

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7517879号
(P7517879)

(45)発行日 令和6年7月17日(2024.7.17)

(24)登録日 令和6年7月8日(2024.7.8)

(51)国際特許分類 F I
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30
C 0 8 F 287/00 (2006.01) C 0 8 F 287/00

請求項の数 9 (全38頁)

(21)出願番号	特願2020-114398(P2020-114398)	(73)特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22)出願日	令和2年7月1日(2020.7.1)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65)公開番号	特開2022-12523(P2022-12523A)	(74)代理人	110002837 弁理士法人アスフィ国際特許事務所
(43)公開日	令和4年1月17日(2022.1.17)	(72)発明者	井本 慎也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地1 株式会社日本触媒内
審査請求日	令和5年4月11日(2023.4.11)	審査官	小西 隆
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 厚さ方向の位相差が抑えられたフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエン由来の単位を有するポリマー鎖(A)と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)、主鎖に環状イミド構造を有する単位(b2)、および前記(メタ)アクリル系単量体と共重合可能な芳香族ビニル単量体由来の単位(b3)を有するポリマー鎖(B)と、(メタ)アクリル系重合体(Q)とを含有する樹脂組成物から形成されたフィルムであって、

前記ポリマー鎖(A)は、ジエン由来の前記単位を有する重合体ブロック(a1)及び芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)を有し、

前記ポリマー鎖(B)は、前記重合体ブロック(a1)にグラフトしており、
前記(メタ)アクリル系重合体(Q)は、前記ポリマー鎖(B)に含まれる前記単位(b1)、前記単位(b2)、および前記単位(b3)のみを有し、

$$NZ係数 = (Rth / Re) + 0.50$$

(ここで、Reは波長589nmにおける面内位相差(nm)であり、Rthは波長589nmにおける厚さ方向位相差(nm)である。)

から求められる前記フィルムの前記NZ係数が0.35以上かつ0.60以下であり、前記フィルムは一軸延伸フィルムであることを特徴とするフィルム。

【請求項2】

さらに添加剤(C)を有する請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】

10

20

前記フィルム中に前記ポリマー鎖 (A) が 1 0 ~ 5 0 質量 % 含まれる請求項 1 又は 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記ポリマー鎖 (B) 1 0 0 質量部中、前記 (メタ) アクリル系単量体と共重合可能な芳香族ビニル単量体由来の単位 (b 3) が 1 5 ~ 5 0 質量部含まれる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 5】

前記フィルムが単層フィルムである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 6】

厚さ 1 0 0 μm 当たりの R_{th} について、測定値と理論上の R_{th} である $-Re/2$ との差である R_{th} 変位量が 4 0 nm 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

10

【請求項 7】

1 1 0 以上にガラス転移温度を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 8】

厚さ 1 0 0 μm あたりの内部ヘイズが 5 . 0 % 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 9】

光学フィルムである請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、厚さ方向の位相差が抑えられたフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、画像表示分野等においては、高分子の配向により生じる複屈折を利用した光学フィルムが幅広く使用されている。その一つとして画像表示装置に組み込まれる位相差フィルムがあり、その中でも、様々な光学設計に対応可能な位相差フィルムが種々検討されている。

【0003】

30

画像表示装置においては、光学的な特性上、斜め方向から画面をみたときに光漏れが発生し、いわゆる「黒浮き」による表示画像のコントラストの低下が生じることがある。この問題を回避して画像表示装置の視野角を拡大するためには、本来必要な面内位相差を有した上で厚さ方向の位相差を抑えた位相差フィルムが望まれている。位相差フィルム同士を張り合わせるにより、面内位相差を有した上で厚さ方向の位相差を抑えた位相差フィルムを作製することが考えられるが、その場合、貼り合わせ、接着といった高度な技術や装置が必要となる上に歩留まりの低下が見られた。貼り合わせ、接着といった技術を用いることなく作製できる厚さ方向の位相差を抑えた位相差フィルムとして、例えば、特許文献 1 には、正の複屈折性を有する層と負の複屈折性を有する層とを備えた積層位相差フィルムが開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 5 2 1 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献 1 の積層位相差フィルムを作製するには、延伸、塗布、延伸という複雑なプロセスを経る必要があるため、作製するのに時間やコストがかかってしまうという問題があった。

50

【 0 0 0 6 】

本発明は上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、簡便なプロセスで製造されたフィルムであっても、フィルムの構成ポリマーを適切にすることで、厚さ方向の位相差を小さくすることが可能なフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、樹脂組成物にジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖(A)と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するポリマー鎖(B)とを含有させると、該樹脂組成物を延伸した時にポリマー鎖(A)の正の形態複屈折に起因する厚さ方向位相差と、ポリマー鎖(B)の負の配向複屈折に起因する厚さ方向位相差とが、互いに打ち消し合うことになり、NZ係数が0.35以上かつ1.0より小さいフィルムを完成することができ、本発明を完成した。

10

すなわち、本発明は、以下の発明を含む。

【 0 0 0 8 】

[1] ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖(A)と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するポリマー鎖(B)とを含有する樹脂組成物から形成されたフィルムであって、

$$NZ \text{ 係数} = (Rth / Re) + 0.50$$

(ここで、Reは波長589nmにおける面内位相差(nm)であり、Rthは波長589nmにおける厚さ方向位相差(nm)である。)

20

から求められる前記フィルムの前記NZ係数が0.35以上かつ1.0より小さいことを特徴とするフィルム。

[2] さらに(メタ)アクリル系重合体(Q)を含む[1]に記載のフィルム。

[3] さらに添加剤(C)を有する[1]又は[2]に記載のフィルム。

[4] 前記ポリマー鎖(A)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック(a1)と、芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)とを有する[1] ~ [3]のいずれかに記載のフィルム。

[5] 前記ポリマー鎖(B)が前記ポリマー鎖(A)の前記重合体ブロック(a1)にグラフトしている[4]に記載のフィルム。

30

[6] 前記フィルム中に前記ポリマー鎖(A)が10 ~ 50質量%含まれる[1] ~ [5]のいずれかに記載のフィルム。

[7] 前記ポリマー鎖(B)は、さらに主鎖に環構造を有する単位(b2)を有する[1] ~ [6]のいずれかに記載のフィルム。

[8] 前記環構造が環状イミド構造である[7]のいずれかに記載のフィルム。

[9] 前記ポリマー鎖(B)は、さらに前記(メタ)アクリル系単量体と共重合可能なビニル単量体由来の単位(b3)を有する[1] ~ [8]のいずれかに記載のフィルム。

[10] 前記ポリマー鎖(B)100質量部中、前記(メタ)アクリル系単量体と共重合可能なビニル単量体由来の単位(b3)が15 ~ 50質量部含まれる[9]に記載のフィルム。

40

[11] 前記フィルムが単層フィルムである[1] ~ [10]のいずれかに記載のフィルム。

[12] 前記フィルムが一軸延伸フィルムである[1] ~ [11]のいずれかに記載のフィルム。

[13] 前記一軸延伸フィルムの厚さ100μm当たりのRth変位量が40μm以上である[12]に記載のフィルム。

[14] 110 以上にガラス転移温度を有する[1] ~ [13]のいずれかに記載のフィルム。

[15] 前記樹脂組成物は、応力光学係数Crが $-25.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 以上 $-4.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ 以下である[1] ~ [14]のいずれかに記載のフィルム。

50

[1 6] 厚さ 1 0 0 μ m あたりの内部ヘイズが 5 . 0 % 以下である [1] ~ [1 5] のいずれかに記載のフィルム。

[1 7] 光学フィルムである [1] ~ [1 6] のいずれかに記載のフィルム。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明のフィルムは、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖 (A) と、(メタ) アクリル系単量体由来の単位 (b 1) を有するポリマー鎖 (B) とを有しており、これらを有する樹脂フィルムを延伸したときにそれぞれのポリマー鎖や層分離構造に起因する厚さ方向の位相差が互いに打ち消し合う関係にあるため、得られるフィルムの厚さ方向位相差 R_{th} の大きさ (絶対値) を小さく抑えることができ、具体的には NZ 係数が 0 . 3 5 以上かつ 1 . 0 より小さいフィルムが得られる。かかるフィルムで面内位相差 R_e を十分に大きくすると、色調補償、視野角補償などが優れた位相差フィルムが得られる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

本発明は、厚さ方向の位相差が小さいフィルムに関するものであり、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖 (A) と、(メタ) アクリル系単量体由来の単位 (b 1) を有するポリマー鎖 (B) とを含有する樹脂組成物から形成されている。

【 0 0 1 1 】

前記面内位相差に対する前記厚さ方向の位相差の大きさは、下記式で示される NZ 係数によって評価され、本発明のフィルムでは該 NZ 係数が、0 . 3 5 以上かつ 1 . 0 より小さく、下限については好ましくは 0 . 4 0 以上であり、上限については好ましくは 0 . 8 0 以下であり、より好ましくは 0 . 6 0 以下である。 NZ 係数を 0 . 5 0 に近づけると、フィルムの面内位相差が大きい位相差フィルムとしたときに、コントラストの低下を抑制できるという利点を有する。

20

$$NZ \text{ 係数} = (R_{th} / R_e) + 0 . 5 0$$

(ここで、 R_e は波長 5 8 9 nm における面内位相差 (nm) であり、 R_{th} は波長 5 8 9 nm における厚さ方向位相差 (nm) である。)

前記式中、面内位相差 R_e と厚さ方向の位相差 R_{th} は、下記式から求めることができる。なお、フィルムの面内における遅相軸方向の屈折率を n_x 、フィルムの面内における進相軸方向の屈折率を n_y 、フィルムの厚さ方向の屈折率を n_z 、フィルムの厚さを d とする。

30

$$\text{面内位相差 } R_e = | n_x - n_y | \times d$$

$$\text{厚さ方向位相差 } R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

【 0 0 1 2 】

なお位相差フィルムとしての基本特性を示すためには、前記樹脂組成物から得られるフィルムが所定の面内位相差 R_e を有することが必要となる。しかし、所定の面内位相差 R_e を有する場合、厚さ方向位相差 R_{th} も所定以上になってコントラストが低下しやすくなるところ、本発明では厚さ方向位相差 R_{th} の大きさ (絶対値) も小さく抑えられており、コントラストの低下を抑制でき、視野角補償性を高くできる点で有用である。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のフィルムにおける面内位相差 R_e は、4 0 nm 以上、4 0 0 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 0 nm 以上、3 5 0 nm 以下、さらに好ましくは 6 0 nm 以上、3 0 0 nm 以下、特に好ましくは 8 0 nm 以上、2 5 0 nm 以下である。面内位相差 R_e が前記範囲であると、 $\lambda / 2$ 板や $\lambda / 4$ 板など各種位相差フィルムに求められる十分な位相差を発現できる。本発明のフィルムは、面内位相差 R_e が 8 0 ~ 2 5 0 nm であり、かつ、 NZ 係数が 0 . 4 0 ~ 0 . 6 0 であるフィルムであることが好ましい。面内位相差 R_e が 8 0 nm 以上という大きな値となる場合、厚さ方向位相差 R_{th} の大きさ (絶対値) も大きくなってコントラストが低下しやすくなるが、本発明の好ましい態様では、面内位相差 R_e が 8 0 nm 以上という大きな値となっても、厚さ方向位相差 R_{th} の大

50

きさ（絶対値）が小さく抑えられ（換言するとNZ係数が0.50に近い値となり）、コントラストの低下を抑制でき、視野角補償性を高くすることができる。

【0014】

本発明のフィルムにおける厚さ方向位相差 R_{th} は、その絶対値が40nm以下であることが好ましく、より好ましくは30nm以下、さらに好ましくは20nm以下であり、特に好ましくは10nm以下である。厚さ方向位相差 R_{th} が前記範囲であると、優れた視野角補償性を発揮できる。

【0015】

厚さ方向の位相差を小さくするため、本発明では、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖(A)と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するポリマー鎖(B)とを含有する樹脂組成物からフィルムを形成している。ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖(A)は、軟質であって延伸などを施しても配向し難い一方で、ポリマー鎖(B)と相分離して存在するため、正の形態複屈折を発現する。形態複屈折とは、分子よりはるかに大きく、光の波長より小さいサイズの構造が周期的にあるいは集団的にあるような材料が示す複屈折性のことであり、その大きさや形状に応じて複屈折の強さが決まり、必ず正の値となる。

一方、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するポリマー鎖(B)は、負の配向複屈折を示す。配向複屈折とは、一般に鎖状のポリマー(ポリマー鎖)の主鎖が配向することにより発現する複屈折のことである。

以上のように正の複屈折はポリマー鎖(A)の大きさや形状によって定まり、負の複屈折はポリマー鎖(B)の配向によって定まり、本発明のフィルムではこれら正/負の複屈折を別々に制御しているため、面内位相差 R_e を大きくした場合でも、厚さ方向位相差 R_{th} を0に近づけることができ、NZ係数を0.50に近づけることができる。

【0016】

NZ係数を上記範囲内とすると、面内位相差 R_e を所定値以上にすることで、本発明のフィルムは画像表示装置への色調補償、視野角補償に好適に使用できる。本発明のフィルムは、1層のフィルム(単層フィルム)でもよい。単層フィルムでもNZ係数を所望の範囲内とすることができる。複数の位相差フィルムを作製後に貼合して積層位相差フィルムとする場合、貼合時のフィルム貼り合わせ角度がずれたり、接着剤が必要になるのでフィルム厚みが増し工程も煩雑になるといった問題が生じる。しかし、本発明のフィルムは1層のフィルムでNZ係数が所望の範囲内とすることができるため、従来のように位相差フィルムとするために他のフィルムを貼付いたり積層したりする必要がない。ただし、本発明のフィルムは、NZ係数が上記範囲内である限り、複数層からなるフィルムでもあってもよい。

【0017】

1. ポリマー鎖(A)

ポリマー鎖(A)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有しており、正の複屈折を示す部分となる。フィルム中にポリマー鎖(A)が10~50質量%含まれることが好ましく、15~40質量%含まれることがより好ましく、20~30質量%含まれることがさらに好ましい。

【0018】

ジエン由来の単位を形成するジエンとしては、1,3-ブタジエン(別名:ブタジエン)、2-メチル-1,3-ブタジエン(別名:イソプレン)、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン(別名:ジイソプテン)等のアルカジエンが好ましく用いられ、なかでも1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエンがより好ましい。

オレフィン由来の単位を形成するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等のモノオレフィン(アルケンともいう)が好ましく用いられ、な

10

20

30

40

50

かでも炭素 - 炭素二重結合が 位にあるアルケンである - オレフィンがより好ましい。これらジエンおよびオレフィンの炭素数は、2 以上が好ましく、3 以上がより好ましく、また 20 以下が好ましく、10 以下がより好ましく、6 以下がさらに好ましい。

【0019】

ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位は、ジエンおよび/またはオレフィンが重合することにより形成される単位として規定される。オレフィン由来の単位は、同じ構造が形成される限り、オレフィンの単独重合又は共重合によって実際に形成されるものに限らず、ジエン由来の単位が水素化されることによって形成されてもよい(なお、本明細書において、「単独重合又は共重合」であることを「単独/共重合」と表記し、「単独重合体又は共重合体」であることを「(単独/共)重合体」と表記することがある)。

10

【0020】

ポリマー鎖(A)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック(a1)を含むことが好ましく、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック(a1)と芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)とを有することがさらに好ましい。ソフト成分として機能する重合体ブロック(a1)及びハード成分として機能する重合体ブロック(a2)を有するポリマー鎖(A)を含むことによって機械的強度が高められ、こうした樹脂組成物は、高い機械的強度(例えば、耐衝撃性(落球強度))を有する。また、ポリマー鎖(B)を含むことによって透明性と耐熱性が高められており、こうしたポリマー鎖(A)及びポリマー鎖(B)を含む樹脂組成物は、高透明性と高い機械的強度(例えば、耐衝撃性(落球強度))を両立できる。

20

【0021】

ポリマー鎖(A)中、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位の含有割合は、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。上限は特に限定されず、例えば90質量%以下であることが好ましい。

【0022】

重合体ブロック(a1)のジエン由来の単位を形成するジエン、オレフィン由来の単位を形成するオレフィンとしては上記に挙げられたものであればよい。重合体ブロック(a1)には、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位として、ブタジエン由来の単位、イソプレン由来の単位、エチレン由来の単位、プロピレン由来の単位、1-ブテン由来の単位、およびイソブテン由来の単位から選ばれる少なくとも1種が含まれることが好ましい。

30

【0023】

重合体ブロック(a1)としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等のオレフィン(単独/共)重合体; ポリイソプレン、ポリブタジエン、イソプレン-ブタジエン共重合体等のジエン(単独/共)重合体; エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、イソブテン-イソプレン共重合体等のオレフィンとジエンの共重合体等が挙げられる。オレフィン(単独/共)重合体としては - オレフィン(単独/共)重合体が好ましく、ジエン(単独/共)重合体としては共役ジエン(単独/共)重合体が好ましく、オレフィンとジエンの共重合体としては - オレフィンと共役ジエンの共重合体が好ましい。これらの中でもポリイソブレン、イソブテン-イソプレン共重合体等の - オレフィンと共役ジエンの共重合体や、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリプロピレンがより好ましい。

40

【0024】

重合体ブロック(a1)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に加え、さらに他の不飽和単量体由来の単位を有していてもよい。他の不飽和単量体は、重合性二重結合を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル; (メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸およびそのエステル; ビニルトリメトキシシラン、 - (メタ)アクリロイルオキシプロピルメトキシシラン等のビニルシラン等; 及び芳香族ビニル単量体等が挙げられる。

50

【0025】

芳香族ビニル単量体は、芳香環にビニル基が結合した化合物であれば特に限定されず、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、 β -ヒドロキシメチルスチレン、 γ -ヒドロキシエチルスチレン等のスチレン系単量体；2-ビニルナフタレン等の多環芳香族炭化水素環ビニル単量体；N-ビニルカルバゾール、2-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルチオフェン等の芳香族複素環ビニル単量体等が挙げられる。これらの中でも、スチレン系単量体が好ましい。スチレン系単量体には、スチレンのみならず、スチレンの重合性二重結合炭素またはベンゼン環に任意の置換基が結合したスチレン誘導體も含まれ、当該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基等が挙げられる。スチレンに結合したアルキル基とアルコキシ基は、炭素数1~4が好ましく、炭素数1~2がより好ましく、スチレンに結合したアルキル基とアルコキシ基は、水素原子の少なくとも一部がヒドロキシ基またはハロゲン基で置換されていてもよい。なお、樹脂組成物の着色を低減する観点から、スチレン系単量体はアミノ基を有しないものが好ましい。さらに、スチレン系単量体は、スチレンの重合性二重結合炭素またはベンゼン環に置換基が結合していない無置換のスチレンであることが好ましい。

10

【0026】

重合体ブロック(a1)は、これら他の不飽和単量体とジエンおよび/またはオレフィンとの共重合体であってもよい。該他の不飽和単量体としては、芳香族ビニル単量体が好ましい。芳香族ビニル単量体とジエンおよび/またはオレフィンとの共重合体を重合体ブロック(a1)にすると、フィルムの透明性を高めやすくなる。例えば、ポリマー鎖(A)とポリマー鎖(B)の屈折率差が大きい場合でも、フィルムの透明性を高めることが容易になる。

20

【0027】

重合体ブロック(a1)が芳香族ビニル単量体由来の単位を有する場合、芳香族ビニル単量体由来の単位の含有割合は、重合体ブロック(a1)中、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましく、また50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。この場合、重合体ブロック(a1)中、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位と芳香族ビニル単量体由来の単位の合計の含有割合は、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。重合体ブロック(a1)は、実質的にジエンおよび/またはオレフィン由来の単位と芳香族ビニル単量体由来の単位のみから構成されていてもよく、例えばこれらの単位の合計含有割合が99質量%以上であってもよい。

30

【0028】

重合体ブロック(a1)が、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に加えて他の不飽和単量体由来の単位を有するものである場合は、重合体ブロック(a1)は、これらの単量体のランダム共重合体であることが好ましい。

【0029】

なお、重合体ブロック(a1)はジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を主成分として含むことが好ましく、重合体ブロック(a1)100質量%中、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位の含有割合が50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。重合体ブロック(a1)は、実質的にジエンおよび/またはオレフィン由来の単位のみから構成されていてもよく、例えばジエンおよび/またはオレフィン由来の単位が99質量%以上であってもよい。

40

【0030】

ポリマー鎖(A)は、芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)を有していてもよい。該重合体ブロック(a2)を形成する芳香族ビニル単量体としては、上記の重合体ブロック(a1)で例示の芳香族ビニル単量体が挙げられるが、中でもスチレン系単量体が好ましい。

50

【0031】

重合体ブロック(a2)は、芳香族ビニル単量体由来の単位に加え、さらに他の不飽和単量体由来の単位を有していてもよい。他の不飽和単量体は、重合性二重結合を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸およびそのエステル；ビニルトリメトキシシラン、
- (メタ)アクリロイルオキシプロピルメトキシシラン等のビニルシラン等が挙げられる。重合体ブロック(a2)は、これら他の不飽和単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体(特にランダム共重合体)であってもよい。なお、重合体ブロック(a2)中のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位の含有割合は1質量%以下であることが好ましく、
重合体ブロック(a2)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有しないことが好ましい。

10

【0032】

重合体ブロック(a2)は芳香族ビニル単量体由来の単位を主成分として含むことが好ましい。具体的には、重合体ブロック(a2)中、芳香族ビニル単量体由来の単位の含有割合が70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。重合体ブロック(a2)は、実質的に芳香族ビニル単量体由来の単位のみから構成されていてもよく、例えば芳香族ビニル単量体由来の単位の含有割合が99質量%以上であってもよい。

20

【0033】

前記重合体ブロック(a1)と重合体ブロック(a2)から構成されるポリマー鎖(A)としては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水添物(例えば、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-ブタジエン/ブチレン-スチレンブロック共重合体)、スチレン-イソプレンプロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水添物(例えば、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS))等が挙げられる。また、これらのブロック共重合体において、ブタジエンブロックがブタジエン/スチレンブロックになったものや、イソプレンプロックがイソプレン/スチレンブロックになったものが挙げられる。なお、前記表記において、各ブロックは「-」で区分され、各ブロック中の「/」の表記は、当該ブロック中を構成する単量体単位を表す。

30

【0034】

ポリマー鎖(A)は、重合体ブロック(a1)の両側に重合体ブロック(a2)が結合したものであることが好ましい。これによりポリマー鎖(A)がエラストマーとして機能し、フィルム of 機械的強度をより高めることができる。この場合、ポリマー鎖(A)は、トリブロック共重合体であってもよく、マルチブロック共重合体であってもよく、ラジアルブロック共重合体であってもよいが、ポリマー鎖(A)の特性制御が容易である点から、トリブロック共重合体であることが好ましい。このような共重合体としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水添物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水添物等が挙げられる。

40

【0035】

ポリマー鎖(A)中、重合体ブロック(a2)の含有割合は0質量%(重合体ブロック(a1)のみからなる)でもよいが、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、また55質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、45質量%以下がさらに好ましい。これにより、ポリマー鎖(A)がソフト成分とハード成分をバランス良く有するものとなり、樹脂組成物の機械的強度を高めることが容易になる。同様の観点から、ポリマー鎖(A)中、重合体ブロック(a1)の含有割合は45質量%以上であることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上がさらに好ましく、また95質量%以下が好ましく、90質量

50

%以下がより好ましく、85質量%以下がさらに好ましい。また、ポリマー鎖(A)中、芳香族ビニル単量体由来の単位の含有割合は、0質量%でもよいが、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、また55質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、45質量%以下がさらに好ましい。なお、ポリマー鎖(A)が異なる複数の(共)重合体を有する場合は、配合比率に基づいて荷重平均して算出する(他のパラメータも同様の方法で算出する)。

【0036】

ポリマー鎖(A)の重量平均分子量は、0.1万以上が好ましく、0.5万以上がより好ましく、1万以上がさらに好ましく、3万以上がさらに好ましく、また30万以下が好ましく、25万以下がより好ましく、20万以下がさらに好ましい。ポリマー鎖(A)の重量平均分子量をこのような範囲とすることで、樹脂組成物の機械的強度を確保し、樹脂組成物の成形加工性を高めることが容易になる。

10

【0037】

2. ポリマー鎖(B)

ポリマー鎖(B)は、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)(以下、「(メタ)アクリル単位(b1)」と称する場合がある)を有しており、負の複屈折性を示す部分となる。また、ポリマー鎖(B)を有することでフィルムの透明性を高めることもできる。

【0038】

本明細書において(メタ)アクリル系単量体は、位及び/または位に水素原子かアルキル基(好ましくは、炭素数1~4のアルキル基)が結合したアクリル基を含む単量体の意味で使用し、該アルキル基は、水素原子の少なくとも一部が、ヒドロキシ基またはハロゲン基で置換されていてよい。(メタ)アクリル系単量体は、好ましくはアクリル基又はメタクリル基を有する単量体を意味する。また(メタ)アクリル系単量体には(メタ)アクリル酸(すなわち遊離酸)およびその誘導体が含まれ、該誘導体には、エステル、塩、酸アミド等が含まれる。

20

【0039】

前記(メタ)アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸のエステル結合の酸素原子に直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が結合した(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

30

【0040】

直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルが挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルのアルキル基は、C1-18アルキル基が好ましく、C1-12アルキル基がより好ましく、C1-6アルキル基がさらに好ましい。なお本明細書において、「C1-18」や「C1-12」との記載は、それぞれ「炭素数1~18」、「炭素数1~12」を意味する。

40

【0041】

環状の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキル；(メタ)アクリル酸イソボルニル等の架橋環式(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリル酸シクロアルキルのシクロアルキル基は、C3-20シクロアルキル基が好

50

ましく、C 4 - 1 2 シクロアルキル基がより好ましく、C 5 - 1 0 シクロアルキル基がさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸キシリル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸ピナフチル、(メタ)アクリル酸アントリル等の(メタ)アクリル酸アリール；(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸アラルキル；(メタ)アクリル酸フェノキシエチル等の(メタ)アクリル酸アリールオキシアルキル等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アリールのアリール基は、C 6 - 2 0 アリール基が好ましく、C 6 - 1 4 アリール基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルのアラルキル基は、C 6 - 1 0 アリールC 1 - 4 アルキル基が好ましい。(メタ)アクリル酸アリールオキシアルキルのアリールオキシアルキル基は、C 6 - 1 0 アリールオキシC 1 - 4 アルキル基が好ましく、フェノキシC 1 - 4 アルキル基がより好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

前記(メタ)アクリル酸エステルは、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、エポキシ基等の置換基を有していてもよい。特に直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルにおいて、脂肪族炭化水素基がヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基、エポキシ基等を有することが好ましい。このような(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸2 - ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル；(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2 - クロロエチル等の(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキル；(メタ)アクリル酸2 - メトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル；(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エポキシアルキル等が挙げられる。(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルと(メタ)アクリル酸エポキシアルキルのアルキル基は、C 1 - 1 2 アルキル基が好ましく、C 1 - 6 アルキル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルのアルコキシアルキル基は、C 1 - 1 2 アルコキシC 1 - 1 2 アルキル基が好ましく、当該アルコキシ基はC 1 - 6 がより好ましく、当該アルキル基はC 1 - 6 がより好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

(メタ)アクリル系単量体としては、後述するプロトン性水素原子含有基を有する(メタ)アクリル系単量体A、(メタ)アクリル系単量体Bなどで例示する単量体も含まれる。

30

【 0 0 4 5 】

ポリマー鎖(B)は主鎖に環構造を有することが好ましい。すなわち、ポリマー鎖(B)は、ポリマー鎖(B)の主鎖に環構造を有する単位(b 2)(以下、「環構造単位(b 2)」と称する場合がある)を有することが好ましい。ポリマー鎖(B)が主鎖に環構造を有することで、フィルムの透明性や耐熱性を高めることができる。また、耐溶剤性、寸法安定性、表面硬度、接着性、酸素や水蒸気のバリア性、各種の光学特性の向上も期待できる。

【 0 0 4 6 】

ポリマー鎖(B)の主鎖の環構造は、(メタ)アクリル系単量体の一部または全部を環構造内に含んでいてもよく、(メタ)アクリル系単量体とは別に導入された環構造であってもよい。このようにポリマー鎖の主鎖に環構造を形成するのに必要な成分(環構造形成用単量体ともいう)を(メタ)アクリル系単量体の一部または全部を環構造内に含ませる場合には、例えば、隣接する(メタ)アクリル単位(b 1)の2個のカルボン酸基を酸無水物化、イミド化などによって連結すればよい。また隣接する(メタ)アクリル単位(b 1)のうち一方がヒドロキシ基及び/又はアミノ基を有する場合には、この一方の(メタ)アクリル単位(b 1)のヒドロキシ基及び/又はアミノ基と他方の(メタ)アクリル単位(b 1)のカルボン酸基とが縮合することでも、環構造を形成できる。環構造を(メタ)アクリル単位(b 1)とは別に導入する場合は、例えば、(メタ)アクリル系単量体と、環構造内に重合性二重結合を有する単量体とを共重合すればよい。

40

50

【0047】

環構造は、4員環構造、5員環構造、6員環構造、7員環構造、8員環構造等のいずれでもよく、好ましくは5員環構造または6員環構造である。

【0048】

環構造としては、樹脂組成物の耐熱性の観点から、ラクトン環構造、ラクタム環構造、環状イミド構造（例えば、スクシンイミド構造、グルタルイミド構造等）、環状無水物構造（例えば、無水コハク酸構造、無水グルタル酸構造等）等が好ましく挙げられる。これらの環構造は、ポリマー鎖（B）の主鎖に1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。これらの中でも、環状イミド構造であることが好ましく、スクシンイミド構造であることがより好ましい。

10

【0049】

ポリマー鎖（B）が主鎖の環構造としてラクトン環構造又はラクタム環構造を有する場合、ラクトン環構造又はラクタム環構造の環員数は特に限定されず、例えば4員環から8員環のいずれかであればよい。なお、環構造の安定性に優れる点から、ラクトン環構造又はラクタム環構造は5員環または6員環であることが好ましく、6員環であることがより好ましい。

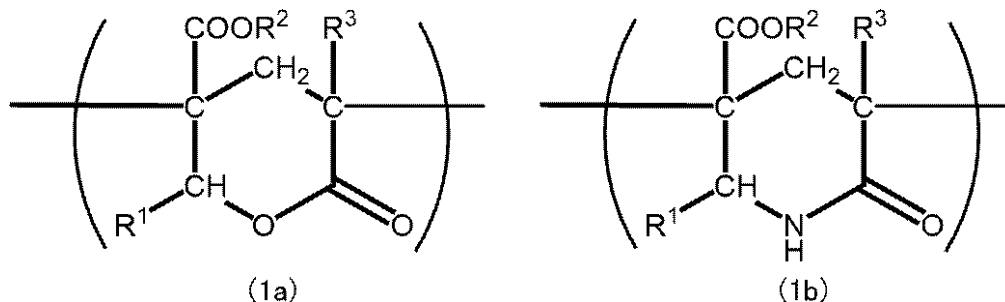
【0050】

ラクトン環構造としては、例えば特開2004-168882号公報に開示される構造等が挙げられるが、ラクトン環構造の導入が容易であること、具体的には、前駆体（ラクトン環化前の重合体）の重合収率が高いこと、前駆体の環化縮合反応におけるラクトン環含有率を高めることができること、（メタ）アクリレート由来の単位を有する重合体を前駆体にできることなどの理由から、下記式（1a）で表される構造が好ましく示される。またラクタム環構造としては、下記式（1b）で表される構造が好ましく示される。下記式（1a）又は下記式（1b）において、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して水素原子または置換基を表す。

20

【0051】

【化1】



30

【0052】

式（1a）、式（1b）のR¹、R²およびR³の置換基としては、炭化水素基等の有機残基が挙げられ、例えば、置換基を有していてもよいC₁-20の炭化水素基等が挙げられる。当該炭化水素基としては、飽和または不飽和の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等のC₁-20アルキル基（好ましくはC₁-10のアルキル基であり、より好ましくはC₁-6のアルキル基）；エテニル基、プロペニル基等のC₂-20アルケニル基（好ましくはC₂-10のアルケニル基であり、より好ましくはC₂-6のアルケニル基）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC₃-20シクロアルキル基（好ましくはC₄-12のシクロアルキル基であり、より好ましくはC₅-8のシクロアルキル基）等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等のC₆-20アリール基（好ましくはC₆-14のアリール基であり、より好ましくはC₆-10のアリール基）；ベンジル基、フェニルエチル基等のC₇-20アラルキル基（好ましくはC

40

50

7 - 15のアラルキル基であり、より好ましくはC 7 - 11のアラルキル基)等が挙げられる。これらの炭化水素基は酸素原子やハロゲン原子を含んでいてもよく、具体的には、炭化水素基の有する水素原子の1つ以上が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エーテル基およびエステル基から選ばれる少なくとも1種類の基により置換されていてもよい。

【0053】

式(1a)のラクトン環構造又は式(1b)のラクタム環構造において、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが容易な点から、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素原子またはC 1 - 20アルキル基であり、R³は水素原子またはメチル基であることが好ましく、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、R³は水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

10

【0054】

(メタ)アクリル系単量体A由来の単位のヒドロキシ基及び/又はアミノ基と、該(メタ)アクリル系単量体A由来の単位の隣接する(メタ)アクリル酸エステル由来の単位のエステル基とを環化縮合することにより、ラクトン環構造及び/又はラクタム環構造をポリマー鎖(B)に導入することができる。重合成分として、ヒドロキシ基及び/又はアミノ基を有する(メタ)アクリル系単量体Aは必須であり、(メタ)アクリル系単量体Bは前記単量体Aを包含する。単量体Bは単量体Aと一致していてもよいし、一致しなくてもよい。単量体Bが単量体Aと一致するときには、単量体Aの単独重合となる。

【0055】

(メタ)アクリル系単量体Aとしてはヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル系単量体A 1やアミノ基を有する(メタ)アクリル系単量体A 2などが挙げられる。

20

【0056】

ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル系単量体A 1としては、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸、2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキル(例えば、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸イソプロピル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸n - ブチル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸t - ブチル)、2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸アルキル(例えば、2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸メチル、2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸エチル)等が挙げられ、好ましくは、ヒドロキシアリル部位を有する単量体である2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸や2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキルが挙げられる。特に好ましくは2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルが示される。

30

【0057】

アミノ基を有する(メタ)アクリル系単量体A 2としては、前記単量体A 1のヒドロキシ基がアミノ基に変わった化合物が例示できる。ポリマー鎖(B)がラクトン環構造及び/またはラクタム環構造である場合、(メタ)アクリル系単量体Aが環構造形成用単量体となる。

【0058】

(メタ)アクリル系単量体Bとしては、ビニル基とエステル基またはカルボキシ基とを有する単量体が好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキル(例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t - ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等)、(メタ)アクリル酸アリール(例えば、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等)、2 - (ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキル(例えば、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル等の2 - (ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキル、2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸メチル等の2 - (ヒドロキシエチル)アクリル酸アルキル)等が挙げられる。

40

【0059】

50

ポリマー鎖 (B) は、式 (1 a) 又は式 (1 b) で表されるラクトン環構造又はラクタム環構造を 1 種のみ有していてもよく、2 種以上有していてもよい。

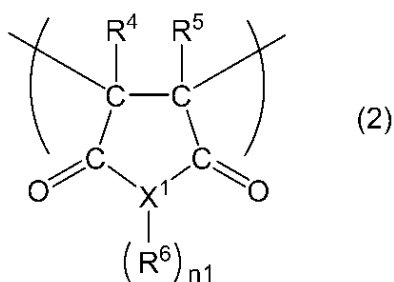
【 0 0 6 0 】

ポリマー鎖 (B) が主鎖の環構造として無水コハク酸構造 (すなわち無水マレイン酸単量体に由来する構造) またはスクシンイミド構造 (すなわちマレイミド単量体に由来する構造) を有する場合、無水コハク酸構造またはスクシンイミド構造としては、下記式 (2) で表される構造が好ましく示される。下記式 (2) において、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子または置換基を表し、 X^1 は酸素原子または窒素原子を表し、 X^1 が酸素原子のとき $n_1 = 0$ であり、 X^1 が窒素原子のとき $n_1 = 1$ である。

10

【 0 0 6 1 】

【 化 2 】



20

【 0 0 6 2 】

式 (2) の R^6 の置換基としては、炭化水素基等の有機残基が挙げられ、例えば、置換基を有していてもよい C 1 - 2 0 の炭化水素基が挙げられる。当該炭化水素基としては、飽和または不飽和の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等の C 1 - 2 0 アルキル基 (好ましくは C 1 - 1 0 のアルキル基であり、より好ましくは C 1 - 6 のアルキル基) ; エテニル基、プロペニル基等の C 2 - 2 0 アルケニル基 (好ましくは C 2 - 1 0 のアルケニル基であり、より好ましくは C 2 - 6 のアルケニル基) ; シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の C 3 - 2 0 シクロアルキル基 (好ましくは C 4 - 1 2 のシクロアルキル基であり、より好ましくは C 5 - 8 のシクロアルキル基) 等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等の C 6 - 2 0 アリール基 (好ましくは C 6 - 1 4 のアリール基であり、より好ましくは C 6 - 1 0 のアリール基) ; ベンジル基、フェニルエチル基等の C 7 - 2 0 アラルキル基 (好ましくは C 7 - 1 5 のアラルキル基であり、より好ましくは C 7 - 1 1 のアラルキル基) 等が挙げられる。これらの炭化水素基は、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

30

【 0 0 6 3 】

X^1 が酸素原子のとき、式 (2) により示される環構造は無水コハク酸構造となる。無水コハク酸構造は、例えば、無水マレイン酸と (メタ) アクリル系単量体 (例えば、(メタ) アクリル酸エステル等) とを共重合することによって、ポリマー鎖 (B) に導入することができる。ポリマー鎖 (B) が無水コハク酸構造を有する場合、無水マレイン酸が環構造形成用単量体となる。

40

【 0 0 6 4 】

X^1 が窒素原子のとき、式 (2) により示される環構造はスクシンイミド構造となる。スクシンイミド構造は、例えば、*N*-置換マレイミドと (メタ) アクリル系単量体 (例えば、(メタ) アクリル酸エステル) とを共重合することによって、ポリマー鎖 (B) に導入することができる。スクシンイミド構造としては、例えば、*N*位が無置換のスクシンイミド構造、*N*-メチルスクシンイミド構造、*N*-エチルスクシンイミド構造、*N*-シクロヘキシルスクシンイミド構造、*N*-フェニルスクシンイミド構造、*N*-ナフチルスクシンイ

50

ミド構造、N - ベンジルスクシンイミド構造等が挙げられる。また、スクシンイミド構造を与えるマレイミドとしては、N位が無置換のマレイミド、N - メチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - ナフチルマレイミド、N - ベンジルマレイミド等を用いることができ、N - シクロヘキシルマレイミド及びN - フェニルマレイミドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。ポリマー鎖(B)がスクシンイミド構造を有する場合、N - 置換マレイミドが環構造形成用単量体となる。

【0065】

X¹が窒素原子であるスクシンイミド構造をポリマー鎖(B)が有する場合、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが容易な点から、R⁴およびR⁵は水素原子であり、R⁶はC₃ - 20シクロアルキル基またはC₆ - 20芳香族基(アリアル基、アラルキル基等)であることが好ましく、R⁴およびR⁵は水素原子であり、R⁶はシクロヘキシル基またはフェニル基であることがより好ましい。

10

【0066】

ポリマー鎖(B)は、式(2)で表される環構造を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

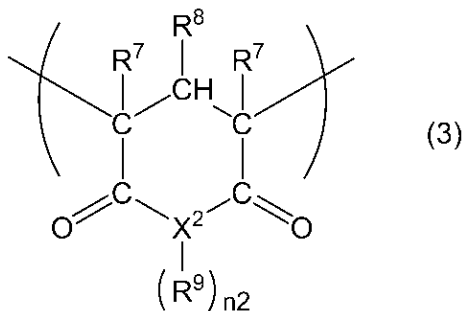
【0067】

ポリマー鎖(B)が主鎖の環構造としてグルタルイミド構造または無水グルタル酸構造を有する場合、グルタルイミド構造または無水グルタル酸構造としては、下記式(3)で表される構造が好ましく示される。下記式(3)において、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、R⁹は水素原子または置換基を表し、X²は酸素原子または窒素原子を表し、X²が酸素原子のときn₂ = 0であり、X²が窒素原子のときn₂ = 1である。

20

【0068】

【化3】



30

【0069】

式(3)中、R⁷およびR⁸のアルキル基としては、直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく挙げられ、例えば、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、イソブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基、n - ヘプチル基、イソヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基等のC₁ - 8アルキル基等が挙げられる。なお、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが容易な点から、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立して水素原子またはC₁ - 4アルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましい。

40

【0070】

式(3)のR⁹の置換基としては、炭化水素基等の有機残基が挙げられ、例えば、置換基を有していてもよいC₁ - 20の炭化水素基が挙げられる。当該炭化水素基としては、飽和または不飽和の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基等のC₁ - 20アルキル基(好ましくはC₁ - 10のアルキル基であり、より好ましくはC₁ - 6のアルキル基)；エテニル基、プロペニル基等のC₂ - 20アルケニル基(好ましくはC₂ - 10のアルケニル基であり、より好ましくはC₂ - 6のアル

50

ケニル基) ; シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC 3 - 2 0シクロアルキル基(好ましくはC 4 - 1 2のシクロアルキル基であり、より好ましくはC 5 - 8のシクロアルキル基)等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等のC 6 - 2 0アリール基(好ましくはC 6 - 1 4のアリール基であり、より好ましくはC 6 - 1 0のアリール基) ; ベンジル基、フェニルエチル基等のC 7 - 2 0アラルキル基(好ましくはC 7 - 1 5のアラルキル基であり、より好ましくはC 7 - 1 1のアラルキル基)等が挙げられる。これらの炭化水素基は、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。これらの中でも、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが容易な点から、R⁹は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基であることが好ましく、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、またはトリル基がより好ましい。

10

【0071】

X²が酸素原子のとき、式(3)により示される環構造は無水グルタル酸構造となる。無水グルタル酸構造は、例えば、隣接する(メタ)アクリル系単量体由来の単位の2個のカルボン酸基を酸無水物化することにより、ポリマー鎖(B)に導入することができる。

【0072】

X²が窒素原子のとき、式(3)により示される環構造はグルタリイミド構造となる。グルタリイミド構造は、例えば、隣接する(メタ)アクリル系単量体由来の単位の2個のカルボン酸基をイミド化したり、隣接する(メタ)アクリル酸アミド由来の単位のアミド基と(メタ)アクリル酸エステル由来の単位のエステル基とを環化縮合することにより、ポリマー鎖(B)に導入することができる。ポリマー鎖(B)がグルタリイミド構造を有する場合、(メタ)アクリル系単量体が環構造形成用単量体となる。

20

【0073】

式(3)の環構造において、X²が窒素原子であるグルタリイミド構造を有する場合、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ることが容易な点から、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、R⁹は、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、またはトリル基であることがさらに好ましく、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基であり、R⁹はシクロヘキシル基またはフェニル基であることが特に好ましい。

【0074】

ポリマー鎖(B)は、式(3)で表される環構造を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

30

【0075】

上記に説明した環構造のうち、樹脂組成物に良好な表面硬度、耐溶剤性、接着性、バリア特性、光学特性が付与される観点から、ポリマー鎖(B)の環構造単位(b 2)は、ラクトン環構造および/またはスクシンイミド構造(マレイイミド単量体由来の構造)を含むことが好ましく、スクシンイミド構造を含むことがより好ましい。

【0076】

ポリマー鎖(B)中の主鎖の環構造単位(b 2)の含有割合は特に限定されないが、ポリマー鎖(B)中、環構造単位(b 2)の含有割合は3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、また40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。このように主鎖の環構造単位(b 2)の含有割合を調整することにより、樹脂組成物に耐熱性と機械的強度の両方をバランス良く付与することができる。また、ポリマー鎖(B)中の主鎖の環構造により、正の配向複屈折が発現しやすくなるため、ポリマー鎖(B)の組成やポリマー鎖(A)の量やフィルムの延伸の程度によってはN Z係数が1以上となる場合がある。なお、ここで説明した環構造単位(b 2)の含有割合は、ポリマー鎖(B)の主鎖に含まれる環構造を有する単位の含有率を意味し、例えば上記式(1)~(3)で表される構造の含有割合を意味する。

40

【0077】

ポリマー鎖(B)は、前記(メタ)アクリル系単量体と共重合可能なビニル単量体由来

50

の単位 (b 3) をさらに有していてもよい。(メタ)アクリル系単量体と共重合可能なビニル単量体は、重合性二重結合を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、2-ビニルピリジン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメトキシシラン等のビニルシラン等が挙げられる。例えば、ポリマー鎖 (B) が芳香族ビニル単量体由来の単位を有していれば、樹脂組成物の屈折率や位相差特性を調整することが容易になる。芳香族ビニル単量体の詳細は、ポリマー鎖 (A) の芳香族ビニル単量体の説明が参照される。なお、ポリマー鎖 (B) が2種以上の単量体成分から形成されるものである場合、ポリマー鎖 (B) はランダム共重合体であることが好ましい。

10

【 0 0 7 8 】

前記(メタ)アクリル系単量体と共重合可能なビニル単量体由来の単位 (b 3) は、ポリマー鎖 (B) 1 0 0 質量部中、例えば、15 ~ 50 質量部であることが好ましく、20 ~ 40 質量部であることがより好ましく、20 ~ 30 質量部であることがさらに好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明で用いられる樹脂組成物は、ポリマー鎖 (A) 及びポリマー鎖 (B) を含む共重合体 (P) を含有することが好ましい。また、共重合体 (P) は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック (a 1) と芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック (a 2) を有するポリマー鎖 (A) と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位 (b 1) を有するポリマー鎖 (B) とを有することがより好ましい。共重合体 (P) において、ポリマー鎖 (B) はポリマー鎖 (A) にグラフトしていることが好ましく、ポリマー鎖 (B) は、ポリマー鎖 (A) の重合体ブロック (a 1) にグラフトしていることがより好ましく、ポリマー鎖 (B) が、重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に結合していることが最も好ましい。また、共重合体 (P) に含まれるポリマー鎖 (A) は、トリブロック共重合体であってもよく、マルチブロック共重合体であってもよく、ラジアルブロック共重合体であってもよいが、共重合体 (P) 中へのポリマー鎖 (B) の導入のしやすさという観点からは、共重合体 (P) に含まれるポリマー鎖 (A) はトリブロック共重合体であることが好ましい。なお、国際純正応用化学連合 (I U P A C) 高分子命名法委員会による高分子科学の基本的術語の用語集によると、グラフト高分子とは、「ある高分子中に側鎖として主鎖に結合した1種または数種のブロックがあり、しかもこれらの側鎖が主鎖とは異なる構成(化学構造)上または配置上の特徴をもつ場合、この高分子をグラフト高分子という。」と説明されている。グラフト共重合体は、連鎖移動反応法、高分子開始剤法、カップリング法、マクロモノマー法、表面グラフト法等の公知の製造方法により得ることができ、これらの方法から1つのみを採用してもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。これらの方法の詳細は、日本化学会編、化学便覧(応用化学編)第6版を参考にできる。

20

30

【 0 0 8 0 】

ポリマー鎖 (B) が、重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に結合している場合、ポリマー鎖 (B) は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位の主鎖の炭素原子に結合していてもよく、当該主鎖に置換基(側鎖)として結合した炭化水素基の炭素原子に結合していてもよい。ポリマー鎖 (B) は、例えば、共重合体ブロック (a 1) の主鎖のジエン由来の二重結合に結合してもよく、当該二重結合の隣接炭素原子に結合してもよい。あるいは、ポリマー鎖 (B) は、共重合体ブロック (a 1) の主鎖に置換基(側鎖)として結合したジエン由来の二重結合に結合したり、当該二重結合の隣接炭素原子に結合していてもよい。

40

【 0 0 8 1 】

3. 添加剤 (C)

添加剤 (C) は、トリアジン系化合物、亜リン酸トリエステル化合物(好ましくは亜リン酸トリアリールエステル化合物)、及び三置換フェニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、中でもC₂又はC₃対称性を有する化合物が好ま

50

しい。添加剤（C）は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

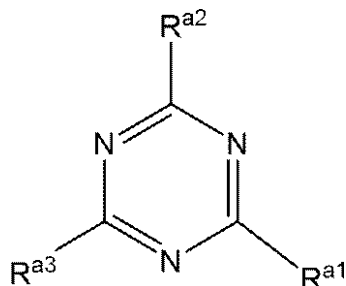
【0082】

<トリアジン系化合物>

トリアジン系化合物は下記式（4）で示される構造式であることが好ましい。

【0083】

【化4】



10

【0084】

R^{a1} ~ R^{a3}はそれぞれ独立して、脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の水素原子の1つ以上が任意の置換基で置換されたものである。また、R^{a1} ~ R^{a3}は同一構造であっても異なってもよく、R^{a1} ~ R^{a3}の2つ又は3つが同一構造であることがより好ましく、R^{a1} ~ R^{a3}の3つが同一構造であることがよりさらに好ましい。R^{a1} ~ R^{a3}の少なくとも一つに芳香族環を有することが好ましく、R^{a1} ~ R^{a3}のいずれも芳香族環を有することがより好ましい。また、R^{a1} ~ R^{a3}の少なくとも一つにヒドロキシ基を有することが好ましい。

20

【0085】

トリアジン系化合物として、例えば、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-メチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-メトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-エチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2-エトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2,4-ビス(2,4-ジエトキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(11-アクリロイルオキシ-ウンデシルオキシ)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(11-メタクリロイルオキシ-ウンデシルオキシ)フェニル]-4,2-[4,6-ビス(ピフェニル-4-イル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-[2-エチルヘキシル]オキシ]フェノール、6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5

30

40

50

- トリアジン、2 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (11 - アクリロイルオキシ - ウンデシルオキシ) フェニル] 4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (11 - メタクロイルオキシウンデシルオキシ) フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクロイルオキシエトキシ) フェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン等が挙げられる。

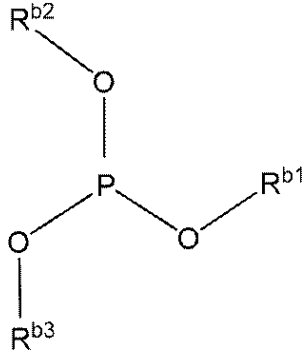
【 0 0 8 6 】

< 亜リン酸トリエステル化合物 >

亜リン酸トリエステル化合物は下記式 (2) で示される構造式であることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

【 化 5 】



【 0 0 8 8 】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ はそれぞれ独立して、脂環族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらの基の水素原子の1つ以上が任意の置換基で置換されたものであるが、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ は、芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素基の水素原子の1つ以上が任意の置換基で置換されたものであることが好ましく、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ は、芳香族炭化水素基の水素原子の1つ以上が任意の置換基で置換されたものであることがさらに好ましい。また、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ は同一構造であっても異なってもよく、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ の2つ又は3つが同一構造であることがより好ましく、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ の3つが同一構造であることがよりさらに好ましい。

【 0 0 8 9 】

式 (5) で表される化合物として、例えば、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス (エチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ヒドロキシフェニル) ホスファイトなどのトリアリールホスファイト；トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリス (2 - エチルヘキシル) ホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリスチアールホスファイト、トリス (2 - クロロエチル) ホスファイト、トリス (2, 3 - ジクロロプロピル) ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト；トリシクロペンチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト；フェニルジデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルイソオクチルホスファイト、2 - エチルヘキシルジフェニルホスファイトなどのアリールアルキルホスファイト；が挙げられる。中でもトリアリールホスファイトであることが好ましく、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイトであることがより好ましい。

【 0 0 9 0 】

< 三置換フェニル化合物 >

三置換フェニル化合物は下記式 (6) で示される構造式であることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

10

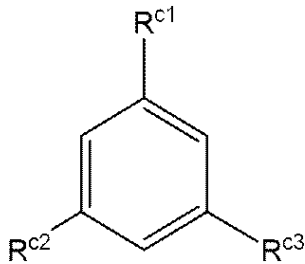
20

30

40

50

【化 6】



【0092】

$R^{c1} \sim R^{c3}$ はそれぞれ独立して、芳香族炭化水素環又は芳香族炭化水素環の水素原子の1つ以上が任意の置換基で置換された環である。また、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ は同一構造であっても異なってもよく、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ の2つ又は3つが同一構造であることがより好ましく、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ の3つが同一構造であることがよりさらに好ましい。

10

【0093】

$R^{c1} \sim R^{c3}$ は、少なくとも1つがベンゼン環又はナフタレン環を有することが好ましく、少なくとも1つがベンゼン環を有することがより好ましく、 R^{c1} 、 R^{c2} 、及び R^{c3} がベンゼン環を有することがさらに好ましい。式(6)における置換基は特に限定されず、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオオキシ基(アルキルチオ基)、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アール基、アラール基、アールオキシ基、アールチオオキシ基(アールチオ基)、アールオキシカルボニル基、アールスルホニル基、アールスルフィニル基、アミド基(-NHCO R)、スルホンアミド基(-NH SO_2R)、カルボキシ基(カルボン酸基)、ベンゾチアゾール基、ハロゲノアルキル基、シアノ基、ハロゲノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホ基(スルホン酸基)等が挙げられるが、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ は置換されていない芳香族炭化水素環であることが好ましい。三置換フェニル化合物として、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ は置換基で置換されていないベンゼン環である(三置換フェニル化合物はトリフェニルベンゼンである)ことが特に好ましい。

20

【0094】

フィルム中に添加剤(C)が1~15質量%含まれることが好ましく、2~10質量%含まれることがより好ましく、2.5~7.5質量%含まれることがさらに好ましい。

30

【0095】

4. ポリマー鎖(A)及び共重合体(P)の製造方法

ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有するポリマー鎖(A)の製造方法は特に限定されておらず、公知の方法で製造すればよい。

【0096】

上述のとおり、本発明で用いられる樹脂組成物は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック(a1)と芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)を有するポリマー鎖(A)と、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するポリマー鎖(B)とを有する共重合体(P)を含有することが好ましい。以下では、このような共重合体(P)の製造方法の一例を説明する。

40

【0097】

共重合体(P)は、ポリマー鎖(A)に、ポリマー鎖(B)を形成する単量体成分を付加重合することにより製造することが簡便である。従って、共重合体(P)は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位を有する重合体ブロック(a1)と芳香族ビニル単量体由来の単位を有する重合体ブロック(a2)を有する共重合体(以下、「原料共重合体(P1)」と称する)の存在下で、(メタ)アクリル系単量体を含む単量体成分を重合することによって得られるものが好ましい。なお本明細書において、「原料共重合体(P1)」を単に「共重合体(P1)」と称する場合がある。原料共重合体(P1)の詳細は、上記のポリマー鎖(A)の説明が参照される。

【0098】

50

共重合体 (P) は、ポリマー鎖 (B) が、ポリマー鎖 (A) の重合体ブロック (a 1) にグラフトしていることが好ましい。詳細には、ポリマー鎖 (B) は、重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に結合していることが好ましい。この場合、ポリマー鎖 (B) は、ジエンおよび/またはオレフィン由来の単位の主鎖の炭素原子に結合していてもよく、当該主鎖に置換基 (側鎖) として結合した炭化水素基の炭素原子に結合していてもよい。ポリマー鎖 (B) は、例えば、共重合体ブロック (a 1) の主鎖のジエン由来の二重結合に結合してもよく、当該二重結合の隣接炭素原子に結合してもよい。あるいは、ポリマー鎖 (B) は、共重合体ブロック (a 1) の主鎖に置換基 (側鎖) として結合したジエン由来の二重結合に結合したり、当該二重結合の隣接炭素原子に結合していてもよい。

10

【0099】

原料共重合体 (P 1) としては、オレフィン性二重結合量が 0.030 mmol/g 以上 2.3 mmol/g 以下であるものを用いることが好ましい。オレフィン性二重結合量が 0.030 mmol/g 以上の原料共重合体 (P 1) を用いることにより、透明性が高い共重合体 (P) を得やすくなる。一方、オレフィン性二重結合量が 2.3 mmol/g 以下の原料共重合体 (P 1) を用いることにより、ゲル化物の発生が少ない共重合体 (P) を得やすくなる。原料共重合体 (P 1) のオレフィン性二重結合量は、 0.040 mmol/g 以上がより好ましく、 0.050 mmol/g 以上がさらに好ましく、また 2.0 mmol/g 以下がより好ましい。原料共重合体 (P 1) のオレフィン性二重結合量は $^1\text{H-NMR}$ 測定またはヨウ素滴定法により求めることができる。

20

【0100】

共重合体 (P) は、原料共重合体 (P 1) の存在下で、(メタ)アクリル系単量体を含む単量体成分を重合する工程 (重合工程) を含む製造方法により得ることができる。重合工程で (メタ)アクリル系単量体を含む単量体成分が重合することによりポリマー鎖 (B) が形成され、原料共重合体 (P 1) がポリマー鎖 (A) を与え、これにより、ポリマー鎖 (B) がポリマー鎖 (A) の重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に結合した共重合体 (P) が得られる。なお、原料共重合体 (P 1) は、例えば重合体ブロック (a 1) を構成する単量体成分を重合して重合体ブロック (a 1) を形成した後、重合体ブロック (a 1) の存在下で重合体ブロック (a 2) を構成する単量体成分を重合することにより、得ることができる。

30

【0101】

重合工程においてポリマー鎖 (B) が重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位に結合するようにする点から、重合工程では、原料共重合体 (P 1) の重合体ブロック (a 1) のジエンおよび/またはオレフィン由来の単位が有する二重結合 (オレフィン性二重結合) のビニル位、アリル位等活性が高い水素が引き抜かれるようにすることが好ましい。これにより当該箇所ではラジカルが生成し、ポリマー鎖 (B) を形成する単量体成分を付加重合させることができる。この際、上記に説明したように、原料共重合体 (P 1) が有するオレフィン性二重結合量を調整することにより、共重合体 (P) の透明性を高めたり、ゲル化物の発生を抑えやすくなる。

【0102】

重合工程において、原料共重合体 (P 1) は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。後者の場合、樹脂組成物の重量平均分子量や物性を調整することが容易となる。

40

【0103】

ポリマー鎖 (B) の形成に用いられる単量体成分には、(メタ)アクリル系単量体に加え、環構造単位を与える単量体として、環構造内に重合性二重結合を有する単量体等を使用することもできる。例えば、主鎖に環構造を有するポリマー鎖 (B) を形成する場合は、環構造内に重合性二重結合を有する単量体を用いてもよく、重合工程の後で環構造形成工程を行うことにより環構造を形成可能な単量体を用いてもよい。また、それ以外の他の不飽和単量体を用いることもできる。これらの単量体成分の詳細は、上記のポリマー鎖 (

50

B)を形成する(メタ)アクリル系単量体、ポリマー鎖(B)の環構造を与える単量体、ポリマー鎖(B)を形成する他の不飽和単量体の説明が参照される。

【0104】

単量体成分の重合は、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法を用いて行うことができるが、溶液重合法を用いることが好ましい。溶液重合法を用いれば、共重合体(P)への微小な異物の混入を抑えることができ、共重合体(P)を光学材料用途等に好適に適用しやすくなる。重合形式としては、例えば、バッチ重合法、連続重合法のいずれも用いることができる。重合の際、単量体成分は一括で仕込んでよく、分割添加してもよい。

【0105】

重合の際の原料共重合体(P1)の使用量は、原料共重合体(P1)と単量体成分の合計100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、3質量部以上がより好ましく、5質量部以上がさらに好ましく、7質量部以上がよりさらに好ましく、9質量部以上が特に好ましく、12質量部以上が最も好ましく、また50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下がさらに好ましい。単量体成分の使用量は、原料共重合体(P1)と単量体成分の合計100質量部に対して、50質量部以上が好ましく、60質量部以上がより好ましく、65質量部以上がさらに好ましく、また99質量部以下が好ましく、97質量部以下がより好ましく、95質量部以下がさらに好ましく、93質量部以下がよりさらに好ましく、91質量部以下が特に好ましく、88質量部以下が最も好ましい。

【0106】

重合溶媒は、単量体成分の組成に応じて適宜選択でき、通常のラジカル重合反応で 사용되는有機溶媒を用いることができる。具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；クロロホルム；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0107】

原料共重合体(P1)と単量体成分との重合反応は、重合触媒(重合開始剤)の存在下で行うことが好ましい。重合触媒としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・二塩酸塩、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等のアゾ化合物；過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシオクトエート、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート等の有機過酸化物等を用いることができる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、水素引き抜き力が強い有機過酸化物を用いることが好ましく、特にパーオキシカーボネート系の過酸化物を用いることが好ましい。重合触媒の使用量は、例えば、単量体成分100質量部に対して0.01~1質量部とすることが好ましい。

【0108】

反応液中の原料共重合体(P1)と単量体成分の合計濃度は、3質量%以上が好ましく

10

20

30

40

50

、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、また80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。反応液中の重合溶媒濃度は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、また97質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下がさらに好ましい。重合反応中に、原料共重合体(P1)、単量体成分、重合触媒、反応溶媒等を適宜追加することも可能である。

【0109】

重合反応は、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気または気流下で行うのが好ましい。残存単量体を少なくするために、重合開始剤としてアゾ系化合物と過酸化物を併用してもよい。反応温度は、50 ~ 200 が好ましい。反応時間は、共重合反応の進行度合や、ゲル化物の生成の程度を見ながら適宜調整すればよく、例えば1時間 ~ 20時間行うことが好ましい。

10

【0110】

上記の重合工程により、(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を含むポリマー鎖(B)がポリマー鎖(A)に結合した共重合体(P)が得られる。重合工程において、単量体成分として、(メタ)アクリル系単量体と環構造内に重合性二重結合を有する単量体(例えば、無水マレイン酸やマレイミド)を用いる場合は、(メタ)アクリル系単量体由来する単位と環構造単位(無水コハク酸構造、スクシンイミド構造)を有するポリマー鎖(B)がポリマー鎖(A)に結合した共重合体(P)が得られる。

【0111】

一方、ポリマー鎖(B)の環構造単位として、ラクトン環構造、無水グルタル酸構造、またはグルタルイミド構造を有する共重合体(P)を得る場合は、重合工程に続いて環構造形成工程を行うことが好ましい。環構造形成工程では、重合工程で形成された(メタ)アクリル単位を有するポリマー鎖(B)の主鎖に環構造を形成する。具体的には、重合工程で形成された(メタ)アクリル単位を有するポリマー鎖(B)の隣接(メタ)アクリル単位の置換基同士を縮合反応させて、ポリマー鎖(B)の主鎖に環構造を形成する。環化縮合反応には、エステル化反応、酸無水物化反応、アミド化反応、イミド化反応等が含まれる。例えば、隣接する(メタ)アクリル単位の2個のカルボン酸基を酸無水物化することによって、無水グルタル酸構造を形成することができ、イミド化することによってグルタルイミド構造を形成することができる。また隣接する(メタ)アクリル単位のうち一方がヒドロキシル基やアミノ基などのプロトン性水素原子含有基を有する場合には、この一方の(メタ)アクリル単位のプロトン性水素原子含有基と他方の(メタ)アクリル単位のカルボン酸基とを縮合することによって、ラクトン環構造及び/又はラクタム環構造を形成することができる。

20

30

【0112】

環構造形成工程において、隣接する(メタ)アクリル単位の縮合反応は、触媒(環化触媒)の存在下で行うことが好ましい。環化触媒としては、酸、塩基およびそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。酸、塩基およびそれらの塩は有機物であっても無機物であってもよく、特に限定されない。なかでも、環化反応の触媒としては、有機リン化合物を用いることが好ましい。有機リン化合物を環化触媒として用いることにより、環化縮合反応を効率的に行うことができるとともに、得られる共重合体(P)の着色を低減することができる。

40

【0113】

環化触媒として用いることができる有機リン化合物としては、例えば、アルキル(アリーール)亜ホスホン酸およびこれらのモノエステルまたはジエステル; ジアルキル(アリーール)ホスフィン酸およびこれらのエステル; アルキル(アリーール)ホスホン酸およびこれらのモノエステルまたはジエステル; アルキル(アリーール)亜ホスフィン酸およびこれらのエステル; 亜リン酸モノエステル、ジエステルまたはトリエステル; リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸オクチル、リン酸イソデシル、リン酸ラウリル、リン酸ステアリル、リン酸イソステアリル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸ジイソデシル、リン酸ジラウリ

50

ル、リン酸ジステアリル、リン酸ジイソステアリル、リン酸ジフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル等のリン酸モノエステル、ジエステルまたはトリエステル；モノ -、ジ - またはトリ - アルキル（アリール）ホスフィン；アルキル（アリール）ハロゲンホスフィン；酸化モノ -、ジ - またはトリ - アルキル（アリール）ホスフィン；ハロゲン化テトラアルキル（アリール）ホスホニウム等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、触媒活性が高く、着色性が低いことから、リン酸モノエステルまたはジエステルが特に好ましい。環化触媒の使用量は、例えば、重合工程で得られた共重合体100質量部に対して0.001~1質量部とすることが好ましい。

10

【0114】

環構造形成工程における反応温度は、50 ~ 300 が好ましい。反応時間は、環化縮合反応の進行度合を見ながら適宜調整すればよく、例えば5分~6時間行うことが好ましい。

【0115】

環構造形成工程は、加熱下で行うことが好ましい。この際、重合工程で得られた重合溶媒を含む重合溶液をそのまま加熱してもよいし、重合溶媒を脱揮した後に加熱してもよいし、これらの両方を組み合わせて行ってもよい。環化縮合反応に用いる反応器としては、例えば、オートクレーブ、釜型反応器、熱交換器と脱揮槽とからなる装置、ベント付押出機等が挙げられる。

20

【0116】

環構造形成工程では、脱揮を行うことが好ましい。脱揮は、反応器内を真空ポンプ等で減圧することにより行うことができる。脱揮により、重合工程で用いられ環構造形成工程に持ち込まれた重合溶媒や、環化縮合反応により副生したアルコール等が除去され、得られる共重合体（P）中の残存揮発分を少なくすることができる。また、環化縮合反応で副生したアルコール等が除去されるため、反応平衡が生成側に傾き有利となる。さらに、脱揮により低分子量化合物が除去され、フィルム成形時のキャストロールの汚れや射出成形時のシルバーストリークスの発生を抑制することができる。

【0117】

脱揮をしながら環化縮合反応を行う場合、効率的に脱揮を行う点から、環化縮合反応を減圧下で行うことが好ましい。環化縮合反応での減圧は、例えば、絶対圧として90 kPa以下とすることが好ましく、80 kPa以下がより好ましく、70 kPa以下がさらに好ましい。一方、減圧状態を実現するための設備が過剰仕様とならず、設備費を低く抑える点から、減圧する際の絶対圧は0.1 kPa以上が好ましく、1 kPa以上がより好ましい。なお、脱揮をせずに環化縮合反応を行う場合は、環化縮合反応は常圧下または加圧下で行ってもよい。

30

【0118】

ベント付押出機を用いる場合、押出機は、シリンダと、シリンダ内に設けられたスクリュウとを有し、加熱手段を備えていることが好ましい。シリンダには、ベントが1つまたは複数設けられる。ベントは、押出機内の移送方向に対して、少なくとも原料投入部の下流側に設けられることが好ましく、原料投入部の上流側にも設けられてもよい。

40

【0119】

押出機内に供給された共重合体を、スクリュウで混練しながら押出機の上流側から下流側へ移送される過程で環化縮合反応が進み、押出機の下流側から共重合体（P）が排出される。押出機の下流側にはダイスが設けられていることが好ましく、ダイスから共重合体（P）を吐出することにより、所定の形状（フィルム状や棒状）に成形することができる。例えば、棒状に成形された樹脂を細かく切断すれば、ペレットを製造することができる。

【0120】

環構造形成工程において環化縮合反応を環化触媒の存在下で行う場合、環化縮合反応の後またはその途中で失活剤を加えることが好ましい。例えば、共重合体（P）を含む樹脂

50

組成物をペレット化したりフィルム化する際、当該樹脂組成物中に環化触媒が残存していると、環化縮合反応が起こることによってアルコール等が発生して、所望しない発泡が起こる可能性がある。しかし、環化縮合反応の後またはその途中で失活剤を加えることにより、このような発泡を防ぐことができる。

【0121】

失活剤としては、環化触媒を中和できる物質が好適に用いられる。例えば環化触媒が酸性物質である場合、失活剤としては塩基性物質を用いることができ、逆に環化触媒が塩基性物質である場合、失活剤としては酸性物質を用いることができる。なお上記に説明したように、環化触媒として有機リン化合物が好適に用いられ、当該化合物は酸性物質であることが多いことから、失活剤としては塩基性物質を用いることが好ましい。塩基性物質としては、環化縮合反応を停止する機能を有し得るものであれば特に限定されないが、例えば金属カルボン酸塩、金属錯体、金属酸化物などが用いられる。逆に、環化触媒として塩基性物質を用いる場合は、失活剤としては、上記に説明した環化触媒に使用可能な酸性物質を用いることができる。

10

【0122】

失活剤を加えるタイミングは、環化縮合反応の途中か、当該反応より後であって共重合体(P)を含む樹脂組成物をペレット化したりフィルム化する前であることが好ましい。例えば、溶融状態の樹脂組成物に失活剤を加えてもよく、溶媒に溶解した樹脂組成物に失活剤を加えてもよい。上記に説明したように押出機を用いて環化縮合反応を行う場合は、当該押出機において環化縮合反応が十分行われた後の位置に失活剤を添加するようにしてもよい。

20

【0123】

前記重合反応での各種モノマーの転化率がいずれも85%以上であることが好ましく、いずれもが88%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。各単量体の転化率が85%より低い場合、単量体の回収を別途行う設備が新たに必要となったり、残存単量体が次工程などで望まない反応を引き起こし異物が発生するなど生産性を著しく損なうおそれがある。

【0124】

以下では環構造形成工程が行われない場合について説明する。環構造形成工程が行われない場合、重合工程に続いて脱揮を行ってもよい。脱揮を行う反応器としては、例えば釜型反応器、熱交換器と脱揮槽とからなる装置、ベント付押出機等が用いられる。

30

【0125】

環構造形成工程が行われない場合、脱揮は、反応器内を真空ポンプ等で減圧することにより行うことができる。脱揮により、得られる共重合体(P)中の残存揮発分を少なくすることができる。また、脱揮により低分子量化合物が除去され、フィルム成形時のキャストロールの汚れや射出成形時のシルバーストリークスの発生を抑制することができる。

【0126】

環構造形成工程が行われない場合、脱揮での減圧は、例えば、絶対圧として90kPa以下とすることが好ましく、80kPa以下がより好ましく、70kPa以下がさらに好ましい。一方、減圧状態を実現するための設備が過剰仕様とならず、設備費を低く抑える点から、減圧する際の絶対圧は0.1kPa以上が好ましく、1kPa以上がより好ましい。

40

【0127】

ベント付押出機を用いる場合、押出機は、シリンダと、シリンダ内に設けられたスクリュウとを有し、加熱手段を備えていることが好ましい。シリンダには、ベントが1つまたは複数設けられる。ベントは、押出機内の移送方向に対して、少なくとも原料投入部の下流側に設けられることが好ましく、原料投入部の上流側にも設けられてもよい。

【0128】

押出機の下流側にはダイスが設けられていることが好ましく、ダイスから共重合体(P)を吐出することにより、所定の形状(フィルム状や棒状)に成形することができる。例

50

例えば、棒状に成形された樹脂を細かく切断すれば、ペレットを製造することができる。

【0129】

なお、添加剤(C)は樹脂組成物の製造過程において適宜添加すればよい。例えば、添加剤(C)を重合工程中に添加してもよく、ベント付き押出機等で脱揮してペレット化する場合は添加剤(C)を押出機に添加してもよく、またペレット化後に別途添加剤を混練してもよい。

【0130】

共重合体(P)の重量平均分子量は、0.2万以上が好ましく、0.5万以上がより好ましく、3万以上がさらに好ましく、また60万以下が好ましく、40万以下がより好ましく、30万以下がさらに好ましい。共重合体(P)の重量平均分子量をこのような範囲とすることで、共重合体(P)を含む樹脂組成物の成形加工性が向上する。

10

【0131】

共重合体(P)の重量平均分子量は、ポリマー鎖(A)の重量平均分子量の1.1倍以上が好ましく、1.2倍以上がより好ましく、1.3倍以上がさらに好ましく、また10倍以下が好ましく、7倍以下がより好ましく、5倍以下がさらに好ましい。これにより、樹脂組成物に、透明性と機械的強度の各特性をバランス良く付与することが容易になる。

【0132】

共重合体(P)の屈折率はポリマー鎖(A)の屈折率と近い値であることが好ましく、これにより樹脂組成物の透明性を確保しやすくなる。具体的には、共重合体(P)の屈折率とポリマー鎖(A)の屈折率との差が0.1未満であることが好ましく、0.05以下がより好ましく、0.02以下がさらに好ましい。同様の観点から、共重合体(P)中のポリマー鎖(A)の屈折率とポリマー鎖(B)の屈折率は近い値であることが好ましく、具体的には、ポリマー鎖(A)の屈折率とポリマー鎖(B)の屈折率との差が0.1未満であることが好ましく、0.05以下がより好ましく、0.02以下がさらに好ましい。

20

【0133】

樹脂組成物は、共重合体(P)を1種のみ含有するものであってもよく、2種以上含有するものであってもよい。また、上記に説明した共重合体(P)に加えて、他の重合体を含有するものであってもよい。この場合、樹脂組成物は、共重合体(P)を樹脂成分(マトリックス樹脂)として含むものであってもよく、他の重合体を樹脂成分(マトリックス樹脂)として含むものであってもよい。他の重合体としては、共重合体(P)との相溶性に優れる点から、(メタ)アクリル系重合体(Q)が好ましく用いられる。これにより、樹脂組成物の透明性や耐熱性を高めることが容易になる。

30

【0134】

(メタ)アクリル系重合体(Q)は、上記のポリマー鎖(B)で説明した(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有するものであればよく、好ましくは、上記のポリマー鎖(B)で説明した(メタ)アクリル酸エステル由来の単位を有する。(メタ)アクリル系重合体(Q)は、上記のポリマー鎖(B)で説明した他の不飽和単量体由来の単位を有していてもよい。(メタ)アクリル系重合体(Q)は、樹脂組成物中での共重合体(P)との相溶性を高める観点から、共重合体(P)のポリマー鎖(B)に含まれる(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)を有することがより好ましい。すなわち、(メタ)アクリル系重合体(Q)を構成する(メタ)アクリル系単量体由来の単位が、ポリマー鎖(B)を構成する(メタ)アクリル系単量体由来の単位(b1)と同じであることが好ましい。

40

【0135】

(メタ)アクリル系重合体(Q)は、環構造を有するものであることが好ましく、主鎖に環構造を有するものであることがより好ましい。これにより、樹脂組成物やそれから得られるフィルムの耐熱性を高めることができる。(メタ)アクリル系重合体(Q)の主鎖の環構造としては、ラクトン環構造、環状イミド構造(例えば、スクシンイミド構造、グルタルイミド構造等)、環状無水物構造(例えば、無水コハク酸構造、無水グルタル酸構造等)等が好ましく挙げられ、これらの環構造の詳細は、上記のポリマー鎖(B)の環構

50

造に関する説明が参照される。なかでも、(メタ)アクリル系重合体(Q)は、共重合体(P)のポリマー鎖(B)が有する環構造と同じ環構造を主鎖に有することが好ましい。

【0136】

(メタ)アクリル系重合体(Q)は、共重合体(P)のポリマー鎖(B)が有する(メタ)アクリル単位と同じ(メタ)アクリル単位を有するとともに、ポリマー鎖(B)が有する環構造単位と同じ環構造単位を有することが好ましい。これにより(メタ)アクリル系重合体(Q)と共重合体(P)との相溶性が高まり、樹脂組成物やそれから得られるフィルムの透明性や耐熱性を高めることが容易になる。樹脂組成物の耐熱性をより高めることができる観点からは、(メタ)アクリル系重合体(Q)は、環状イミド構造を含む環構造単位を有することが好ましい。

10

【0137】

このような(メタ)アクリル系重合体(Q)は、共重合体(P)を重合生成する際に、(メタ)アクリル系重合体(Q)も一緒に重合生成することが簡便である。上記に説明した共重合体(P)の製造方法では、共重合体(P)とともに、共重合体(P)のポリマー鎖(B)に対応した(メタ)アクリル系重合体(Q)も同時に生成するが、この際、共重合体(P)と(メタ)アクリル系重合体(Q)を分離しないことにより、共重合体(P)と(メタ)アクリル系重合体(Q)を含む樹脂組成物を得ることができる。

【0138】

樹脂組成物の製造方法は、上記の方法に限定されず、共重合体(P)を単離して、別の重合体と混合して樹脂組成物としてもよい。また、上記の共重合体(P)の製造方法において、共重合体(P1)へのグラフト重合反応終了後に、さらに別の単量体を追加して重合反応を行い樹脂組成物を得てもよい。あるいは、上記の共重合体(P)の製造方法で得られた共重合体(P)と(メタ)アクリル系重合体(Q)の混合物に対して、さらに別の重合体(例えば、別の(メタ)アクリル系重合体)を加えて樹脂組成物としてもよい。他の重合体を加えて混合する場合は、溶融混練してもよく、この場合、例えばニーダーや多軸押出機などの一般的な装置を使用することができる。

20

【0139】

樹脂組成物は、上記に説明したとおり、(メタ)アクリル系重合体(Q)以外の重合体を含含有していてもよく、そのような重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン重合体、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等のオレフィン系重合体；塩化ビニル、塩素化ビニル樹脂等の含ハロゲン系重合体；ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等のスチレン系重合体；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、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610等のポリアミド；ポリアセタール；ポリカーボネート；ポリフェニレンオキシド；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルエーテルケトン；ポリサルホン；ポリエーテルサルホン；ポリオキシペンジレン；ポリアミドイミド；シクロオレフィンポリマー；セルロース誘導体；ポリブタジエン系ゴム、(メタ)アクリル系ゴムを配合したABS樹脂やASA樹脂等のゴム質重合体；等が挙げられる。

30

【0140】

樹脂組成物の製造方法では、上記に説明した重合工程または環構造形成工程に続いて、濾過工程を行うこともできる。濾過工程を行うことにより、樹脂組成物中の異物量を低減することができる。また、樹脂組成物からフィルムを成形した際に、表面凹凸や欠点が少ない透明性の高いフィルムを得やすくなる。濾過工程は、上記に説明した重合工程または環構造形成工程に引き続いて連続的に実施することができる。

40

【0141】

濾過に用いるフィルタとしては、従来公知のフィルタを使用することができ、特に制限されないが、例えば、リーフディスクフィルタ、キャンドルフィルタ、バックディスクフィルタ、円筒型フィルタ等を用いることができる。なかでも、有効濾過面積が大きいリー

50

フディスクフィルタまたはキャンドルフィルタを用いることが好ましい。

【0142】

フィルタの濾過精度（孔径）は、通常は、例えば15 μm以下であればよい。なお、樹脂組成物を光学フィルムなどの光学材料に使用する場合は、その光学的欠点低減の点から、濾過精度は10 μm以下が好ましく、5 μm以下がより好ましい。濾過精度の下限は特に限定されず、例えば0.2 μm以上である。

【0143】

樹脂組成物中の共重合体（P）の含有割合は特に限定されないが、樹脂組成物の固形分100質量%中、共重合体（P）の含有割合は、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、15質量%以上がさらにより好ましい。これにより、樹脂組成物の機械的強度を高めたり、樹脂組成物を加熱溶解した際の流動性を高めやすくなる。樹脂組成物中の共重合体（P）の含有割合の上限は特に限定されず、樹脂組成物は共重合体（P）のみから構成されていてもよく、樹脂組成物中、共重合体（P）の含有割合が90質量%以下であってもよく、70質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、または30質量%以下であってもよい。樹脂組成物の固形分量は、樹脂組成物が溶媒を含む場合は、溶媒を除く樹脂組成物の量を意味する。

10

【0144】

樹脂組成物の固形分100質量%中、共重合体（P）のポリマー鎖（A）の含有割合は、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、12質量%以上がさらにより好ましく、また50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。樹脂組成物中のポリマー鎖（A）の含有割合が1質量%以上であれば、樹脂組成物の機械的強度を高めたり、樹脂組成物を加熱溶解した際の流動性を高めやすくなる。樹脂組成物中のポリマー鎖（A）の含有割合が50質量%以下であれば、透明性を維持しながらポリマー鎖（B）に起因する負の配向複屈折を打ち消すために必要な正の形態複屈折を発現することができる。

20

【0145】

樹脂組成物中の環構造単位の含有割合は特に限定されないが、樹脂組成物の固形分100質量%中、環構造単位の含有割合は、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、7質量%以上がさらに好ましく、また60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、45質量%以下がさらに好ましい。このように環構造単位の含有割合を調整することにより、樹脂組成物の耐熱性と機械的強度の両方をバランス良く高めることが容易になる。なお、ここで説明した環構造単位の含有割合は、共重合体（P）のポリマー鎖（B）の主鎖に含まれる環構造単位と（メタ）アクリル系重合体（Q）の主鎖に含まれる環構造単位の合計含有割合を意味し、例えば、上記式（1）～（3）で表される構造の含有割合を意味する。

30

【0146】

樹脂組成物が（メタ）アクリル系重合体（Q）を含有する場合、樹脂組成物の固形分100質量%中、（メタ）アクリル系重合体（Q）の含有量は、1質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上がさらにより好ましく、また99質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下がさらに好ましく、85質量%以下がさらにより好ましい。

40

【0147】

樹脂組成物の固形分100質量%中、共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）の合計含有割合は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がさらにより好ましい。樹脂組成物中の共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）の含有割合の上限は特に限定されず、樹脂組成物は実質的に共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）のみから構成されていてもよく、例えば樹脂組成物の固形分100質量%中、共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）の合計含有割合が99質量%以上であってもよい。

【0148】

50

樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、添加剤（C）以外にも種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤（C）以外の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤；フェノール系、リン系、イオウ系等の酸化防止剤；耐光安定剤、耐候安定剤、熱安定剤等の安定剤；ガラス繊維、炭素繊維等の補強材；近赤外線吸収剤；トリス（ジプロモプロピル）ホスフェート、トリアリルホスフェート、酸化アンチモン等の難燃剤；位相差上昇剤、位相差低減剤、位相差安定剤等の位相差調整剤；アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤を含む帯電防止剤；無機顔料、有機顔料、染料等の着色剤；有機フィラーや無機フィラー；樹脂改質剤；有機充填剤や無機充填剤；等が挙げられる。樹脂組成物の固形分100質量%中における添加剤（C）以外の添加剤の含有割合は、好ましくは0～5質量%、より好ましくは0～2質量%の範囲内である。

10

【0149】

5. 樹脂組成物及びフィルムの物性

本発明で用いられる樹脂組成物は、110以上にガラス転移温度を有することが好ましい。これにより樹脂組成物の耐熱性を高めることができ、樹脂組成物を耐熱性が求められる用途、例えば画像表示装置等の用途への適用が可能となる。樹脂組成物は、好ましくは120以上の温度範囲にガラス転移温度を有する。当該ガラス転移温度の上限については、フィルム等への成形加工性を確保する点から、300未満が好ましく、200未満がより好ましく、180未満がさらに好ましい。

【0150】

樹脂組成物は、110以上および110未満にそれぞれガラス転移温度を有することが好ましく、110以上に高温側のガラス転移温度を有し、0以下に低温側のガラス転移温度を有することがより好ましい。なお、110以上のガラス転移温度を「高温側のガラス転移温度」と称し、0以下のガラス転移温度を「低温側のガラス転移温度」と称する。樹脂組成物は、高温側のガラス転移温度を複数有するものであってもよく、低温側のガラス転移温度を複数有するものであってもよく、110以上のガラス転移温度が複数ある場合はその中で最も低温のガラス転移温度を「高温側のガラス転移温度」とし、0以下のガラス転移温度が複数ある場合はその中で最も高温のガラス転移温度を「低温側のガラス転移温度」とする。樹脂組成物が高温側のガラス転移温度を有することにより、樹脂組成物の耐熱性が高まる。樹脂組成物が低温側のガラス転移温度を有することにより、樹脂組成物の機械的強度や耐衝撃性を高めることができる。樹脂組成物の高温側のガラス転移温度の好適範囲は上記に説明した通りである。樹脂組成物の低温側のガラス転移温度は、50未満が好ましく、30未満がより好ましく、10未満がさらに好ましく、また-100以上が好ましく、-90以上がより好ましく、-80以上がさらに好ましい。

20

30

【0151】

樹脂組成物の重量平均分子量は、0.2万以上が好ましく、0.5万以上がより好ましく、3万以上がさらに好ましく、5万以上が特に好ましく、10万以上が最も好ましく、また60万以下が好ましく、40万以下がより好ましく、30万以下がさらに好ましい。樹脂組成物の重量平均分子量をこのような範囲とすることで、樹脂組成物の成形加工性が向上する。樹脂組成物の重量平均分子量は、樹脂組成物をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の値を意味し、樹脂組成物が共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）を含有する場合は、樹脂組成物の重量平均分子量は、これら複数種類の重合体の全体の重量平均分子量となる。

40

【0152】

樹脂組成物の数平均分子量は、0.2万以上が好ましく、0.5万以上がより好ましく、1万以上がさらに好ましく、3万以上が特に好ましく、5万以上が最も好ましく、また40万以下が好ましく、30万以下がより好ましく、20万以下がさらに好ましく、10万以下が最も好ましい。樹脂組成物の数平均分子量をこのような範囲とすることで、樹脂組成物の成形加工性が向上する。樹脂組成物の数平均分子量は、樹脂組成物をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の値を意味し、樹脂組成

50

物が共重合体（P）と（メタ）アクリル系重合体（Q）を含有する場合は、樹脂組成物の数平均分子量は、これら複数種類の重合体の全体の数平均分子量となる。

【0153】

樹脂組成物において、ポリマー鎖（A）に起因する厚さ方向位相差 R_{th} を打ち消すため、（メタ）アクリル系単量体由来の単位（b1）を有するポリマー鎖（B）の応力光学係数 C_r は、 $-25.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以上 $-4.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $-20.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以上 $-6.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $-15.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以上 $-7.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以下であることがさらに好ましく、 $-12.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以上 $-8.0 \times 10^{-11} Pa^{-1}$ 以下であることが特に好ましい。応力光学係数 C_r とは、樹脂組成物を成形して得た原フィルムを、その T_g 以上の温度で延伸して位相差フィルムとし、その際、延伸のために原フィルムに加える応力を変化させたときの、応力に対する得られた位相差フィルムの位相差の変化の傾きのことである。延伸フィルムを成形して応力光学係数 C_r を測定するが、応力光学係数 C_r は樹脂組成物固有の値であり、フィルムの延伸倍率、延伸条件等には左右されない。応力光学係数 C_r は、樹脂組成物の T_g 以上の温度で測定されるため、原フィルムの延伸によってどの程度の位相差が当該フィルムに発現するかの指標となる。樹脂組成物の応力光学係数 C_r を上記範囲内とすると、ポリマー鎖（A）に起因する厚さ方向位相差 R_{th} とポリマー鎖（B）に起因する厚さ方向位相差 R_{th} との打ち消し合いによりフィルムの厚さ方向位相差 R_{th} を 0 に近づけるのが容易である。樹脂組成物の応力光学係数 C_r は実施例に記載の方法により求める。

10

20

【0154】

樹脂組成物は、温度 $240^\circ C$ 、荷重 $98 N (10 kgf)$ で測定したメルトフローレートが $9.0 g / 10 min$ 以上であることが好ましく、 $10.0 g / 10 min$ 以上がより好ましく、 $11.0 g / 10 min$ 以上がさらに好ましい。樹脂組成物がこのようなメルトフローレートを有していれば、樹脂組成物を加熱溶融した際の溶融粘度が低下し、成形加工性を高めることができる。また、成形加工に先立って樹脂組成物の溶融物をフィルタを通して異物を取り除く際などに、フィルタの圧損を低く抑えて、生産性を高めることができる。一方、溶融粘度が低すぎても、フィルム成形や延伸などの成形加工が困難となるおそれや、同一の機械で別の樹脂の成形加工をする場合に樹脂の置換性が悪くなる観点から、前記メルトフローレートは、 $60.0 g / 10 min$ 以下が好ましく、 $50.0 g / 10 min$ 以下がより好ましく、 $45.0 g / 10 min$ 以下がさらに好ましい。樹脂組成物のメルトフローレートは、JIS K 7210（B法）に準拠して求める。

30

【0155】

本発明のフィルムは、強度を高める点から、厚さが $5 \mu m$ 以上が好ましく、 $15 \mu m$ 以上がより好ましい。一方、フィルムの薄型化の観点から、厚さは $350 \mu m$ 以下が好ましく、 $200 \mu m$ 以下がより好ましく、 $150 \mu m$ 以下がさらに好ましい。フィルムの厚さは、例えば、ミットヨ社製のデジマチックマイクロメーターを用いて測定することができる。

【0156】

本発明のフィルムは、厚さ $100 \mu m$ あたりの内部ヘイズが 5.0% 以下であることが好ましく、 3.0% 以下であることがより好ましく、 2.0% 以下がさらに好ましく、 1.0% 以下が特に好ましい。

40

【0157】

本発明のフィルムのガラス転移温度、重量平均分子量、数平均分子量、応力光学係数 C_r 、及びメルトフローレートは、上述の樹脂組成物のガラス転移温度、重量平均分子量、数平均分子量、応力光学係数 C_r 、及びメルトフローレートの各項目に記載の数値範囲内であることが好ましい。

【0158】

6. フィルムの成形方法

前記樹脂組成物は、公知の手法に従って成形することでフィルムにでき、例えば、溶液

50

キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法等によりフィルムに成形することができる。これらの中でも、溶液キャスト法、溶融押出法が好ましい。その際、重合後ペレット化を経ずに、直接押出成形機等に供給したり、溶液キャストしてフィルム化を行ってもよい。

【0159】

溶液キャスト法を行うための装置としては、例えば、ドラム式キャストマシン、バンド式キャストマシン、スピンコーター等が挙げられる。溶液キャスト法を行うためのドーブ液は、ペレット化した樹脂を溶解して作製してもよいし、重合液をそのまま希釈して作製してもよい。

【0160】

溶融押出法としては、Tダイ法、インフレーション法等が挙げられる。溶融押出法によりフィルムを成形する場合は、延伸することにより延伸フィルムとしてもよい。延伸することで、フィルムの機械的強度をさらに向上させることができる。延伸フィルムを得るための延伸方法としては、従来公知の延伸方法が適用できる。例えば、自由幅一軸延伸、定幅一軸延伸等の一軸延伸；逐次二軸延伸、同時二軸延伸等の二軸延伸等が挙げられるが、NZ係数を上記範囲内とするためには、一軸延伸フィルムとすることが好ましく、自由端一軸延伸であることがより好ましい。未延伸フィルムをx軸方向に一軸延伸すると、所望の位相差を発現しつつ、NZ係数を0.50に近づけることができる。なお、延伸倍率、延伸温度、延伸速度等の延伸条件は、NZ係数を上記範囲内となる限りは、所望の機械的強度や位相差値に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。

【0161】

通常位相差を発現するフィルムをx軸方向に自由端一軸延伸した場合、y, z方向には延伸されていないことから $n_y = n_z$ となり、厚さ方向位相差 $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d = [(n_x + n_y) / 2 - n_y] \times d = [(n_x - n_y) / 2] \times d$ となる。また、上述のとおり、面内位相差 R_e は $|n_x - n_y| \times d$ であり、負の配向複屈折を有するフィルムを自由端一軸延伸した場合、 $n_x - n_y$ は負となるため、 $R_e = -(n_x - n_y) \times d$ である。すなわち、理論上は $R_{th} = -R_e / 2$ となる。

本明細書では、 R_{th} の測定値と理論上の $R_{th} (= -R_e / 2)$ との差を R_{th} 変位量とする。 R_{th} 変位量はフィルムの厚さに依存するため、厚さ100 μm 当たりの R_{th} 変位量に換算する。厚さ100 μm 当たりの R_{th} 変位量は40nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましい。厚さ100 μm 当たりの R_{th} 変位量を大きくすることによりNZ係数を0.35以上とすることができる。厚さ100 μm 当たりの R_{th} 変位量の上限は特に限定されないが、例えば150nm以下であり、130nm以下であることが好ましい。

【0162】

延伸装置としては、例えば、ロール延伸機、テンター型延伸機、小型の実験用延伸装置として引張試験機、一軸延伸機等が挙げられ、これらいずれの装置を用いることができる。

【0163】

延伸フィルムを光学フィルムに適用する場合は、光学フィルムの光学特性および機械的特性を安定させるために、延伸後、必要に応じて熱処理（アニーリング）を施してもよい。

【0164】

7. 光学フィルム

本発明のフィルムは、透明性に優れることから、光学フィルムとして好適に用いることができる。本発明の光学フィルムの用途は特に限定されないが、例えば、VAモードやIPSモードの液晶表示装置（LCD）をはじめ、各種モードのLCDの光学補償（色調補償、視野角補償）に使用できる。また、LCD以外にも、様々な画像表示装置、光学装置に好適に使用できる。

【0165】

本発明の光学フィルムは、偏光子の片面または両面に積層することで偏光子保護フィルムとしても使用できる。また表面に透明導電層を形成することで透明導電フィルムとして

10

20

30

40

50

も使用できる。

【0166】

本発明の光学フィルム（例えば、位相差フィルム、偏光子保護フィルム、透明導電フィルム、光変換用フィルム）は、画像表示装置に好適に用いることができる。画像表示装置としては、例えば、液晶表示装置等が挙げられる。例えば液晶表示装置の場合、画像表示部が、液晶セル、偏光板、バックライト等の部材とともに、本発明の光学フィルムを有するように構成することができる。液晶表示装置以外の画像表示装置としては、例えば、エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネル（PDP）、電界放出ディスプレイ（FED）、QLED、マイクロLED等が挙げられる。

【実施例】

【0167】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下の説明では特に断らない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

【0168】

以下の実施例における各種物性の測定および評価は、以下の分析方法で行った。

(1) 重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）

樹脂組成物の重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレン換算により求めた。測定に用いた装置および測定条件は以下の通りである。

- 測定システム：東ソー社製、GPCシステムHLC-8220

- 測定側カラム構成

ガードカラム：東ソー社製、TSK guard column SuperHZ-L

分離カラム：東ソー社製、TSK gel SuperHZM-M 2本直列接続

- リファレンス側カラム構成

リファレンスカラム：東ソー社製、TSK gel SuperH-RC

- 展開溶媒：クロロホルム（和光純薬工業社製、特級）

- 溶媒流量：0.6 mL/分

- 標準試料：TSK標準ポリスチレン（東ソー社製、PS-オリゴマーキット）

【0169】

(2) ガラス転移温度（Tg）

樹脂組成物のガラス転移温度は、JIS K 7121（2012）に準拠して求めた。具体的には、示差走査熱量計（リガク製、Thermo plus EVO DSC-8230）を用い、窒素ガス雰囲気下、サンプルを常温から200℃まで昇温（昇温速度20℃/分）して得られたDSC曲線から、始点法により評価した。リファレンスには - アルミナを用いた。40℃未満のガラス転移温度は示差走査熱量計（ネッチ社製、DSC-3500）を用い、窒素ガス雰囲気下、サンプルを-100℃から60℃まで昇温（昇温速度10℃/分）して得られたDSC曲線から、始点法により評価した。リファレンスには空の容器を用いた。

【0170】

(3) モノマー転化率

モノマー転化率（反応率）は、ガスクロマトグラフィー（島津製作所社製、GC-2014）を用いて、重合反応液中の残存単量体量を測定することにより求めた。

【0171】

(4) 応力光学係数Cr

樹脂組成物の応力光学係数Crは、測定波長を589nmとし、以下のようにして求めた。

【0172】

10

20

30

40

50

最初に、製造例で得られた樹脂組成物を250の熱プレスにより熱プレス成形して、当該重合体の未延伸フィルム（厚さ190 μm ）を得た。次に、作製した未延伸フィルムをサイズ20mm \times 60mmで切り出して、Cr評価用の試験片を得た。次に、試験片の一方の短辺に、延伸の際、当該試験片に1N/mm²以下の応力が加わる重量の錘を選択して取り付けした後、評価対象である重合体のT_g+20に保持した定温乾燥機（アズワン製、DOV-450A）に収容し、1時間放置した。試験片を定温乾燥機に収容する際には、試験片の他方の短辺をチャックにより固定し、錘により試験片に加わった応力によって試験片がその長辺方向（鉛直方向）に自由端一軸延伸されるようにした。また、収容する際、試験片におけるチャック-錘間の距離を40mmとした。1時間の加熱延伸後、乾燥機のヒーターを切り、そのまま試験片を乾燥機内で自然に冷却した。オープン内の温度が重合体のT_g-40に達した時点で試験片（一軸延伸フィルム）を取り出し、取り出した試験片の厚さおよび波長589nmの光に対する面内位相差R_eを測定して、当該試験片の面内複屈折nを算出した。これとは別に、錘の荷重によって延伸された後の試験片の断面積を求め、当該断面積と錘の荷重とから、フィルムに印加された応力（P_a）を計算した。錘の重量を変化させながら、それぞれの荷重についてnおよびP_aを求め、得られたP_aに対するnの傾きを最小二乗法により求めて、これを応力光学係数C_r（P_a⁻¹）とした。面内位相差R_eを測定する際の配向角が延伸方向（荷重印加方向）に対して0°近傍の場合、応力光学係数C_rの符号は正となる。この場合、評価対象である重合体の配向複屈折は正である。一方、配向角が延伸方向に対して90°近傍の場合、応力光学係数C_rの符号は負となる。この場合、評価対象である重合体の配向複屈折は負である。C_rの絶対値が大きいほど、延伸による複屈折の発現性（位相差の発現性）が高い重合体である。

10

20

【0173】

(5) メルトフローレート (MFR)

メルトフローレートは、メルトインデクサー（タカラ工業社製）を用いて、JIS K 7210（B法）に準拠して、温度240、荷重98N（10kgf）で測定した。

【0174】

(6) 異物評価（濾過試験）

フィルタ濾過試験により樹脂組成物のゲル化評価を行った。異物評価は、製造例で得られた樹脂組成物をクロロホルムに溶解させ、0.1質量%クロロホルム溶液を作製し、これを、先端にフィルタ（GLサイエンス社製、クロマトディスク13N、孔径0.45 μm ）を取り付けたプラスチックシリンジを用いて濾過した。樹脂組成物のクロロホルム溶液を2mL全量濾過できれば、途中でフィルタが詰まり、溶液が2mL濾過できなければxと評価した。

30

【0175】

(7) フィルムの厚み

フィルムの厚みは、デジマチックマイクロメータ（ミットヨ製）を用いて測定した。

【0176】

(8) 位相差

実施例で作製した延伸フィルムの波長589nmの光に対する面内位相差R_e、厚さ方向位相差R_{t h}、およびN_Z係数を、全自動複屈折計（王子計測機器社製「KOBRA-WR」）を用いて入射角40°の条件で測定した。具体的には、フィルムの面内における遅相軸方向の屈折率をn_x、フィルムの面内における進相軸方向の屈折率をn_y、フィルムの厚さ方向の屈折率をn_z、フィルムの厚さをdとして、下記式から面内位相差R_eと厚さ方向の位相差R_{t h}をそれぞれ求めた。

40

$$\text{面内位相差 } R_e = |n_x - n_y| \times d$$

$$\text{厚さ方向位相差 } R_{t h} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

$$\text{N}_Z \text{ 係数} = (R_{t h} / R_e) + 0.50$$

また、R_{t h}の測定値と理論上のR_{t h}（=-R_e/2）との差をR_{t h}変位置とした。R_{t h}変位置はフィルムの厚さに依存するため、厚さ100 μm 当たりのR_{t h}変位置

50

に換算した。

【0177】

(9) 延伸フィルムの内部ヘイズ(厚さ100 μmあたりの内部ヘイズ)

石英セルに1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタリン(テトラリン)を満たし、その中に実施例で作製した延伸フィルムを浸漬し、ヘイズメーター(日本電色工業社製、NDH-5000)を用いてヘイズを測定し、次式に従って厚さ100 μmあたりの内部ヘイズを算出した: 厚さ100 μmあたりの内部ヘイズ(%) = 得られた測定値(%) × (100 μm / フィルムの厚さ(μm))。なお、測定は3枚のフィルムを用いて行い、その平均値から厚さ100 μmあたりの内部ヘイズを算出した。

【0178】

<製造例1>

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入管を備えた反応器に、SEBSTリブロック共重合体として旭化成社製タフテック(登録商標)P1083(オレフィン性二重結合量2.01 mmol/g、スチレン単位含有量20質量%、屈折率1.500、重量平均分子量9.4万、数平均分子量6.4万)を3.5部、旭化成社製タフテック(登録商標)H1051(オレフィン性二重結合量0.38 mmol/g、スチレン単位含有量42質量%、屈折率1.524、重量平均分子量25.5万、数平均分子量19.5万)を16.2部、旭化成製タフテック(商標登録)H1043(オレフィン性二重結合量0.3 mmol/g、スチレン単位含有量67質量%、屈折率1.554、重量平均分子量14.1万、数平均分子量5.8万)を5.3部、メタクリル酸メチル(MMA)を43.5部、スチレン(St)を15部、n-ドデシルメルカプタン(nDM)を0.03部、重合溶媒としてトルエンを150部仕込み、これに窒素を通じつつ105℃まで昇温させた。その後開始剤としてt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート(化薬アクゾ社製、カヤカルボン(登録商標)Bic75)を0.06部加えるとともに、スチレン(St)7.5部と1部のトルエンに希釈した0.14部のt-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートとを3時間かけて、27部のトルエンに溶解したN-シクロヘキシルマレイミド(CMI)9.0部を5時間かけて一定速度で滴下しながら105~110℃で溶液重合を行い、両方の滴下終了後さらに2時間熟成を行った。得られた反応液に、イオウ系酸化防止剤(ADEKA社製、アデカスタブ(登録商標)AO-412S)とヒンダードフェノール系酸化防止剤(ADEKA社製、アデカスタブ(登録商標)AO-60)をそれぞれ0.05部加えた。これにより、MMAとCMIとStから重合形成されたアクリル系共重合体と、当該共重合体鎖がSEBSTリブロック共重合体鎖のジエン/オレフィン由来の単位に結合したグラフト共重合体とを含む共重合体を得られた。重合反応液中の残存単量体量より算出したMMAの転化率は91.1%、CMIの転化率は99.0%、Stの転化率は94.5%であった。転化率から計算したSEBSTリブロック共重合体鎖に結合しているアクリル系共重合体鎖と、アクリル系共重合体の組成比(質量基準)は、MMA:CMI:St=56.8:12.8:30.5であり、共重合体の環構造単位の含有率は9.6質量%であった。

次に得られた重合反応液を、リアベント数が1個、フォアベント数が2個のベントタイプスクリー二軸押出機(孔径:15 mm、L/D:45)内に樹脂換算で600 g/hの処理速度で導入し、この押出機内で脱揮を行い、押し出すことにより、透明な樹脂組成物のペレットを得た。なお、二軸押出機の運転条件は、バレル温度260℃、回転数300 rpm、減圧度13.3~400 hPa(10~300 mmHg)であった。得られた樹脂組成物の重量平均分子量は12.5万、数平均分子量は5.7万、高温側のガラス転移温度は122℃、低温側のガラス転移温度は-61℃、MFRは30 g/10 min、屈折率は1.527であった。そして、得られた樹脂組成物のゲル化評価を行ったところ、好適に濾過を行うことができた。

【0179】

<製造例2~5>

SEBSTリブロック共重合体、メタクリル酸メチル(MMA)、N-シクロヘキシル

10

20

30

40

50

マレイミド (CMI)、スチレン (St) の含有量を表 1 に記載の含有量とした以外は、製造例 1 と同様にして樹脂組成物を作製した。

【0180】

表 1 に記載のとおり、製造例 2、3 では、旭化成社製タフテック (登録商標) H1517 及び P2000 を使用しており、H1517 は、オレフィン性二重結合量は 0.10 mol/g 、スチレン単位含有量 39 質量%、屈折率 1.523、重量平均分子量 9.9 万、数平均分子量 7.5 万であり、P2000 は、オレフィン性二重結合量 4.5 mmol/g 、スチレン単位含有量 67 質量%、屈折率 1.554、重量平均分子量 7.4 万、数平均分子量 5.8 万である。なお、本明細書においては SEBSTリブブロック共重合体の「スチレン単位含有量」はカタログ値を記載している。

10

【0181】

製造例 2 において、重合反応液中の残存単量体量より算出した MMA の転化率は 90.5%、CMI の転化率は 99.2%、ST の転化率は 95.6% であった。転化率から計算した SEBSTリブブロック共重合体鎖に結合しているアクリル系共重合体鎖と、アクリル系共重合体の組成比 (質量基準) は、MMA : CMI : St = 54.4 : 12.8 : 32.8 であり、共重合体中の環構造単位の含有率は 9.6 質量% であった。

製造例 3 において、重合反応液中の残存単量体量より算出した MMA の転化率は 93.9%、CMI の転化率は 99.5%、St の転化率は 95.2% であった。転化率から計算した SEBSTリブブロック共重合体鎖に結合しているアクリル系共重合体鎖と、アクリル系共重合体の組成比 (質量基準) は、MMA : CMI : St = 62.2 : 15.8 : 22.0 であり、共重合体中の環構造単位の含有率は 11.8 質量% であった。

20

製造例 4 において、重合反応液中の残存単量体量より算出した MMA の転化率は 92.1%、CMI の転化率は 98.5%、ST の転化率は 98.7% であった。転化率から計算した SEBSTリブブロック共重合体鎖に結合しているアクリル系共重合体鎖と、アクリル系共重合体の組成比 (質量基準) は、MMA : CMI : St = 54.3 : 12.4 : 33.3 であり、共重合体中の環構造単位の含有率は 10.0 質量% であった。

製造例 5 において、重合反応液中の残存単量体量より算出した MMA の転化率は 92.1%、CMI の転化率は 99.3%、ST の転化率は 96.3% であった。転化率から計算した SEBSTリブブロック共重合体鎖に結合しているアクリル系共重合体鎖と、アクリル系共重合体の組成比 (質量基準) は、MMA : PMI : St = 56.7 : 12.6 : 30.7 であり、共重合体中の環構造単位の含有率は 12.6 質量% であった。

30

【0182】

40

50

【表 1】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
		樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E
重合組成(%)	MMA	43.5	42	47.3	44.8	58
	CMI	9	9	11.3	9.6	12
	St	22.5 (滴下7.5)	24 (滴下8)	16.5 (滴下5.5)	25.6 (滴下8.5)	30 (滴下10)
	SEBS	25	25	25	20	0
SEBS	タフテックの 品番(組成)	P1083 (3.5%) H1051 (16.2%) H1043 (5.3%)	P2000 (2.3%) H1517 (22.7%)	P1083 (3.5%) H1517 (21.5%)	P1083 (3%) H1051 (12.6%) H1043 (4.4%)	-
	樹脂組成物	Mw 12.5 Mn 5.7 Tg 122/-61 Cr 1/(10E-11)*Pa MFR 30 異物評価(濾過試験)	12.2 5.8 122/-62 -10.5 35 ○	13.3 6.1 125/-62.5 -9.0 33 ○	13.2 6 122/-61 -10.0 26 ○	17 6.4 122 -11.0 9 ○

10

20

30

【 0 1 8 3 】

< 実施例 1 >

製造例1で得られた共重合体19.5部とADEKA社製アデカスタブ(登録商標)2112(AD2112)0.5部をドライブレンドした後に、東洋精機社製のラボプラストミルを用いて、250、100rpmで5分間混練して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を250で熱プレス成形して、厚さ145μmの未延伸フィルムを作製した。得られた未延伸フィルムを50mm×80mmの大きさに切り出し試験片を作製した。恒温槽付オートグラフ(島津製作所社製、AG-X 1kN)を用い、チャック間距離を40mm、Tg+7の温度にて40mm/分の延伸速度で延伸倍率が2倍となるように試験片に対して自由端一軸延伸を行い、1分間のアニール後冷却することにより厚み99μmの延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの厚さ100μm当たりのRth変位量は48.5nmであった。

40

50

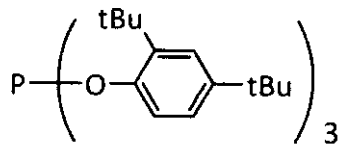
【 0 1 8 4 】

< 実施例 2 ~ 11、比較例 1 ~ 8 >

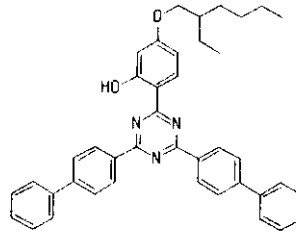
共重合体の種類、添加剤の種類と含有量、未延伸フィルムの厚み、及び延伸条件を表 2 に記載の条件とした以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを作製した。得られた延伸フィルムの位相差は表 2 の通りであった。なお、実施例及び比較例で用いた添加剤は以下のとおりであり、表 2 中では略称で記載した。また、以下に記載のうち、アデカスタブ（登録商標）2112・LA-F70 は ADEKA 社製であり、チヌピン（登録商標）1600、イルガノックス（登録商標）1330・3114 は BASF 社製である。

【 0 1 8 5 】

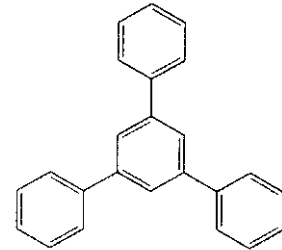
【化 7】



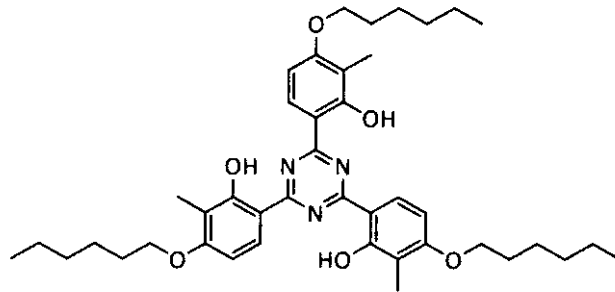
アデカスタブ2112
(AD2112)



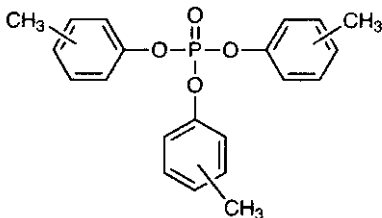
チヌピン1600
(T1600)



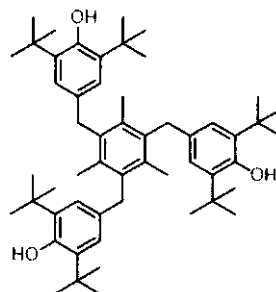
1,3,5-トリフェニル
ベンゼン(TPB)



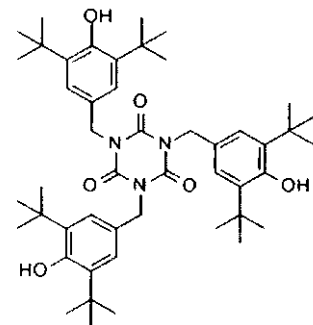
アデカスタブ LA-F70
(LA-F70)



トリクレジルホスフェート
(TCP)



イルガノックス1330
(Irg1330)



イルガノックス3114
(Irg3114)

【 0 1 8 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

No.	共重合体	添加剤		T _g (°C)	未延伸フィルム膜厚 (μm)	厚さ100μm換算の内部へ イズ(%)	延伸条件		延伸フィルム				
		種類	量				延伸条件	膜厚 (μm)	Re (nm)	Rth (nm)	NZ 係数	厚さ100μm換算 のRth変位量 (nm)	
実施例1	樹脂A	AD2112	2.5%	118	145	0.5	2倍	Tg+7°C	99	108	-6	0.44	48.5
実施例2	樹脂A	AD2112	5%	117	105	0.5	1.5倍	Tg+4°C	85	100	2	0.52	61.2
実施例3	樹脂A	AD2112	5%	111	145	0.5	2倍	Tg+7°C	101	124	-5	0.46	56.4
実施例4	樹脂A	T1600	2.5%	120	120	0.4	2倍	Tg+7°C	78	100	-4	0.46	59.0
実施例5	樹脂A	T1600	5%	120	120	0.4	2倍	Tg+7°C	85	125	-5	0.46	67.6
実施例6	樹脂A	T1600	7.5%	119	120	0.4	2倍	Tg+7°C	80	125	-4	0.47	73.1
実施例7	樹脂A	TPB	5%	115	145	0.4	2倍	Tg+7°C	96	125	-3	0.48	62.0
実施例8	樹脂B	TPB	5%	116	125	0.5	1.5倍	Tg+7°C	100	100	-4	0.46	46.0
実施例9	樹脂C	T1600	5%	124	145	0.5	2倍	Tg+7°C	110	106	-5	0.45	43.6
実施例10	樹脂D	T1600	5%	121	145	0.4	2倍	Tg+7°C	102	115	-11	0.40	45.6
実施例11	樹脂A	LA-F70	5%	117	145	0.5	2倍	Tg+7°C	99	116	-8	0.43	50.5
比較例1	樹脂A	なし	-	122	145	0.5	2倍	Tg+7°C	101	120	-21	0.33	38.6
比較例2	樹脂B	なし	-	122	125	0.6	1.5倍	Tg+7°C	102	105	-24	0.27	27.9
比較例3	樹脂C	なし	-	125	145	0.6	2倍	Tg+7°C	105	112	-30	0.23	24.8
比較例4	樹脂D	なし	-	122	145	0.4	2倍	Tg+7°C	105	130	-38	0.21	25.7
比較例5	樹脂E	なし	-	122	145	0.4	2倍	Tg+10°C	99	130	-67	-0.02	-2.0
比較例6	樹脂A	TCP	5%	115	145	0.5	2倍	Tg+7°C	101	105	-21	0.30	31.2
比較例7	樹脂A	Irg1330	5%	116	145	0.5	2倍	Tg+7°C	101	107	-19	0.32	34.2
比較例8	樹脂A	Irg3114	5%	115	145	0.5	2倍	Tg+7°C	98	102	-22	0.28	29.6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表 2012 - 504783 (JP, A)
特開 2011 - 118145 (JP, A)
特開 2019 - 179124 (JP, A)
国際公開第 2016 / 185722 (WO, A1)
国際公開第 2016 / 152646 (WO, A1)
特開 2016 - 065148 (JP, A)
韓国公開特許第 10 - 2009 - 0043931 (KR, A)
国際公開第 2009 / 038382 (WO, A2)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G02B 5 / 30