって、シード粒子とそれを略同心円状に被覆する複数のシェル重合体とを有するコアシェル多層重合体粒子を含むエマルジョンを製造できる。

[0090] 乳化重合法に用いられる乳化剤としては、例えば、アニオン系乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジラウリルスルホコハク酸ナトリ

ウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩； ノニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど； ノニオン・アニオン系乳化剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、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などのアルキルエーテルカルボン酸塩； を挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、ノニオン系乳化剤およびノニオン・アニオン系乳化剤の例示化合物におけるエチレンオキシド単位の平均繰返し単位数は、乳化剤の発泡性が極端に大きくならないようにするために、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下である。

[0091] 乳化重合に用いられる重合開始剤は特に限定されない。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩系開始剤； パースルホキシレート／有機過酸化物、過硫酸塩／亜硫酸塩などのレドックス系開始剤を挙げることができる。

[0092] 乳化重合によって得られるエマルジョンからの架橋ゴム粒子の分離取得は、塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法などの公知の方法によって行うことができる。これらの中でも、架橋ゴム粒子に含まれる不純物を水洗により容易に除去できる点から、塩析凝固法および凍結凝固法が好ましく、凍結凝固法がより好ましい。凍結凝固法においては凝集剤を用いないので耐水性に優れたアクリル系樹脂フィルムが得られやすい。

なお、凝固工程前に、目開き50 μm 以下の金網などでエマルジョンを濾過すると、エマルジョンに混入した異物を除去することができるので、好ましい。

[0093] 架橋ゴム粒子とメタクリル樹脂〔A〕との溶融混練において架橋ゴム粒子を

均一に分散させ易いという観点から、架橋ゴム粒子を $1000\mu\text{m}$ 以下の凝集体で取り出すことが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下の凝集体で取り出すことがより好ましい。なお、架橋ゴム粒子凝集体の形態は特に限定されず、例えば、シェル部で相互に融着した状態のペレット状でもよいし、パウダー状やグラニュー状でもよい。

[0094] 本発明の実施形態に係るメタクリル樹脂組成物に含ませる架橋ゴム [D] の量は、メタクリル樹脂 [A] 100 質量部に対して、好ましくは $5\sim30$ 質量部、より好ましくは $10\sim25$ 質量部、さらに好ましくは $15\sim20$ 質量部である。

[0095] 本発明のメタクリル樹脂組成物には、架橋ゴム粒子をメタクリル樹脂組成物に含有させたときに、架橋ゴム粒子同士が膠着などで凝集せず、粒子ひとつひとつが均一に分散するようにするために、分散補助粒子を添加することができる。分散補助粒子としてはメタクリル系樹脂粒子などを挙げることができる。分散補助粒子は、架橋ゴム粒子の平均粒子径よりも小さい平均粒子径を有するものであることが好ましい。具体的に、分散補助粒子の体積基準平均粒子径は、好ましくは $0.04\sim0.12\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\sim0.1\mu\text{m}$ である。

分散効果などの観点から、分散補助粒子の量は架橋ゴム粒子 [D] に対する質量比で、好ましくは $0/100\sim60/40$ 、より好ましくは $10/90\sim50/50$ 、さらに好ましくは $20/80\sim40/60$ である。

[0096] [ブロック共重合体 [E]]

本発明に用いられるブロック共重合体 [E] は、例えば、重合体 A の分子鎖（重合体ブロック A ということがある。）の末端に重合体 B の分子鎖（重合体ブロック B ということがある。）の末端が繋がって全体として鎖状または放射状に結合したものである。

ブロック共重合体を構成する重合体ブロックは特に限定されない。例えば、ポリメタクリル酸メチルなどの重合体ブロックと、ポリアクリル酸エステルなどの重合体ブロックとを有して成るブロック共重合体は、メタクリル樹

脂と芳香族低分子化合物との相溶性などが良好となることがある。

ブロック共重合体は、例えば、リビング重合を利用して重合体ブロック A の末端に重合開始点をつくり、この開始点からモノマーを重合させて重合体ブロック B を生成する方法〔i〕、重合体ブロック A と重合体ブロック B とをそれぞれ準備し、それらを付加や縮合反応させる方法〔ii〕などによって製造することができる。

[0097] 本発明に用いられるブロック共重合体を構成する重合体ブロックの少なくとも 1 つが、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を 90 質量%以上含有する重合体、スチレンに由来する構造単位とアクリロニトリルに由来する構造単位とを含有する重合体、スチレンに由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを含有する重合体、スチレンに由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位とを含有する重合体、またはポリビニルブチラールから選ばれることが、メタクリル樹脂〔A〕との相容性の観点から好ましい。

[0098] 本発明の実施形態に係るメタクリル樹脂組成物に含ませるブロック共重合体〔E〕の量は、メタクリル樹脂〔A〕100 質量部に対して、好ましくは 0.1～30 質量部、より好ましくは 0.5～25 質量部、さらに好ましくは 1～20 質量部である。

[0099] 〔グラフト共重合体〔F〕〕

本発明に用いられるグラフト共重合体〔F〕は、例えば、重合体 A の分子鎖（重合体主鎖ということがある。）の途中に重合体 B の分子鎖（グラフト側鎖ということがある。）の末端が繋がって、全体として分枝状に結合したものである。

グラフト共重合体を構成する主鎖およびグラフト側鎖は特に限定されない。例えば、ポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル系共重合体などからなる主鎖と、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリル系共重合体などからなるグラフト側鎖とを有してなるグラフト共重合体は、メタクリル樹脂と芳香族低分子化合物との相溶性などが良好となること

がある。

グラフト共重合体は、例えば、重合体Aの存在下に重合体Bとなるモノマーを重合させる連鎖移動法〔i〕、グラフト側鎖となる重合体Bの末端に重合性基が導入された高分子化合物と、重合体Aとなるモノマーとを共重合させる方法〔ii〕、主鎖となる重合体Aとグラフト側鎖となる重合体Bをそれぞれ準備し、それらを付加や縮合反応させる方法〔iii〕などによって製造することができる。

[0100] 本発明に用いられるグラフト共重合体を構成する主鎖または少なくとも一つのグラフト側鎖が、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を90質量％以上含有する重合体、スチレンに由来する構造単位とアクリロニトリルに由来する構造単位とを含有する重合体、スチレンに由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを含有する重合体、スチレンに由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位とを含有する重合体、ポリビニルブチラル、ポリカーボネートから選ばれることが、メタクリル樹脂〔A〕との相容性の観点から好ましい。

[0101] 本発明の実施形態に係るメタクリル樹脂組成物に含ませるグラフト共重合体〔F〕の量は、メタクリル樹脂〔A〕100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.5～25質量部、さらに好ましくは1～20質量部である。

[0102] 〔ポリカーボネート樹脂〔G〕〕

本発明のメタクリル樹脂組成物に添加してもよいポリカーボネート樹脂〔G〕は特に限定されず、例えば、多官能ヒドロキシ化合物と炭酸エステル形成性化合物との反応によって得られる重合体を挙げることができる。本発明においては、メタクリル樹脂〔A〕との相溶性、得られるフィルムの透明性に優れるという観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

[0103] 本発明に用いるポリカーボネート樹脂〔G〕は、メタクリル樹脂〔A〕との相溶性、並びに得られるフィルムの透明性、表面平滑性などの観点から、300℃、1.2Kgでのメルトボリュームフローレート（MVR）値が、好

ましくは $130 \sim 250 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 、より好ましくは $150 \sim 230 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 、さらに好ましくは $180 \sim 220 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ である。

[0104] また、本発明に用いられるポリカーボネート樹脂〔G〕は、メタクリル樹脂〔A〕との相溶性、並びに得られるフィルムの透明性、表面平滑性などの観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算して算出される重量平均分子量が、好ましくは $1.5 \text{ 万} \sim 2.8 \text{ 万}$ 、より好ましくは $1.8 \text{ 万} \sim 2.7 \text{ 万}$ 、さらに好ましくは $2 \text{ 万} \sim 2.4 \text{ 万}$ である。なお、ポリカーボネート樹脂〔G〕のMVR値や重量平均分子量の調節は末端停止剤や分岐剤の量を調整することによって行うことができる。

[0105] 本発明に用いるポリカーボネート樹脂〔G〕のガラス転移温度は、好ましくは 130°C 以上、より好ましくは 135°C 以上、さらに好ましくは 140°C 以上である。該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度の上限は、通常 180°C である。ここで、ガラス転移温度は、室温以上の領域においてJIS K 7121に準拠して行うものであり、 250°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で1回目の昇温（1stラン）をし、次いで室温まで冷却し、その後、室温から 250°C までを昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温（2ndラン）する際の、2ndランの中間点ガラス転移温度である。

[0106] ポリカーボネート樹脂〔G〕の製造方法は特に限定されない。例えば、ホスゲン法（界面重合法）及び溶融重合法（エステル交換法）などを挙げることができる。また、本発明に好ましく用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、溶融重合法で製造したポリカーボネート樹脂原料に、末端ヒドロキシ基量を調整するための処理を施して成るものであってもよい。また、ポリカーボネート樹脂〔G〕は、市販品やその他公知のものをを用いることができる。

[0107] ポリカーボネート樹脂〔G〕は、ポリカーボネート構造単位以外に、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルまたはポリシロキサン構造を有する構造単位等を含含有しているものであってもよい。

[0108] 本発明の実施形態に係るメタクリル樹脂組成物に含ませるポリカーボネー

ト樹脂〔G〕の量は、メタクリル樹脂〔A〕100質量部に対して、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.5～10質量部、さらに好ましくは1～8質量部である。この範囲にあることで、メタクリル樹脂〔A〕とポリカーボネート樹脂〔G〕の相溶性が良好であるので、透明性が高く、屈折率が高く、表面平滑性の良好なフィルムが得られやすい。特にメタクリル樹脂〔A〕100質量部に対して、ポリカーボネート樹脂〔G〕の量を1～4質量部にした場合には、フィルムの位相差の絶対値を小さくすることができる。

[0109] 本発明に用いられるメタクリル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含んでいてもよい。他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂などのスチレン系樹脂；メチルメタクリレートスチレン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド；フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン変性樹脂；シリコーンゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDMなどのオレフィン系ゴムなどを挙げることができる。これら重合体のメタクリル樹脂組成物中の含有量は20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い。

[0110] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、高分子加工助剤を含有していてもよい。高分子加工助剤としては、通常、乳化重合法によって製造することができる、0.05～0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子を挙げることができる。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層

粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に5 dl/g以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。高分子加工助剤としては、極限粘度が3～6 dl/gであることが好ましい。

[0111] 本発明の実施形態に係るメタクリル樹脂組成物に含ませる高分子加工助剤の量は、メタクリル樹脂〔A〕100質量部に対して、好ましくは0.1質量%以上7質量%以下、より好ましくは0.2質量%以上5質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上4質量%以下である。

[0112] 本発明のメタクリル樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。例えば、化合物〔B〕の存在下にメタクリル酸メチルを含む単量体混合物を重合してメタクリル樹脂〔A〕を生成させる方法；メタクリル樹脂〔A〕と化合物〔B〕を溶融混練する方法などを挙げることができる。これらのうち溶融混練法は工程が単純であるので、好ましい。溶融混練の際に、必要に応じて他の重合体や添加剤を混合してもよいし、メタクリル樹脂〔A〕を他の重合体および添加剤と混合した後に化合物〔B〕と混合してもよいし、化合物〔B〕を他の重合体および添加剤と混合した後にメタクリル樹脂〔A〕と混合してもよいし、その他の方法でもよい。混練は、例えば、ニーダールーダー、単軸または多軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの公知の混合装置または混練装置を使用して行なうことができる。これらのうち、二軸押出機が好ましい。混合・混練時の温度は、使用するメタクリル樹脂〔A〕および化合物〔B〕の溶融温度などに応じて適宜調節することができるが、好ましくは110℃～300℃である。

[0113] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂〔A〕を、好ましくは70～99.99質量%、より好ましくは90～99.98質量%、さらに好ましくは95～99.96質量%含む。この範囲でメタクリル樹脂〔A〕を含むと透明性と耐熱性に優れる。

本発明のメタクリル樹脂組成物は、化合物〔B〕を、好ましくは0.01～

30質量%、より好ましくは0.02~10質量%、さらに好ましくは0.04~5質量%含む。この範囲で熱分解性の抑制効果が得られ、かつ得られるメタクリル樹脂組成物の透明性に優れる。

[0114] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、ガラス転移温度が、好ましくは100℃以上、より好ましくは105℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。メタクリル樹脂組成物のガラス転移温度の上限は特に制限はないが、好ましくは130℃である。

[0115] 本発明のメタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定される重量平均分子量(M_w)は、好ましくは5万~20万、より好ましくは5.5万~16万、さらに好ましくは6万~12万、特に好ましくは7万~10万である。メタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定される分子量分布(重量平均分子量M_w/数平均分子量M_n)は、好ましくは1.0~5.0、より好ましくは1.2~3.0、さらに好ましくは1.3~2.0、特に好ましくは1.3~1.7である。M_wや分子量分布(M_w/M_n)がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の成形加工性が良好となり、耐衝撃性や靱性に優れた成形体を得易くなる。

[0116] 本発明のメタクリル樹脂組成物を230℃および3.8kg荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートは、好ましくは0.1~30g/10分、さらに好ましくは0.5~20g/10分、最も好ましくは1.0~15g/10分である。

[0117] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、3.2mm厚さのヘーズが、3.0%以下が好ましく、2.0%以下がより好ましく、1.5%以下がさらに好ましい。

[0118] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、保存、運搬、または成形時の利便性を高めるために、ペレットなどの形態にすることができる。

[0119] 本発明のメタクリル樹脂組成物は公知の成形方法によって成形体とすることができる。成形方法としては、例えば、Tダイ法(ラミネート法、共押出法など)、インフレーション法(共押出法など)、圧縮成形法、ブロー成形

法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法（インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など）などの溶融成形法ならびに溶液キャスト法などを挙げることができる。

これらの成形方法では、一般に樹脂組成物を成形するために金型などが用いられる。例えば、シート成形用ロール、フィルム成形用ロール、カレンダーロール、圧縮成形用金型、ブロー成形用金型、真空成形用金型、射出成形用金型、キャスト重合用鋳型などを挙げることができる。成形に使用される金型などは必ずしも金属製である必要はなく、例えば、ゴム製、強化ガラス製などであってもよい。本発明のメタクリル樹脂組成物は、金型汚れを生じにくいため、長時間の連続成形を行う生産、成形を多数繰返して行う生産などにおいて好ましく使用できる。

[0120] 本発明の成形体の用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機用ディスプレイカバーなどの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；ディスプレイ装置のフロントライト用導光板およびフィルム、バックライト用導光板及びフィルム、液晶保護板、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板、反射材などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネ

ル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、熔接時の顔面保護用マスクなどが挙げられる。

[0121] 本発明の成形体は、耐候性に優れ、また紫外線吸収剤のブリードアウトが抑制される点から、例えば、各種カバー、各種端子板、プリント配線板、スピーカー、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、また、映像・光記録・光通信・情報機器関連部品としてカメラ、VTR、プロジェクションTV等のファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズ、各種光ディスク（VD、CD、DVD、MD、LD等）基板の保護フィルム、光スイッチ、光コネクタ、液晶ディスプレイ、液晶ディスプレイ用導光フィルム・シート、フラットパネルディスプレイ、フラットパネルディスプレイ用導光フィルム・シート、プラズマディスプレイ、プラズマディスプレイ用導光フィルム・シート、電子ペーパー用導光フィルム・シート、位相差フィルム・シート、偏光フィルム・シート、偏光板保護フィルム・シート、偏光子保護フィルム・シート、波長板、光拡散フィルム・シート、プリズムフィルム・シート、反射フィルム・シート、反射防止フィルム・シート、視野角拡大フィルム・シート、防眩フィルム・シート、輝度向上フィルム・シート、液晶やエレクトロルミネッセンス用途の表示素子基板、タッチパネル、タッチパネル用導光フィルム・シート、各種前面板と各種モジュール間のスペーサーなど、各種の光学用途へ特に好適に適用可能である。

具体的には、例えば、携帯電話、デジタル情報端末、ナビゲーション、車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイ等の各種液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子あるいはタッチパネルなどに用いることができる。また、耐候性に優れている点から、例えば、建築用内・外装用部材、カーテンウォール、屋根用部材、屋根材、窓用部材、雨樋、エクステリア類、壁材、床材、造作材、道路建設用部材、再帰反射フィルム・シート、農業用フィルム・シート、照明カバー、看板、透光性遮音壁など、公知の建材用途へも特に好適に

適用可能である。

[0122] 本発明の成形体は、太陽電池用途として太陽電池表面保護フィルム、太陽電池用封止フィルム、太陽電池用裏面保護フィルム、太陽電池用基盤フィルム、ガスバリアフィルム用保護フィルムなどへも適用可能である。

[0123] 成形体の一形態である本発明のフィルムは、その製法によって特に限定されない。本発明のフィルムは、例えば、前記メタクリル樹脂組成物を、溶液キャスト法、熔融流延法、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などの公知の方法にて製膜することによって得ることができる。これらのうち、押出成形法が好ましい。押出成形法によれば、改善された靱性を持ち、取扱い性に優れ、靱性と表面硬度および剛性とのバランスに優れたフィルムを得ることができる。押出機から吐出されるメタクリル樹脂組成物の温度は好ましくは $160\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ に設定する。

[0124] 押出成形法のうち、良好な表面平滑性、良好な鏡面光沢、低ヘーズのフィルムが得られるという観点から、前記メタクリル樹脂組成物を熔融状態でTダイから押出し、次いでそれを二つ以上の鏡面ロールまたは鏡面ベルトで挟持して成形することを含む方法が好ましい。鏡面ロールまたは鏡面ベルトは、金属製であることが好ましい。一对の鏡面ロールまたは鏡面ベルトの間の線圧は、好ましくは 2 N/mm 以上、より好ましくは 10 N/mm 以上、さらにより好ましくは 30 N/mm 以上である。

[0125] また、鏡面ロールまたは鏡面ベルトの表面温度は共に 130°C 以下であることが好ましい。また、一对の鏡面ロール若しくは鏡面ベルトは、少なくとも一方の表面温度が 60°C 以上であることが好ましい。このような表面温度に設定すると、押出機から吐出される前記メタクリル樹脂組成物を自然放冷よりも速い速度で冷却することができ、表面平滑性に優れ且つヘーズの低いフィルムを製造し易い。

[0126] 本発明のフィルムは延伸処理を施したものであってもよい。延伸処理によって、機械的強度が高まり、ひび割れし難いフィルムを得ることができる。

延伸方法は特に限定されず、一軸延伸法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、チューブラー延伸法などを挙げることができる。延伸時の温度は、均一に延伸でき、高い強度のフィルムが得られるという観点から、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $110^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸は、通常長さ基準で $100\sim 5000\%$ /分で行われる。延伸は、面積比で $1.5\sim 8$ 倍になるように行うことが好ましい。延伸の後、熱固定を行うことによって、熱収縮の少ないフィルムを得ることができる。

[0127] 本発明のフィルムの厚さは、特に制限されないが、光学フィルムとして用いる場合、その厚さは、好ましくは $1\sim 300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 80\mu\text{m}$ である。

[0128] 本発明のフィルムは、厚さ $40\mu\text{m}$ におけるヘーズが、好ましくは 0.2% 以下、より好ましくは 0.1% 以下である。ヘーズが上記範囲にある本発明のフィルムは表面光沢や透明性に優れる。本発明のフィルムを、液晶保護フィルムや導光フィルムなどの光学部材として用いた場合には、光源からの光の利用効率が高まるので好ましい。さらに、本発明のフィルムは加工性に優れるので、精細で緻密な表面賦形を施すことができる。

[0129] 本発明のフィルムは、偏光子保護フィルム、位相差フィルム、液晶保護板、携帯型情報端末の表面材、携帯型情報端末の表示窓保護フィルム、導光フィルム、銀ナノワイヤーやカーボンナノチューブを表面に塗布した透明導電フィルム、各種ディスプレイの前面板などに好適であり、偏光子保護フィルムに特に好適である。

本発明のフィルムは、光学分野以外の分野として、IRカットフィルム、防犯フィルム、飛散防止フィルム、加飾フィルム、金属加飾フィルム、太陽電池のバックシート、フレキシブル太陽電池用フロントシート、シュリンクフィルム、インモールドラベル用フィルム、ガスバリア基板フィルムなどに使用することができる。

[0130] 本発明のフィルムの表面に機能層を設けてもよい。機能層としては、ハードコート層、アンチグレア層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層

、防眩層、静電気防止層、防汚層、微粒子などを含有した易滑性層等が挙げられる。

[0131] 本発明のフィルムが使用される偏光板は、偏光子と、該偏光子に積層された本発明のフィルムとを少なくとも有する。本発明のフィルムは、偏光子の両面に積層されていてもよいし、片面に積層されていてもよい。偏光子の片面に本発明のフィルムを偏光子保護フィルムとして積層した場合は、別の片面に本発明のフィルム以外の光学フィルムを積層することができる。係る光学フィルムとしては、偏光子保護フィルム、視野角調整フィルム、位相差フィルム、輝度向上フィルムなどを挙げることができる。積層は接着剤層を介して行うこともできる。

[0132] 本発明のフィルムが使用される偏光板は、画像表示装置に使用することができる。画像表示装置の具体例としては、エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、プラズマディスプレイ（PD）、電界放出ディスプレイ（FED：Field Emission Display）のような自発光型表示装置、液晶表示装置（LCD）などを挙げることができる。液晶表示装置は、液晶セルと、当該液晶セルの少なくとも片側に配置された上記偏光板とを有する。

[0133] 本発明のフィルムは、耐熱分解性に優れ、耐衝撃性を有するため、有機エレクトロルミネッセンス照明装置または有機エレクトロルミネッセンス表示装置に使用されるフィルムとしても好適である。

実施例

[0134] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、物性値等の測定は以下の方法によって実施した。

[0135] （重合転化率）

島津製作所社製ガスクロマトグラフ GC-14Aに、カラム（GL Sciences Inc. 製 Inert CAP 1（ $df=0.4\mu m$ 、 $0.25mm I.D. \times 60m$ ））を取り付けて、インジェクション温度を $180^{\circ}C$ に、検出器温度を $180^{\circ}C$ に、カラム温度を $60^{\circ}C$ （5分間保持

）から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温して、 200°C を 10 分間保持する条件に設定して、測定を行い、この結果に基づいて重合転化率を算出した。

[0136] (重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) にて下記の条件でクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値を算出した。ベースラインは GPC チャートの高分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てマイナスからゼロに変化する点を結んだ線とした。

GPC 装置：東ソー株式会社製、HLC-8320

検出器：示差屈折率検出器

カラム：東ソー株式会社製の TSK gel SuperMulti pore HZM-M の 2 本と SuperHZ4000 を直列に繋いだものを用いた。

溶離剤：テトラヒドロフラン

溶離剤流量： $0.35\text{ ml}/\text{分}$

カラム温度： 40°C

検量線：標準ポリスチレン 10 点のデータを用いて作成

[0137] (ガラス転移温度 T_g)

メタクリル樹脂およびメタクリル樹脂組成物を、JIS K7121 に準拠して、示差走査熱量測定装置 (島津製作所製、DSC-50 (品番)) を用いて、 250°C まで 1 回目の昇温 (1st ラン) をし、次いで室温まで冷却し、その後、室温から 250°C までを $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 2 回目の昇温をさせる条件にて DSC 曲線を測定した。2 回目の昇温 (2nd ラン) 時に測定される DSC 曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とした。

[0138] (熱重量保持率)

熱重量測定装置（島津製作所製、TGA-50）を用いて、空気雰囲気下（流量50ml/分）で、秤量したメタクリル樹脂組成物を室温から20℃/分の速度で290℃まで加熱した。290℃に到達した時点とそれから30分間経過した時点で秤量し、次式によって熱重量保持率を算出した。熱重量保持率が大きいほど耐熱分解性に優れることを示す。

$$\text{熱重量保持率 (\%)} = (\text{290℃で30分間経過した時点の重量}) / (\text{290℃に到達した時点の重量}) \times 100$$

[0139] （全光線透過率）

未延伸フィルムまたは二軸延伸フィルムから試験片を切り出した。試験片についてJIS K7361-1に準じてヘーズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いて全光線透過率を測定した。メタクリル樹脂組成物を熱プレスして厚さ3.2mmの成形体を得、上記と同様にして全光線透過率を測定した。

[0140] （ヘーズ）

未延伸フィルムまたは二軸延伸フィルムから試験片を切り出した。試験片についてJIS K7136に準拠してヘーズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いてヘーズを測定した。メタクリル樹脂組成物を熱プレスして厚さ3.2mmの成形体を得、上記と同様にしてヘーズを測定した。

[0141] （ロール汚れ）

Optical Control System社製の製膜機（型式FS-5）を用いて、シリンダ温度290℃、Tダイ温度290℃、リップ間隙0.5mm、吐出量2.7kg/hr、ロール温度85℃およびフィルム引取り速度2.2m/分にて、メタクリル樹脂組成物を押出成形して、厚さ100μmのフィルムを製造した。フィルムが通過する金属ロールの表面を目視で観察し、フィルムの製造を開始した時からロール面に白もやが僅かでも発生した時までの時間を測定し、5分間以上の場合は「A」、5分間未満の場合は「B」と評定した。

[0142] （製造例1）（メタクリル樹脂〔A-1〕の製造）

攪拌翼と三方コックが取り付けられたオートクレーブ内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600kg、1,2-ジメトキシエタン80kg、濃度0.45Mのイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムのトルエン溶液73.3kg(42.3mol)、および濃度1.3Mのsec-ブチルリチウムの溶液(溶媒:シクロヘキサン95%、n-ヘキサン5%)8.44kg(14.1mmol)を仕込んだ。攪拌しながら、これに、15℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル550kgを30分間かけて滴下した。滴下終了後、15℃で90分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は100%であった。

得られた溶液にトルエン1500kgを加えて希釈した。次いで、希釈液を大量のメタノールに注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を80℃、140Paにて24時間乾燥させて、Mwが70000で、分子量分布が1.06で、シンジオタクティシティ(r_r)が75%で、ガラス転移温度が131℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔A-1〕を得た。

[0143] (製造例2) (メタクリル樹脂〔A-2〕の製造)

攪拌機および採取管が取り付けられたオートクレーブ内を窒素で置換した。これに、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(水素引抜能:1%、1時間半減期温度:83℃)0.0054質量部、およびn-オクチルメルカプタン0.200質量部を入れ、攪拌して、原料液を得た。かかる原料液中に窒素を送り込み、原料液中の溶存酸素を除去した。

オートクレーブと配管で接続された槽型反応器に容量の2/3まで原料液を入れた。温度を140℃に維持して先ずバッチ方式で重合反応を開始させた。重合転化率が55質量%になったところで、平均滞留時間150分となる流量で、原料液をオートクレーブから槽型反応器に供給し、且つ原料液の供給流量に相当する流量で、反応液を槽型反応器から抜き出して、温度14

0℃に維持し、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48質量%であった。

[0144] 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、平均滞留時間2分間となる流量で内温230℃の多管式熱交換器に供給して加温した。次いで加温された反応液をフラッシュ蒸発器に導入し、未反応単量体を主成分とする揮発分を除去して、溶融樹脂を得た。揮発分が除去された溶融樹脂を内温260℃の二軸押出機に供給してストランド状に吐出し、ペレタイザーでカットして、Mwが112000で、分子量分布が1.86で、シンジオタクティシティ（rr）が52%で、ガラス転移温度が120℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔A-2〕を得た。

[0145] （製造例3）（架橋ゴム粒子（m）の製造）

コンデンサー、温度計および攪拌機を備えたガラスライニングを施した容量100Lの反応槽に、イオン交換水48kgを投入し、次いでステアリン酸ナトリウム416g、ラウリルサルコシン酸ナトリウム128gおよび炭酸ナトリウム16gを投入して溶解させた。次いで、メタクリル酸メチル11.2kgおよびメタクリル酸アリル110gを投入し攪拌しながら70℃に昇温した。その後、2%過硫酸カリウム水溶液560gを添加して乳化重合を開始させた。重合による発熱により内部温度が上昇し、その後内部温度が下降し始めた。70℃まで下がった後、70℃にて30分間攪拌して乳化重合させてシード粒子を含むエマルジョンを得た。

シード粒子を含むエマルジョンに、2%過硫酸ナトリウム水溶液720gを添加した。その後、アクリル酸ブチル12.4kg、スチレン1.76kgおよびメタクリル酸アリル280gからなる混合物を60分間かけて滴下した。滴下終了後60分間攪拌して乳化重合させてコアシェル2層粒子を含むエマルジョンを得た。

コアシェル2層粒子を含むエマルジョンに、2%過硫酸カリウム水溶液320gを添加し、さらにメタクリル酸メチル6.2kg、アクリル酸メチル

0.2 kg および *n*-オクチルメルカプタン 200 g からなる混合物を 30 分間かけて添加した。添加終了後 60 分間攪拌して乳化重合させ、次いで室温に冷まして、体積基準平均粒径 0.23 μm のコアシェル 3 層構造架橋ゴム粒子 (m) を 40% 含有するエマルジョンを得た。

[0146] (製造例 4) (重合体粒子 (n) の製造)

コンデンサー、温度計および攪拌機を備えたグラスライニングを施した容量 100 L の反応槽に、イオン交換水 48 kg を投入し、次いで界面活性剤 (花王株式会社製「ペレックス SS-H」) 252 g を投入して溶解させた。反応槽を 70°C に昇温した。その後、これに、2% 過硫酸カリウム水溶液 160 g を添加し、次いでメタクリル酸メチル 3.04 kg、アクリル酸メチル 0.16 kg および *n*-オクチルメルカプタン 15.2 g からなる混合物を一括添加して乳化重合を開始させた。重合反応による発熱が無くなった時点から 30 分間攪拌を続けた。

その後、これに 2% 過硫酸カリウム水溶液 160 g を添加し、次いでメタクリル酸メチル 27.4 kg、アクリル酸メチル 1.44 kg および *n*-オクチルメルカプタン 98 g からなる混合物を 2 時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、60 分間攪拌して乳化重合を行った。得られたエマルジョンを室温まで冷やした。このようにして、体積基準平均粒径 0.12 μm 、極限粘度 0.44 g/dl の (メタ) アクリル酸エステル系重合体粒子 (n) を 40% 含有するエマルジョンを得た。

[0147] (製造例 5) (架橋ゴム粒子 (D-1) の製造)

製造例 3 で得られた粒子 (m) を含有するエマルジョンと製造例 4 で得られた粒子 (n) (分散補助粒子) を含有するエマルジョンとを、粒子 (m) : 粒子 (n) の質量比が 2 : 1 になるように混ぜ合わせた。該混合エマルジョンを -20°C で 2 時間かけて凍結させた。凍結した混合エマルジョンをその 2 倍量の 80°C の温水に投入して氷解させてスラリーを得た。該スラリーを 80°C にて 20 分間保持し、次いで脱水し、70°C で乾燥させて、架橋ゴム粒子 (D-1) からなる粉末を得た。

[0148] (製造例6) (ブロック共重合体[E-1]の製造)

内部を窒素で置換した三口フラスコに、室温にて乾燥トルエン735kgと、1,2-ジメトキシエタン36.75kgと、イソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム20molを含有するトルエン溶液39.4kgとを入れた。これに*sec*-ブチルリチウム1.17molを加えた。さらにこれにメタクリル酸メチル39.0kgを加え、室温で1時間反応させてメタクリル酸メチル重合体[c1₁]を得た。反応液に含まれるメタクリル酸メチル重合体[c1₁]の重量平均分子量M_{w_{c11}}は45800であった。

[0149] 次に、反応液を-25℃にし、アクリル酸*n*-ブチル29.0kgとアクリル酸ベンジル10.0kgとの混合液を0.5時間かけて滴下して、メタクリル酸メチル重合体[c1₁]の末端から重合反応を継続させて、メタクリル酸メチル重合体ブロック[c1₁]とアクリル酸*n*-ブチルおよびアクリル酸ベンジルからなるアクリル酸エステル重合体ブロック[c2]とからなるジブロック共重合体[E-1]を得た。反応液に含まれるブロック共重合体[E-1]は、重量平均分子量M_{w_{CB-1}}が92000、重量平均分子量M_{w_{CB-1}}/数平均分子量M_{n_{CB-1}}が1.06であった。メタクリル酸メチル重合体[c1₁]の重量平均分子量が45800であったので、アクリル酸*n*-ブチルおよびアクリル酸ベンジルからなるアクリル酸エステル重合体[c2]の重量平均分子量を46200と決定した。アクリル酸エステル重合体[c2]に含まれるアクリル酸ベンジルの割合は25.6質量%であった。

[0150] 続いて、反応液にメタノール4kgを添加して重合反応を停止させた。その後、反応液を大量のメタノールに注ぎジブロック共重合体[E-1]を析出させ、該析出物を濾し取り、80℃、1torr(約133Pa)で、12時間乾燥させた。アクリル酸エステル重合体ブロック[c2]の質量に対するメタクリル酸エステル重合体ブロック[c1₁]の質量の比は50/50であった。

[0151] <実施例1>

メタクリル樹脂〔A-1〕 60質量部、メタクリル樹脂〔A-2〕 40質量部、フェノール性水酸基含有化合物〔KH-6021〕 1.0質量部、紫外線吸収剤〔LA-F70〕 0.9質量部、ブロック共重合体〔E-1〕 1質量部及び加工助剤〔H-1〕 2質量部を混ぜ合わせ、二軸押出機（（株）テクノベル製、商品名：KZW20TW-45MG-NH-600）で250℃にて熔融混練し、該熔融混練物を押出してメタクリル樹脂組成物〔1〕を製造した。メタクリル樹脂組成物〔1〕のガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。

メタクリル樹脂組成物〔1〕を熱プレス成形して50mm×50mm×3.2mmの板状成形体を得た。該板状成形体を用いて、全光線透過率およびヘーズを測定した。その結果を表1に示す。

[0152] メタクリル樹脂組成物〔1〕を、80℃で12時間乾燥させた。20mmφ単軸押出機（OCS社製）を用いて、樹脂温度260℃にて、メタクリル樹脂組成物〔1〕を150mm幅のTダイから押し出し、それを表面温度85℃のロールにて引き取り、幅110mm、厚さ160μmの未延伸フィルムを得た。製造された未延伸フィルムについて表面平滑性および強度を測定した。その評価結果を表1に示す。

厚さ160μmの未延伸フィルムから、二辺が押出方向と平行となるように100mm×100mmの小片を切り出した。該小片をパンタグラフ式二軸延伸試験機（東洋精機（株）製）にセットし、ガラス転移温度+10℃の温度で、150%/分で、押出方向に平行な方向に長さ2倍に一軸延伸した。次に、ガラス転移温度+10℃の温度で、150%/分で、押出方向に垂直な方向に長さ2倍に一軸延伸し、次いで10秒間保持し、最後に室温下に取り出し、急冷させて、面積延伸倍率4倍、厚さ40μmの二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムについて全光線透過率、ヘーズを測定した。その結果を表1に示す。

[0153] <実施例2～8、比較例1～2>

表1～表2に示す配合比とする以外は実施例1と同じ方法でメタクリル樹脂組成物〔2〕～〔10〕を製造し、実施例1と同じ方法で物性を測定した。

評価結果を表 1 ～表 2 に示す。

[0154] メタクリル樹脂組成物〔1〕の代わりにメタクリル樹脂組成物〔2〕～〔10〕を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で未延伸フィルム並びに二軸延伸フィルムを得た。評価結果を表 1 ～表 2 に示す。

[0155] [表1]

表 1

	実施例			
	1	2	3	4
メタクリル樹脂組成物の配合比[質量部]	〔1〕	〔2〕	〔3〕	〔4〕
メタクリル樹脂〔A〕				
メタクリル樹脂〔A-1〕	60	60	60	60
メタクリル樹脂〔A-2〕	40	40	40	40
フェノール性水酸基含有化合物〔B〕				
KH-6021	1			
VP8000		1	10	30
紫外線吸収剤〔C〕				
LA-F70	0.9	0.9	0.9	0.9
ブロック共重合体〔E-1〕	1	1	1	1
加工助剤〔H-1〕	2	2	2	2
メタクリル樹脂組成物の物性				
全光線透過率 [%]	92	92	92	92
ヘース* [%]	0.2	0.2	0.8	0.9
Tg [°C]	124	124	131	142
熱重量保持率	84	81	91	93
未延伸フィルムの物性				
厚さ[μm]	160	160	160	160
ロール汚れ	A	A	A	A
二軸延伸フィルムの物性				
厚さ[μm]	40	40	40	40
全光線透過率 [%]	92	92	90	89
ヘース* [%]	0.2	0.2	0.7	0.7

[0156]

[表2]

表2

	実施例				比較例	
	5	6	7	8	1	2
メタクリル樹脂組成物の配合比[質量部]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
メタクリル樹脂[A]						
メタクリル樹脂[A-1]	60	60	90		60	60
メタクリル樹脂[A-2]	40	40	10	100	40	40
フェノール性水酸基含有化合物[B]						
VP8000	0.05	0.05	0.03	0.03		
紫外線吸収剤[C]						
LA-31				2		
LA-F70						0.9
架橋ゴム粒子[D-1]				30		
ブロック共重合体[E-1]	1					1
ポリカーボネート樹脂[G-1]		3	3		3	
加工助剤[H-1]	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤[I-1]						0.1
メタクリル樹脂組成物の物性						
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92
ヘーズ [%]	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2	0.2
T _g [°C]	124	124	128	118	124	124
熱重量保持率	81	81	49	66	26	63
未延伸フィルムの物性						
厚さ[μm]	160	160	160	160	160	160
ロール汚れ	A	A	A	A	A	B
二軸延伸フィルムの物性						
厚さ[μm]	40	40	40	41	40	40
全光線透過率 [%]	92	92	92	白化	92	92
ヘーズ [%]	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2

[0157] 表中の略号の意味は以下のとおりである。

フェノール性水酸基含有化合物 [B]

KH-6021 : ビスフェノール A 型ノボラック樹脂 (D I C 社製、重量平均

分子量 $M_w = 3000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 3.33$ 、1分子中のフェノール性水酸基の数=平均7.5個。

VP8000 : ポリパラヒドロキシスチレン（日本曹達社製、重量平均分子量 $M_w = 9800$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 1.09$ 、1分子中のフェノール性水酸基の数=平均7.5個。

[0158] 紫外線吸収剤 [C]

LA-31 : 2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール] (ADEKA社製)

LA-F70 : 2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン (ADEKA社製)

[0159] ポリカーボネート樹脂 [G]

G-1 : 直鎖のポリカーボネート樹脂（住化スタイロンポリカーボネート社製、SD POLYCA TR-2201（品番）、MVR（300℃、1.2Kg、10分間；JIS K7210準拠）=210cm³/10分、 $M_w = 22000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$ ）、1分子中のフェノール性水酸基の数=0~2個。

[0160] 加工助剤 [H]

H-1 : 三菱レイヨン社製メタブレンP550A（平均重合度：7734、タクリル酸メチルに由来する構造単位88質量%、アクリル酸ブチルに由来する構造単位12質量%）

[0161] 酸化防止剤 [I]

I-1 : ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]、分子量1178、1分子中のフェノール性水酸基の数=4個。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル樹脂〔A〕 70～99.99質量%、および分子量が2千～30万であり且つ1分子中にフェノール性水酸基を3つ以上有する化合物〔B〕 0.01～30質量%を含有してなる熱可塑性のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項2] メタクリル樹脂〔A〕は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位を90質量%以上含有するものである、請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項3] メタクリル樹脂〔A〕は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位と環構造を主鎖に有する構造単位とを含有するものである、請求項1または2に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項4] 環構造を主鎖に有する構造単位が、 >CH-O-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、 -C(=O)-O-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、 -C(=O)-N-C(=O)- 基を環構造に含む構造単位、または >CH-O-CH< 基を環構造に含む構造単位である、請求項3に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項5] 化合物〔B〕が、ポリビニルフェノール、テルペンフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂またはノボラック型フェノール樹脂である、請求項1～4のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項6] 紫外線吸収剤〔C〕をさらに含有する、請求項1～5のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項7] 架橋ゴム〔D〕をさらに含有する、請求項1～6のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項8] ブロック共重合体〔E〕またはグラフト共重合体〔F〕をさらに含有する、請求項1～7のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項9] ポリカーボネート樹脂〔G〕をさらに含有する、請求項1～8のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルム。
- [請求項12] 請求項11に記載のフィルムからなる光学フィルム。
- [請求項13] 請求項11に記載のフィルムからなる偏光子保護フィルム。
- [請求項14] 請求項11に記載のフィルムからなる位相差フィルム。
- [請求項15] 請求項11～14のいずれかひとつに記載のフィルムを少なくとも一枚積層してなる偏光板。
- [請求項16] メタクリル樹脂〔A〕70～99.99質量%と、分子量が2千～30万であり且つ1分子中にフェノール性水酸基を3つ以上有する化合物〔B〕0.01～30質量%とを溶融混練して、熱可塑性のメタクリル樹脂組成物を得、
該メタクリル樹脂組成物を溶融成形することを有する、成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L61/06(2006.01)i, C08L69/00(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, C08J5/18, 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.
X A	JP 01-146948 A (Toshiba Chemical Corp.), 08 June 1989 (08.06.1989), claims; page 2, lower right column, line 14 to page 3, lower left column, line 16 (Family: none)	1, 2, 5, 10, 16 3, 4, 6-9, 11-15
P, X	WO 2016/185722 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 November 2016 (24.11.2016), claims; paragraphs [0001] to [0148] (Family: none)	1-16

☒ 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
08 August 2017 (08.08.17)

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/JP2017/018615

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 2011-509434 A (LG Chem, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text & US 2009/0292074 A1 entire text & US 2009/0197020 A1 & EP 2233513 A2 & EP 2233514 A2 & JP 2011-509435 A	1-16
A	JP 2004-529258 A (Cheil Industries Inc.), 24 September 2004 (24.09.2004), entire text & WO 2002/100947 A1 entire text & US 2004/0122139 A1 & US 2004/0192814 A1 & EP 1404760 A1	1-16
A	JP 03-174465 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 29 July 1991 (29.07.1991), entire text & US 5336724 A entire text & EP 416526 A2	1-16
A	JP 09-003168 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 07 January 1997 (07.01.1997), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i,
C08L45/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L61/06(2006.01)i,
C08L69/00(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, C08K 3/00-13/08, C08J5/18, 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
X A	JP 01-146948 A (東芝ケミカル株式会社) 1989.06.08, 特許請求の 範囲, 第2頁右下欄第14行-第3頁左下欄第16行 (ファミリー なし)	1, 2, 5, 10, 16 3, 4, 6-9, 11-15
P, X	WO 2016/185722 A1 (株式会社日本触媒) 2016.11.24, 請求の範囲, [0001] - [0148] (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-509434 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2011.03.24, 全	1-16

☑ 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

08.08.2017

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)

大木 みのり

4 J

4871

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	文 & US 2009/0292074 A1, 全文 & US 2009/0197020 A1 & EP 2233513 A2 & EP 2233514 A2 & JP 2011-509435 A	
A	JP 2004-529258 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイテッド) 2004.09.24, 全文 & WO 2002/100947 A1, 全文 & US 2004/0122139 A1 & US 2004/0192814 A1 & EP 1404760 A1	1-16
A	JP 03-174465 A (武田薬品工業株式会社) 1991.07.29, 全文 & US 5336724 A, 全文 & EP 416526 A2	1-16
A	JP 09-003168 A (松下電工株式会社) 1997.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-16