



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115348979 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 22

(21) 申请号 202180022765.3

(22) 申请日 2021.03.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115348979 A

(43) 申请公布日 2022.11.15

(30) 优先权数据
2020-052178 2020.03.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011682 2021.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/193521 JA 2021.09.30

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县仓敷市

(72) 发明人 梅田康成 野本祐作

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 盛曼 金龙河

(51) Int.Cl.
C08F 220/14 (2006.01)
C08F 8/16 (2006.01)
C08F 8/32 (2006.01)
C08F 222/04 (2006.01)
C08F 222/40 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103380175 A, 2013.10.30
CN 106459554 A, 2017.02.22

审查员 欧阳检

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

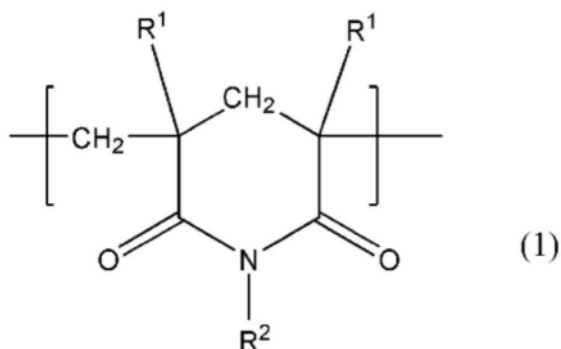
甲基丙烯酸类共聚物、组合物、成型体、膜或片的制造方法和层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种甲基丙烯酸类共聚物,其是具有40~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元、6~30质量%的在主链具有选自由内酯环单元、戊二酸酐单元和N-取代或未取代戊二酰亚胺单元组成的组中的至少一个环结构的结构单元(R)以及7~30质量%的 α -甲基苯乙烯单元的玻璃化转变温度为120℃以上的甲基丙烯酸类共聚物,其中,光弹性系数具有负值,并且将20mm×40mm×厚度1.0mm的片在比玻璃化转变温度高10℃的温度下以3mm/分钟的速度沿单向拉伸100%而得到的拉伸膜的取向双折射为正。

1. 一种甲基丙烯酸类共聚物,其是具有40~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元、6~30质量%的在主链具有选自由内酯环单元、戊二酸酐单元和N-取代或未取代戊二酰亚胺单元组成的组中的至少一个环结构的结构单元(R)以及7~30质量%的 α -甲基苯乙烯单元的玻璃化转变温度为120°C以上的甲基丙烯酸类共聚物,其中,所述甲基丙烯酸类共聚物的光弹性系数具有负值,并且将由所述甲基丙烯酸类共聚物构成的宽度20mm×长度40mm×厚度1.0mm的加压成形片在比玻璃化转变温度高10°C的温度下以3mm/分钟的速度沿单向拉伸100%而得到的拉伸膜的取向双折射为正。

2. 如权利要求1所述的甲基丙烯酸类共聚物,其中,结构单元(R)为式(1)所表示的N-取代或未取代戊二酰亚胺单元,



式(1)中, R^1 各自独立地为氢原子或甲基, R^2 为氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~12的环烷基或含有芳香环的碳原子数6~15的有机基团。

3. 一种组合物,其是将权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类共聚物与其它树脂熔融混炼而得到的组合物。

4. 一种成形体,其包含权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类共聚物或者权利要求3所述的组合物。

5. 如权利要求4所述的成形体,其中,所述成形体为膜或片。

6. 一种膜或片的制造方法,其包括将权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类共聚物或者权利要求3所述的组合物通过熔融成形法成形为膜或片的工序。

7. 一种膜或片的制造方法,其包括将权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类共聚物或者权利要求3所述的组合物通过溶液流延法成形为膜或片的工序。

8. 一种层叠体,其具有至少一层由包含权利要求1或2所述的甲基丙烯酸类共聚物或者权利要求3所述的组合物的膜或片构成的层。

甲基丙烯酸类共聚物、组合物、成型体、膜或片的制造方法和层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及甲基丙烯酸类共聚物、组合物、成型体、膜或片的制造方法和层叠体。

背景技术

[0002] (甲基)丙烯酸树脂由于透明性优良、光学变形也少,因此被广泛用作构成透镜、棱镜、相位差膜、导光板、光扩散膜、偏振片保护膜等光学构件的材料。在这些用途中,成型品的双折射对设备的性能产生影响。例如,在液晶显示装置、光盘装置、投影屏等设备中,如果在光路中存在具有双折射性的膜、透镜等,则对像质、信号读取性能产生不良影响。因此,近年来,谋求将双折射性抑制得尽可能小的材料。

[0003] 树脂所表现的双折射有由聚合物分子的取向引起的取向双折射和由应力引起的光弹性双折射,各自的符号是来自于聚合物的一次结构的聚合物固有的性质。作为降低材料的双折射性的手段之一,可以列举将双折射性为正和负的聚合物混合的方法。为了利用该方法高度地控制双折射性,需要使取向双折射或光弹性系数的符号与主树脂不同、并且使用相容性高的材料作为添加树脂。

[0004] 作为取向双折射具有正值、光弹性系数具有负值的聚合物,已知有甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯的聚合物(专利文献1)。但是,该聚合物的玻璃化转变温度低,耐热性存在问题。另外,与其它树脂的相容性也低,难以作为用于控制取向双折射或光弹性系数的符号相反的有关树脂的双折射的添加树脂使用。此外,单体本身价格昂贵,因此工业上使用存在限制。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2015/079694号

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明的目的在于提供耐热性高、取向双折射具有正值且光弹性系数具有负值、与其它树脂的相容性优良的甲基丙烯酸类共聚物、以及包含上述共聚物的组合物、膜、片、层叠体和成型体。

[0010] 用于解决问题的方法

[0011] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果完成了包含以下方式的本发明。

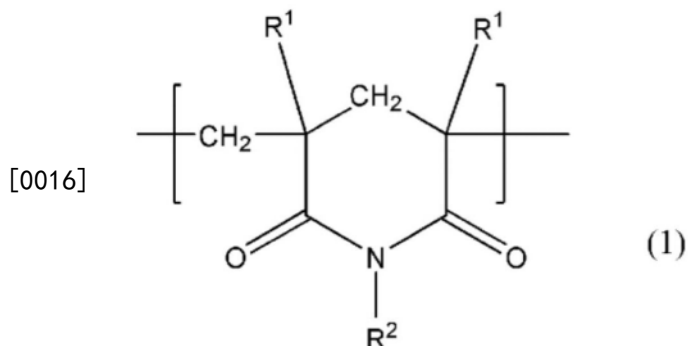
[0012] [1]

[0013] 一种甲基丙烯酸类共聚物,其是具有40~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元、6~30质量%的在主链具有选自内酯环单元、戊二酸酐单元和N-取代或未取代戊二酰亚胺单元组成的组中的至少一个环结构的结构单元(R)和7~30质量%的 α -甲基苯乙烯单元的玻璃

化转变温度为120℃以上的甲基丙烯酸类共聚物,其中,光弹性系数具有负值,并且将20mm×40mm×厚度1.0mm的片在比玻璃化转变温度高10℃的温度下以3mm/分钟的速度沿单向拉伸100%而得到的拉伸膜的取向双折射为正。

[0014] [2]

[0015] 如[1]所述的甲基丙烯酸类共聚物,其中,结构单元(R)为式(1)所表示的N-取代或未取代戊二酰亚胺单元。



[0017] (式(1)中, R^1 各自独立地为氢原子或甲基, R^2 为氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~12的环烷基或含有芳香环的碳原子数6~15的有机基团。)

[0018] [3]

[0019] 一种组合物,其是将[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类共聚物与其它树脂熔融混炼而得到的组合物。

[0020] [4]

[0021] 一种成型体,其包含[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类共聚物或者[3]所述的组合物。

[0022] [5]

[0023] 如[4]所述的成型体,其中,上述成型体为膜或片。

[0024] [6]

[0025] 一种膜或片的制造方法,其包括将[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类共聚物或者[3]所述的组合物通过熔融成形法成形为膜或片的工序。

[0026] [7]

[0027] 一种膜或片的制造方法,其包括将[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类共聚物或者[3]所述的组合物通过溶液流延法成形为膜或片的工序。

[0028] [8]

[0029] 一种层叠体,其具有至少一层由包含[1]或[2]所述的甲基丙烯酸类共聚物或者[3]所述的组合物的膜或片构成的层。

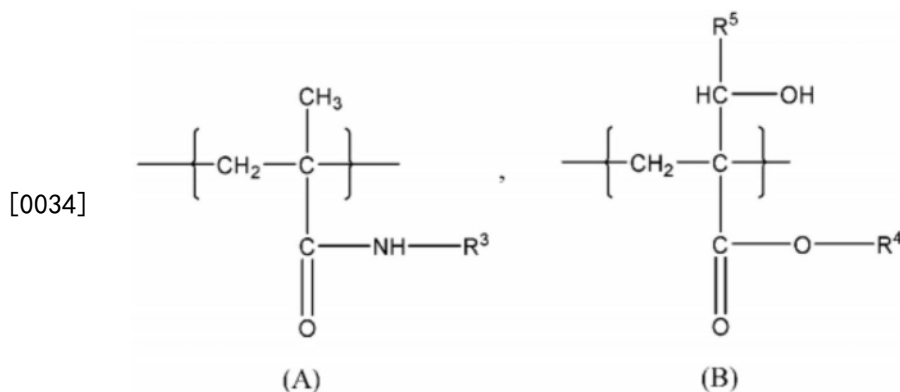
[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,可以得到耐热性高、取向双折射具有正值且光弹性系数具有负值、与其它树脂的相容性优良的甲基丙烯酸类共聚物、以及包含上述共聚物的组合物、膜、片、层叠体和成型体。

具体实施方式

[0032] (甲基丙烯酸类共聚物)

[0033] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物含有甲基丙烯酸甲酯单元、 α -甲基苯乙烯单元和结构单元(R)。本发明的甲基丙烯酸类共聚物可以进一步含有可共聚的单体单元、下述式(A)所表示的甲基丙烯酸酰胺单元、下述式(B)所表示的丙烯酸2-(羟基烷基)酯单元。



[0035] (式中, R^3 为氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~12的环烷基或含有芳香环的碳原子数6~15的有机基团,优选为氢原子、甲基、正丁基、环己基或苄基,更优选为甲基、正丁基或环己基。 R^4 和 R^5 各自独立地为氢原子或碳原子数1~20的有机基团,优选为氢原子或碳原子数1~10的有机基团,更优选为氢原子或碳原子数1~5的有机基团。在此,有机基团只要碳原子数为1~20就没有特别限定,可以列举例如直链或支链状的烷基、直链或支链状的芳基、 $-\text{OCOCH}_3$ 基、 $-\text{CN}$ 基等。有机基团可以含有氧原子等杂原子。 R^4 优选为甲基, R^5 优选为氢原子。)

[0036] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物中,甲基丙烯酸甲酯单元的比例相对于全部结构单元优选为40~87质量%、更优选为50~85质量%、进一步优选为65~80质量%。甲基丙烯酸甲酯单元的比例少于该范围时,所得到的甲基丙烯酸类共聚物的总透光率变差;甲基丙烯酸甲酯单元的比例多于该范围时,所得到的甲基丙烯酸类共聚物的耐热性变低。

[0037] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物中, α -甲基苯乙烯单元的比例相对于全部结构单元优选为7~30质量%、更优选为8~27质量%、进一步优选为11~25质量%。 α -甲基苯乙烯单元的比例少于该范围时,所得到的甲基丙烯酸类共聚物的饱和吸水率变高。另外, α -甲基苯乙烯单元的比例超过30质量%的甲基丙烯酸类共聚物的聚合性低、生产率降低。

[0038] 结构单元(R)是在主链具有选自内酯环单元、戊二酸酐单元和N-取代或未取代戊二酰亚胺单元组成的组中的至少一个环结构的结构单元。结构单元可以在主链含有上述式(A)所表示的甲基丙烯酸酰胺单元和/或上述式(B)所表示的丙烯酸2-(羟基烷基)酯单元。

[0039] 由甲基丙烯酸甲酯单元100%构成的本申请比较例3的聚合物的取向双折射和光弹性系数都为负,因此可知甲基丙烯酸甲酯单元有助于取向双折射和光弹性系数都为负。

[0040] 由甲基丙烯酸甲酯单元90%和 α -甲基苯乙烯单元10%构成的本申请比较例2的聚合物与由甲基丙烯酸甲酯单元100%构成的本申请比较例3的聚合物相比,取向双折射和光弹性系数都为负,并且绝对值变大,因此可知 α -甲基苯乙烯单元有助于取向双折射和光弹性系数都为负。

[0041] 另一方面,在含有甲基丙烯酸甲酯单元、 α -甲基苯乙烯单元的同时含有结构单元(R)的实施例1、2的聚合物的取向双折射为正、并且光弹性系数为负。此外,与实施例1的聚

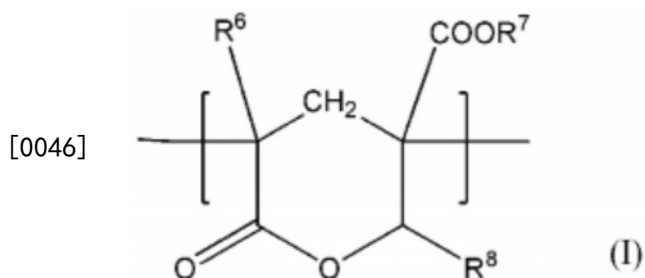
合物相比,与结构单元(R)的比例成比例的酰亚胺化率更高的实施例2的聚合物的取向双折射的数值变大。

[0042] 在本发明的甲基丙烯酸类共聚物中,结构单元(R)对于使光弹性系数维持为负、将取向双折射转换为正有很大贡献。取向双折射与结构单元(R)成比例,因此,通过适当地选择结构单元(R)的比例,能够使取向双折射为正。

[0043] 本发明的一个特征在于,通过在含有甲基丙烯酸甲酯单元和 α -甲基苯乙烯单元的甲基丙烯酸类共聚物中进一步导入结构单元(R),可以得到耐热性和透明性高、取向双折射具有正值且光弹性系数具有负值、能够将成形体的双折射性抑制得较低、与其它树脂的相容性优良的甲基丙烯酸类共聚物。取向双折射和光弹性系数各自的数值的大小可以通过改变甲基丙烯酸甲酯单元、 α -甲基苯乙烯单元、结构单元(R)的比率来调节。

[0044] 内酯环单元是在环结构中含有 $>\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ -基的结构单元。在环结构中含有 $>\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ -基的结构单元中,环构成原子的数量优选为4~8个、更优选为5~6个、最优选为6个(六元环)。作为在环结构中含有 $>\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ -基的结构单元,可以列举 β -丙内酯二基结构单元、 γ -丁内酯二基结构单元、 δ -戊内酯二基结构单元等内酯二基结构单元。在环结构中含有 $>\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ -基的结构单元例如可以通过将具有羟基和酯基的聚合物利用羟基和酯基进行分子内环化而得到。需要说明的是,式中的“>C”是指碳原子C上具有两个结合键。

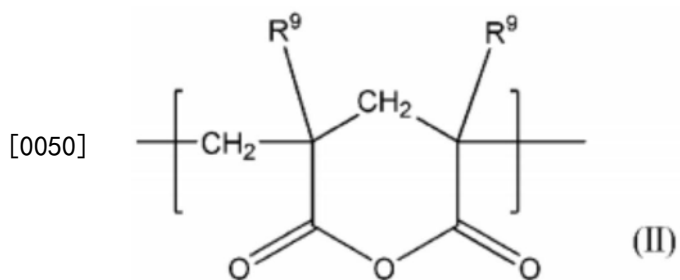
[0045] 例如,作为 δ -戊内酯二基结构单元,可以列举式(I)所表示的结构单元。



[0047] 式(I)中, R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或碳原子数1~20的有机基团,优选为氢原子或碳原子数1~10的有机基团,更优选为氢原子或碳原子数1~5的有机基团。在此,有机基团只要碳原子数为1~20就没有特别限定,可以列举例如直链或支链状的烷基、直链或支链状的芳基、 $-\text{OCOCH}_3$ 基、 $-\text{CN}$ 基等。有机基团可以含有氧原子等杂原子。 R^6 和 R^7 优选为甲基, R^8 优选为氢原子。

[0048] 内酯环单元可以通过日本特开2000-230016号公报、日本特开2001-151814号公报、日本特开2002-120326号公报、日本特开2002-254544号公报、日本特开2005-146084号公报等中记载的方法、例如通过来自于丙烯酸2-(羟基烷基)酯的结构单元与来自于(甲基)丙烯酸甲酯的结构单元的分子内环化等而含有在甲基丙烯酸类共聚物中。日本特开2000-230016号公报、日本特开2001-151814号公报、日本特开2002-120326号公报、日本特开2002-254544号公报、日本特开2005-146084号公报其整体作为参考援引到本说明书中。

[0049] 戊二酸酐单元是具有2,6-二氧化二氢吡喃二基结构的单元。作为具有2,6-二氧化二氢吡喃二基结构的单元,可以列举式(II)所表示的结构单元。

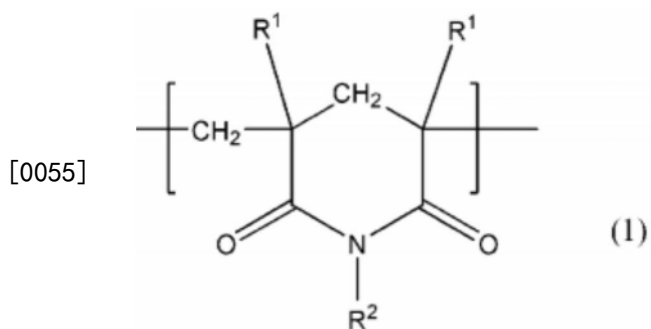


[0051] 式(II)中, R^9 各自独立地为氢原子或碳原子数1~5的烷基,优选为甲基。

[0052] 具有2,6-二氧化二氢吡喃二基结构的单元可以通过日本特开2007-197703号公报、日本特开2010-96919号公报等中记载的方法、例如通过相邻的两个来自于(甲基)丙烯酸的结构单元的分子内环化、来自于(甲基)丙烯酸的结构单元与来自于(甲基)丙烯酸甲酯的结构单元的分子内环化等而含有在甲基丙烯酸类共聚物中。日本特开2007-197703号公报、日本特开2010-96919号公报其整体作为参考援引到本说明书中。

[0053] N-取代或未取代戊二酰亚胺单元是具有N-取代或未取代2,6-二氧化哌啶二基结构的单元。

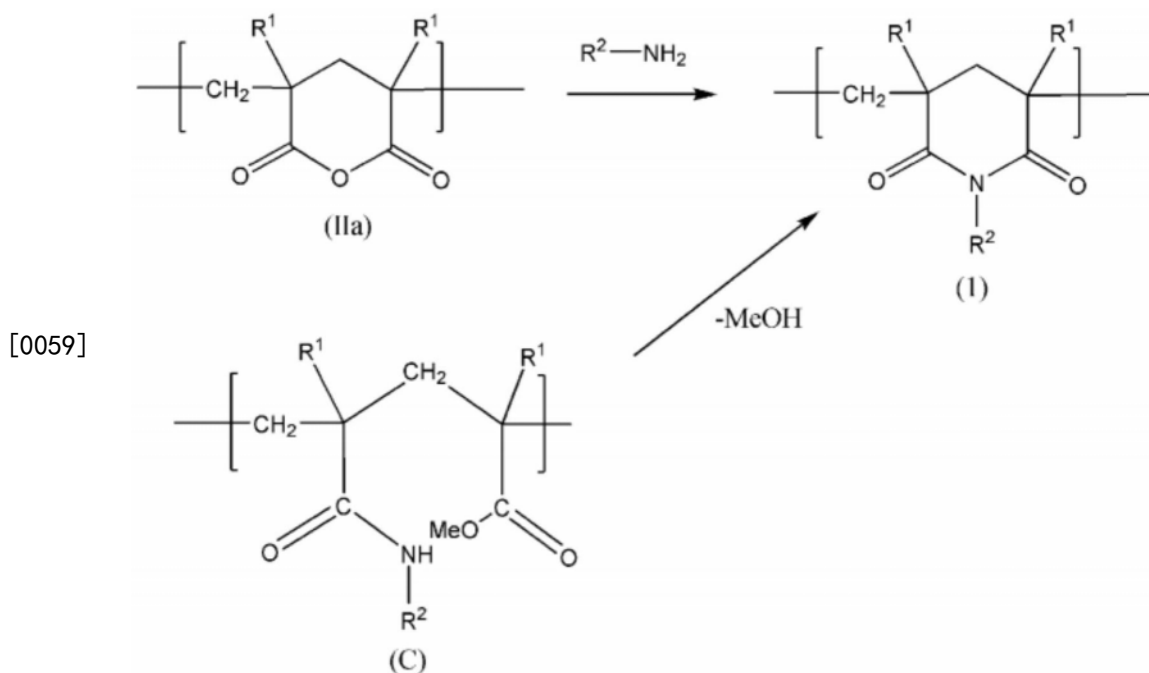
[0054] 作为具有N-取代或未取代2,6-二氧化哌啶二基结构的单元,可以列举式(1)所表示的结构单元。



[0056] 式(1)中, R^1 各自独立地为氢原子或甲基,优选为甲基。 R^2 为氢原子、碳原子数1~18的烷基、碳原子数3~12的环烷基或含有芳香环的碳原子数6~15的有机基团,优选为氢原子、甲基、正丁基、环己基或苄基,更优选为甲基、正丁基或环己基。

[0057] 式(1)所表示的结构单元例如可以如方案(i)所示通过对应的酸酐(IIa)与以 NH_2R^2 表示的酰亚胺化剂的反应而生成,也可以通过具有式(C)的部分结构的共聚物的分子内环化反应而生成。为了通过分子内环化反应将式(A)所表示的结构单元变换为式(1)所表示的结构单元,优选进行加热。

[0058] 方案(i)



[0060] (式中, R^1 、 R^2 如上述定义所述。)

[0061] N-取代或未取代戊二酰亚胺单元可以通过W02005/10838A1、日本特开2010-254742号公报、日本特开2008-273140号公报、日本特开2008-274187号公报等中记载的方法、具体而言通过使相邻的两个来自于甲基丙烯酸甲酯的结构单元或戊二酸酐单元与氨、甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺、正己胺等含脂肪族烃基的胺、苯胺、甲苯胺、三氯苯胺等含芳香族烃基的胺、环己胺等含脂环式烃基的胺、脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲、1,3-二丙基脲等酰亚胺化剂反应而得到。其中,优选甲胺。可以使相邻的两个来自于甲基丙烯酸甲酯的结构单元或戊二酸酐单元与酰亚胺化剂反应后,与碳酸二甲酯等碳酸二烷基酯反应,使甲基丙烯酸等羧酸变为甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸烷基酯。羧酸可以在通过甲基丙烯酸酯或式(II)所表示的戊二酸酐单元的水解、或者式(II)所表示的戊二酸酐单元与酰亚胺化剂的反应而生成羧酸和酰胺的情况下等生成。碳酸二甲酯的反应可以在三乙胺等叔胺的存在下进行。W02005/10838A1、日本特开2010-254742号公报、日本特开2008-273140号公报、日本特开2008-274187号公报其整体作为参考援引到本说明书中。

[0062] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物中,结构单元(R)的比例相对于全部结构单元优选为6~30质量%、更优选为7.5~25质量%、进一步优选为8~25质量%。通过改变结构单元(R)与甲基丙烯酸甲酯的比率,能够改变甲基丙烯酸类共聚物的取向双折射。另外,结构单元(R)的含量越多,则甲基丙烯酸类共聚物的耐热性越高,但具有柔软性降低、与其它共聚物的相容性和成形加工性降低的倾向。结构单元(R)的比例相对于全部结构单元为上述范围内时,可以得到耐热性和透明性高、取向双折射具有正值且光弹性系数具有负值、能够降低成形体的双折射性、与其它树脂的相容性优良的甲基丙烯酸类共聚物,因此优选。

[0063] 在本发明的一个优选实施方式中,本发明的甲基丙烯酸类共聚物可以含有相对于全部结构单元分别优选为0~2质量%、更优选为0~1.5质量%、进一步优选为0~1.0质量%、最优选为0~0.5质量%的上述式(A)所表示的甲基丙烯酸酰胺单元、上述式(B)所表示的丙烯酸2-(羟基烷基)酯单元。式(A)和/或(B)的结构单元超过上述范围时,所得到的甲基丙烯酸类共聚物的饱和吸水率变高,或者成形时形成交联体,由此成为异物缺陷,外观品

质降低。

[0064] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物还可以含有除甲基丙烯酸甲酯单元、 α -甲基苯乙烯单元和(R)以外的结构单元(O)。作为结构单元(O),可以列举来自于(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸、苯乙烯等在一分子中仅具有一个聚合性碳-碳双键的乙烯基类单体的单元、式(A)所表示的结构单元、式(B)所表示的结构单元。本发明的甲基丙烯酸类共聚物中,结构单元(O)的比例相对于全部结构单元优选为10质量%以下。需要说明的是,甲基丙烯酸甲酯单元、 α -甲基苯乙烯单元、结构单元(R)和结构单元(O)的比例可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 等进行测定。

[0065] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物的重均分子量(M_w)优选为40000~200000、更优选为50000~180000、进一步优选为55000~160000。 M_w 为40000以上时,本发明的成形体的强度和韧性等提高。 M_w 为200000以下时,本发明的甲基丙烯酸类共聚物的流动性提高,成形加工性提高。

[0066] 重均分子量(M_w)是将利用凝胶渗透色谱测定的色谱图换算为标准聚苯乙烯的分子量而算出的值。

[0067] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物的酸值优选为0.01~0.30mmol/g、更优选为0.05~0.28mmol/g。酸值是与甲基丙烯酸类共聚物中的羧酸单元、羧酸酐单元的含量成比例的值。酸值例如可以通过日本特开2005-23272号公报中记载的方法算出。酸值处于上述范围内时,耐热性、机械物性、成形加工性的平衡优良。

[0068] 关于本发明的甲基丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度,作为下限,优选为120℃、更优选为121℃、进一步优选为122℃,作为上限,没有特别限制,优选为160℃。甲基丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度越高,则包含甲基丙烯酸类共聚物的成形体越不易发生因热引起的变形或收缩,即耐热性越高。

[0069] 在本说明书中,“玻璃化转变温度(T_g)”依据JIS K7121进行测定。具体而言,一次性升温到230℃,接着冷却到室温,然后以10℃/分钟从室温升温到230℃,在这样的条件下测定DSC曲线。将由第二次升温时测定的DSC曲线求出的中间点作为“玻璃化转变温度(T_g)”求出。

[0070] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物优选通过后述的方法测定的光弹性系数的符号为负、同时通过后述的方法测定的取向双折射的符号为正。在成形体中包含这样的甲基丙烯酸类共聚物时,容易提供双折射性小的成形体。

[0071] 关于上述取向双折射,作为下限,优选为 0.1×10^{-4} 、更优选为 0.5×10^{-4} 、进一步优选为 1.0×10^{-4} ,作为上限,没有特别限定,优选为 2.0×10^{-3} 。

[0072] 关于上述光弹性系数,作为上限,优选为 $-0.1 \times 10^{-12}/\text{Pa}$ 、更优选为 $-0.2 \times 10^{-12}/\text{Pa}$ 、进一步优选为 $-0.5 \times 10^{-12}/\text{Pa}$,作为下限,没有特别限定,优选为 $-2.0 \times 10^{-11}/\text{Pa}$ 。

[0073] 本发明人将取向双折射的降低和应力双折射的降低作为不同的问题掌握。本发明的甲基丙烯酸类共聚物在与双方的双折射的符号不同的其它树脂进行合金化时,有助于将作为树脂组合物的取向双折射、光弹性系数(或应力双折射)抑制为零或抑制得较低。

[0074] 关于光弹性系数,在夹头间距离为45mm、温度为23℃的条件下,对于由甲基丙烯酸类共聚物构成的宽度15mm×长度60mm×厚度1.0mm的加压成形片,从0N起每次增加10N来赋予张力直至100N为止,在每次张力增加时,在温度23℃、Na的D线波长的条件下对片的中央

部分测定双折射,将测定的应力与双折射的关系通过最小二乘法近似为一次函数,将此时算出的斜率作为光弹性系数。需要说明的是,应力是用张力除以片截面积而得到的值。片截面积以片宽度15mm与片的中央部分的测定点的厚度之积的形式算出。双折射定义为具有与拉伸方向平行的偏振面的光的折射率 n_p 与具有与拉伸方向垂直的偏振面的光的折射率 n_o 之差($\Delta n=n_p-n_o$)。

[0075] 取向双折射是如下测定的双折射:对于将由甲基丙烯酸类共聚物构成的宽度20mm×长度40mm×厚度1.0mm的加压成形片在比玻璃化转变温度高10°C的温度下以3mm/分钟的速度沿单向拉伸100%而得到的拉伸膜的中央部分,在温度23°C、Na的D线波长的条件下不施加张力地进行测量而得到。本发明的甲基丙烯酸类共聚物由于取向双折射为正、且光弹性系数为负,能够调节取向双折射和光弹性系数的大小,因此,通过与取向双折射或光弹性系数的符号不同的其它树脂、例如苯乙烯-丙烯腈共聚物(取向双折射:负、光弹性系数:正)、聚甲基丙烯酸甲酯(取向双折射:负、光弹性系数:负)、聚甲基丙烯酸苄酯(取向双折射:正、光弹性系数:正)等以任意的比例混合,能够减小所得到的成形品的取向双折射和光弹性双折射。

[0076] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物可以通过包括使甲基丙烯酸甲酯和 α -甲基苯乙烯的共聚物(以下有时称为前体聚合物)进行环结构形成反应的工序的方法得到。

[0077] 即,本发明的甲基丙烯酸类共聚物可以通过包括如下工序的制造方法得到:将包含含有70~93质量%的甲基丙烯酸甲酯、30~7质量%的 α -甲基苯乙烯和0~10质量%的可共聚的单体的单体混合物、自由基聚合引发剂以及根据需要的链转移剂的反应原料连续地供给至槽型反应器中的工序;在槽型反应器内将上述单体混合物进行本体聚合直至聚合转化率为30~60质量%而得到反应产物的工序;除去反应产物中的单体混合物的工序;以及使得到的前体聚合物进行环结构形成反应的工序。

[0078] 前体聚合物是由包含单体混合物、自由基聚合引发剂和根据需要的链转移剂的反应原料聚合而成的物质,关于单体混合物,在单体混合物中含有70~93质量%、优选为75~90质量%的甲基丙烯酸甲酯。另外,含有30~7质量%、优选为25~10质量%的 α -甲基苯乙烯。

[0079] 关于可共聚的单体,含有0~10质量%、优选为0~5质量%。

[0080] 单体混合物可以含有除甲基丙烯酸甲酯和 α -甲基苯乙烯以外的单体。作为该单体,可以列举:甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸苯酯等甲基丙烯酸芳基酯;甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸降冰片酯等甲基丙烯酸环烷基酯;丙烯酸苯酯等丙烯酸芳基酯;丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯等丙烯酸环烷基酯;苯乙烯等芳香族乙烯基单体;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;丙烯腈;甲基丙烯腈;等在一分子中仅具有一个聚合性烯基的乙烯基单体。单体混合物中的该甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯以外的单体的含有率优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。

[0081] 单体混合物可以含有除甲基丙烯酸甲酯和 α -甲基苯乙烯以外的单体。作为该单体,可以列举:甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸苯酯等甲基丙烯酸芳基酯;甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸降冰片酯等甲基丙烯酸环烷基酯;丙烯酸苯酯等丙烯酸芳基酯;丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯等丙烯酸环烷基酯;苯乙烯等芳香族乙烯基单体;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;丙烯腈;甲基丙烯腈;等在

一分子中仅具有一个聚合性烯基的乙烯基单体。单体混合物中的该甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯以外的单体的含有率优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。

[0082] 单体混合物的 b^* 优选为-1~2、更优选为-0.5~1.5。 b^* 处于该范围时,在将得到的甲基丙烯酸类共聚物进行成形的情况下,在以高生产效率得到几乎没有着色的成形品方面是有利的。需要说明的是, b^* 是依据国际照明委员会(CIE)标准(1976年)或JIS Z-8722测定的值。

[0083] 通过除去反应产物中的单体混合物的工序而从反应产物中除去的单体混合物可以回收并再次用于本发明。回收的单体混合物的 b^* 因回收时等施加的热而变高的情况下,优选通过适当的方法进行纯化而使 b^* 为上述范围。

[0084] 本发明中使用的聚合引发剂只要是产生反应性自由基的物质就没有特别限定。可以列举例如:过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯,优选过氧化2-乙基己酸叔己酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯等。

[0085] 本发明中使用的聚合引发剂在后述的槽型反应器内的聚合温度下的未裂解的平均引发剂浓度(I)优选为 $5.1 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ (mol/L)的范围。

[0086] 聚合引发剂的使用量根据聚合温度以达到上述引发剂浓度(I)的方式添加到单体混合物中。

[0087] 作为本发明中使用的链转移剂,可以列举:正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、乙二醇双硫代丙酸酯、丁二醇双硫代乙醇酸酯、丁二醇双硫代丙酸酯、己二醇双硫代乙醇酸酯、己二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三-(β -硫代丙酸酯)、季戊四醇四硫代丙酸酯等烷基硫醇类;萘品油烯等。

[0088] 其中,优选正辛基硫醇、正十二烷基硫醇等单官能烷基硫醇。这些链转移剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。链转移剂的使用量相对于单体混合物100质量份优选为0~1质量份、更优选为0.01~0.8质量份、进一步优选为0.02~0.6质量份。

[0089] 在单体聚合中原则上不使用溶剂,但在需要调整反应液的粘度等的情况下,可以在单体混合物中含有溶剂。作为溶剂,优选苯、甲苯、乙苯等芳香族烃。这些溶剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。该溶剂的使用量相对于单体混合物100质量份优选为30质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0090] 本发明中使用的反应原料的溶解氧量优选为10ppm以下、更优选为5ppm以下、进一步优选为4ppm以下、最优选为3ppm以下。如果设定为这样范围的溶解氧量,则聚合反应顺利地进行,容易得到没有银纹、着色的成形品。

[0091] 槽型反应器内的温度、即处于反应槽内的液体的温度优选为110~140℃、更优选为114~135℃。温度比该范围高时,难以生成含有 α -甲基苯乙烯的高分子量体,导致耐热性的降低。

[0092] 在本发明的甲基丙烯酸类共聚物的制造方法中,槽型反应器内的反应液中的水分优选为1000ppm以下、更优选为700ppm以下、进一步优选为280ppm以下。通过使该水分为

1000ppm以下,能够抑制在聚合反应中生成几 μm ~几十 μm 的树脂异物,将得到的甲基丙烯酸类共聚物通过熔融成形制成膜或片时,能够大幅降低以该树脂异物为核的外径几十 μm 的缺陷的产生。

[0093] 在槽型反应器中,优选将本体聚合进行至聚合转化率达到30~65质量%、优选达到35~60质量%为止。

[0094] 另外,槽型反应器中的反应原料的平均滞留时间(θ)优选为1.5~5小时、更优选为2~4.5小时、进一步优选为2.5~4小时。平均滞留时间过短时,聚合引发剂的需要量增加。另外,存在由于聚合引发剂的增量而难以控制聚合反应、并且难以控制分子量的倾向。另一方面,平均滞留时间过长时,反应达到稳定状态为止需要时间,具有生产率降低的倾向。平均滞留时间可以根据槽型反应器的容量和反应原料的供给量进行调整。

[0095] 本体聚合优选在氮气等不活泼气体气氛中进行。

[0096] 本发明的制造方法具有除去反应产物中的单体混合物的工序。在此,反应产物不限于通过槽型反应器中的本体聚合得到的反应产物,也可以是根据需要通过槽型反应器后连接的其它反应器得到的反应产物、即将通过槽型反应器中的本体聚合得到的反应产物中的未反应的单体混合物通过其它反应器进一步进行聚合而提高了聚合转化率的反应产物。另外,在本工序中,根据需要也同时除去溶剂。除去方法没有特别限制,优选加热脱挥法。作为加热脱挥法,可以列举平衡闪蒸法、绝热闪蒸法,优选绝热闪蒸法。实施绝热闪蒸法的温度优选为200~280 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为220~280 $^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为220~270 $^{\circ}\text{C}$ 。实施绝热闪蒸法的温度低于200 $^{\circ}\text{C}$ 时,脱挥需要时间,脱挥变得不充分,有时在成形品中引起银纹等外观不良。另一方面,实施绝热闪蒸法的温度超过280 $^{\circ}\text{C}$ 时,具有甲基丙烯酸类共聚物因氧化、烧焦、分解等而发生着色、解聚反应的倾向。也可以以多段进行绝热闪蒸法。这种情况下,可以利用闪蒸的单体混合物的蒸气对流经传热管的反应产物进行加热,将被加热的反应产物供给到低压的闪蒸罐内进行闪蒸。反应产物可以利用泵等进行加压。除去单体混合物后,为了使作为成形材料的处理变得容易,甲基丙烯酸类共聚物可以按照公知的方法制成粒料、粉粒。本发明中得到的甲基丙烯酸类共聚物中的单体混合物的含量优选为1质量%以下、更优选为0.5质量%以下。

[0097] 关于前体聚合物的玻璃化转变温度,作为下限,优选为114 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选为115 $^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为117 $^{\circ}\text{C}$,作为上限,优选为150 $^{\circ}\text{C}$ 。玻璃化转变温度可以通过调节分子量、 α -甲基苯乙烯共聚量等来改变。前体聚合物的玻璃化转变温度越高,则耐热性越高。对于使用玻璃化转变温度高的前体聚合物得到的甲基丙烯酸类共聚物而言,即使结构单元(R)的量少也具有高耐热性,因此难以引起饱和吸水率的劣化等。

[0098] 前体聚合物只要来自于甲基丙烯酸甲酯的结构单元的总含量为70~93质量%、来自于 α -甲基苯乙烯的结构单元的总含量为30~7质量%就没有特别限制。从聚合性、透明性等观点出发,前体聚合物的来自于甲基丙烯酸甲酯的结构单元的总含量优选为73质量%以上且93质量%以下、更优选为75质量%以上且92质量%以下、最优选为80质量%以上且92质量%以下。

[0099] 从耐热性、聚合性、吸水率等观点出发,前体聚合物的来自于 α -甲基苯乙烯的结构单元的总含量优选为7质量%以上且27质量%以下、更优选为8质量%以上且25质量%以下。来自于 α -甲基苯乙烯的结构单元少于该范围时,不能得到充分的耐热性,多于该范围

时,聚合性显著降低。

[0100] 对于前体聚合物而言,在由凝胶渗透色谱得到的色谱图中,聚苯乙烯换算的重均分子量 M_w 优选为300000以上且200000以下、更优选为400000以上且180000以下、进一步优选为500000以上且1600000以下。重均分子量 M_w 小于该范围时,得到的成型体变脆,高于该范围时,生产率变差。 M_w 可以通过调整制造前体聚合物时使用的聚合引发剂或链转移剂(任意成分)的种类、量、添加时期等来控制。

[0101] 环结构形成反应例如可以使用挤出机进行。作为挤出机,可以列举例如:单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等。从混合性能的观点出发,优选双螺杆挤出机。双螺杆挤出机中包含非啮合型同向旋转式、啮合型同向旋转式、非啮合型异向旋转式、啮合型异向旋转式。啮合型同向旋转式能够进行高速旋转,能够高效地促进混合,因此优选。这些挤出机可以单独使用,也可以串联地连接使用。

[0102] 在使用挤出机的环结构形成反应中,例如,可以从挤出机的原料投入部投入作为原料的前体聚合物,使该前体聚合物熔融,在料筒内充满后,使用添加泵将酰亚胺化剂(任意成分)等注入到挤出机中,由此在挤出机中进行环结构形成反应。使用酰亚胺化剂时,结构单元(R)生成N-取代或未取代戊二酰亚胺单元,根据需要也可以生成内酯环单元和/或戊二酸酐单元。在不使用酰亚胺化剂的情况下,结构单元(R)生成内酯环单元和/或戊二酸酐单元。优选的酰亚胺化剂以 R^2-NH_2 (R^2 如上述定义)表示。相对于甲基丙烯酸类共聚物100质量份,酰亚胺化剂使用1.6~12质量份。酰亚胺化剂为上述范围内的使用量时,能够抑制甲基丙烯酸酰胺单元的伴生。

[0103] 挤出机中的反应区的树脂温度优选设定为180~280℃的范围、更优选设定为200~280℃的范围。反应区的树脂温度低于180℃时,具有由于环结构形成反应的反应效率的降低、甲基丙烯酸酰胺单元的伴生等而使得甲基丙烯酸类共聚物的耐热性降低的倾向。反应区的树脂温度超过280℃时,具有树脂的分解变得显著、由所得到的甲基丙烯酸类共聚物构成的成型体和膜的拉伸断裂强度等机械强度降低的倾向。需要说明的是,挤出机中的反应区是指在挤出机的料筒中从酰亚胺化剂等的注入位置到树脂吐出口(模头部)之间的区域。

[0104] 通过延长挤出机的反应区内的反应时间,能够使环结构形成反应进一步进行。挤出机的反应区内的反应时间优选长于10秒、进一步更优选长于30秒。10秒以下的反应时间的情况下,环结构形成反应有可能几乎不进行。

[0105] 挤出机中的树脂压力优选设定为大气压~50MPa的范围内,进一步更优选设定为1~30MPa的范围内。超过50MPa时,超过了通常的挤出机的机械耐压的极限,需要特殊装置,在成本上不优选。

[0106] 优选使用能够减压至大气压以下的具有通气孔的挤出机。根据这样的构成,能够除去未反应物、或甲醇等副产物、单体类,具有包含本发明的甲基丙烯酸类共聚物的成型体的断裂强度提高的倾向。

[0107] 在环结构形成反应中,也可以优选使用例如住友重机械工业株式会社制造的パイボラック之类的卧式双螺杆反应装置或スーパーブレンド之类的立式双螺杆搅拌槽等应对高粘度的反应装置代替挤出机。

[0108] 在环结构形成反应时,有时在甲基丙烯酸类共聚物中伴生羧基。该羧基可以根据

需要通过酯化剂或催化剂等而变换为酯基。由此,能够减少制造光学膜时的树脂的发泡。该酯基根据所使用的酯化剂或催化剂而不同,但从熔融成形时的树脂熔融粘度的降低和酯化的反应性、酯化后的树脂的耐热性的观点出发,优选含有甲基丙烯酸甲酯单元,更优选同时含有甲基丙烯酸甲酯单元和甲基丙烯酸乙酯单元。

[0109] 作为酯化剂,从成本、反应性等观点出发,优选碳酸二甲酯。

[0110] 酯化剂的添加量例如可以以使甲基丙烯酸类共聚物的酸值达到期望值的方式进行设定。

[0111] 除了上述酯化剂以外,还可以组合使用催化剂。催化剂的种类没有特别限定,可以列举例如:三甲胺、三乙胺、单甲基二乙基胺、二甲基单乙基胺等胺类化合物。其中,从成本、反应性等观点出发,优选三乙胺。

[0112] 在不损害本发明的目的的范围内可以含有通常在树脂组合物中使用的添加剂。作为添加剂,可以列举:填料、抗氧化剂、抗热劣化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、高分子加工助剂、抗静电剂、阻燃剂、着色剂、染料、颜料、光扩散剂、有机色素、消光剂、耐冲击性改质剂、荧光体等。填料以外的该添加剂的合计量优选为7质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为4质量%以下。

[0113] 抗氧化剂在氧存在下以其单独对防止树脂的氧化劣化有效果。可以列举例如:磷类抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂、硫醚类抗氧化剂等。这些抗氧化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0114] 抗热劣化剂通过捕捉实质上在无氧的状态下暴露于高热时产生的聚合物自由基,能够防止树脂的热劣化。

[0115] 作为该抗热劣化剂,可以列举丙烯酸2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-羟基苄基)-4-甲基苯酯(住友化学公司制造;商品名スミライザーGM)、丙烯酸2,4-二叔戊基-6-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基- α -甲基苄基)苯酯(住友化学公司制造;商品名スミライザーGS)等。

[0116] 紫外线吸收剂是具有吸收紫外线的能力的化合物。紫外线吸收剂是主要具有将光能转换为热能的功能的化合物。

[0117] 作为紫外线吸收剂,可以列举:二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、苯甲酸酯类、水杨酸酯类、氰基丙烯酸酯类、草酰苯胺类、丙二酸酯类、甲脒类等。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,优选苯并三唑类、三嗪类、或波长380~450nm下的摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 为 $1200\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下的紫外线吸收剂。

[0118] 苯并三唑类抑制由紫外线引起的着色等光学特性降低的效果高,因此优选作为在将本发明的成形体应用于光学用途时所使用的紫外线吸收剂。作为苯并三唑类,优选2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(BASF公司制造;商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(BASF公司制造;商品名TINUVIN234)、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚](ADEKA公司制造;商品名LA-31)、2-(5-辛硫基-2H-苯并三唑-2-基)-6-叔丁基-4-甲基苯酚等。

[0119] 另外,波长380~450nm下的摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 为 $1200\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下的紫外线吸收剂能够抑制所得到的成形体的黄色调。作为这样的紫外线吸收剂,可以列举2-乙基-2'-乙氧基-草酰苯胺(科莱恩日本公司制造;商品名サンデュボアVSU)等。这些紫

外线吸收剂中,从抑制由紫外线引起的树脂劣化的观点出发,优选使用苯并三唑类。

[0120] 另外,在想要高效地吸收波长380nm以下的短波长的情况下,优选使用三嗪类紫外线吸收剂。作为这样的紫外线吸收剂,可以列举:2,4,6-三(2-羟基-4-己基氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(ADEKA公司制造;商品名LA-F70)、作为其类似物的羟基苯基三嗪类紫外线吸收剂(BASF公司制造;商品名TINUVIN477、TINUVIN460、TINUVIN479)、2,4-二苯基-6-(2-羟基-4-己基氧基苯基)-1,3,5-三嗪等。

[0121] 此外,在想要特别有效地吸收380~400nm的波长的光的情况下,优选使用W02011/089794A1、W02012/124395A1、日本特开2012-012476号公报、日本特开2013-023461号公报、日本特开2013-112790号公报、日本特开2013-194037号公报、日本特开2014-62228号公报、日本特开2014-88542号公报、日本特开2014-88543号公报等中公开的具有杂环结构的配体的金属络合物作为紫外线吸收剂。W02011/089794A1、W02012/124395A1、日本特开2012-012476号公报、日本特开2013-023461号公报、日本特开2013-112790号公报、日本特开2013-194037号公报、日本特开2014-62228号公报、日本特开2014-88542号公报、日本特开2014-88543号公报其整体作为参考援引到本说明书中。

[0122] 作为该杂环结构的配体,可以列举:2,2'-亚氨基双苯并噻唑、2-(2-苯并噻唑基氨基)苯并噻唑、2-(2-苯并噻唑基氨基)苯并咪唑、(2-苯并噻唑基)(2-苯并咪唑基)甲烷、双(2-苯并噻唑基)甲烷、双(2-苯并噻唑基)甲烷、双[2-(N-取代)苯并咪唑基]甲烷等和它们的衍生物。作为这样的金属络合物的中心金属,优选使用铜、镍、钴、锌。另外,为了使用这些金属络合物作为紫外线吸收剂,优选使金属络合物分散在低分子化合物或聚合物等介质中。该金属络合物的添加量相对于本发明的成形体100质量份优选为0.01~5质量份、更优选为0.1~2质量份。上述金属络合物在380~400nm的波长下的摩尔吸光系数大,因此,用于得到充分的紫外线吸收效果而添加的量少也没有问题。添加量少时,能够抑制因渗出等引起的成形体外观的劣化。另外,上述金属络合物的耐热性高,因此成形加工时的劣化、分解少。此外,上述金属络合物的耐光性高,因此能够长期保持紫外线吸收性能。

[0123] 需要说明的是,紫外线吸收剂的摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 如下测定。在环己烷1L中添加紫外线吸收剂10.00mg,使其溶解以使通过基于目视的观察没有未溶解物。将该溶液注入到1cm×1cm×3cm的石英玻璃池中,使用分光光度计(日立制作所公司制造;商品名U-3410),测定波长380~450nm下的吸光度。由紫外线吸收剂的分子量(M_{UV})和测定的吸光度的最大值($A_{\max}$)通过下式计算,算出摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 。

[0124]
$$\epsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times M_{UV}$$

[0125] 光稳定剂是主要具有捕捉由光所致的氧化而生成的自由基的功能的化合物。作为优选的光稳定剂,可以列举具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物等受阻胺类。

[0126] 作为润滑剂,可以列举例如:硬脂酸、山嵛酸、硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、羟基硬脂酸甘油三酯、石蜡、酮蜡、辛醇、氢化油等。

[0127] 作为脱模剂,可以列举:鲸蜡醇、硬脂醇等高级醇类;硬脂酸甘油单酯、硬脂酸甘油二酯等甘油高级脂肪酸酯等。在本发明中,优选组合使用高级醇类和甘油脂肪酸单酯作为脱模剂。在组合使用高级醇类和甘油脂肪酸单酯的情况下,其比例没有特别限制,高级醇类的使用量:甘油脂肪酸单酯的使用量以质量比计优选为2.5:1~3.5:1、更优选为2.8:1~3.2:1。

[0128] 作为高分子加工助剂,通常使用能够通过乳液聚合法制造的具有 $0.05 \sim 0.5\mu\text{m}$ 的粒径的聚合物粒子(非交联橡胶粒子)。该聚合物粒子可以是由单一组成比和单一特性粘度的聚合物构成的单层粒子,另外可以是由组成比或特性粘度不同的两种以上聚合物构成的多层粒子。

[0129] 作为抗静电剂,可以列举:庚基磺酸钠、辛基磺酸钠、壬基磺酸钠、癸基磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十六烷基磺酸钠、十八烷基磺酸钠、二庚基磺酸钠、庚基磺酸钾、辛基磺酸钾、壬基磺酸钾、癸基磺酸钾、十二烷基磺酸钾、十六烷基磺酸钾、十八烷基磺酸钾、二庚基磺酸钾、庚基磺酸锂、辛基磺酸锂、壬基磺酸锂、癸基磺酸锂、十二烷基磺酸锂、十六烷基磺酸锂、十八烷基磺酸锂、二庚基磺酸锂等烷基磺酸盐等。

[0130] 作为阻燃剂,可以列举:氢氧化镁、氢氧化铝、水合硅酸铝、水合硅酸镁、水滑石等具有羟基或结晶水的金属水合物、多磷酸胺、磷酸酯等磷酸化合物、硅化合物等,优选磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三环己酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二丁酯、磷酸乙基二丙酯、磷酸羟基苯基二苯酯等磷酸酯类阻燃剂。

[0131] 作为染料/颜料,可以列举对位红、火红、吡唑啉酮红、硫靛红、花红等红色有机颜料;酞菁蓝、阴丹士林蓝等蓝色有机颜料;酞菁绿、萘酚绿等绿色有机颜料,可以使用它们中的一种或两种以上。

[0132] 作为有机色素,优选使用具有将紫外线转换为可见光的功能的化合物。

[0133] 作为光扩散剂、消光剂,可以列举:玻璃微粒、聚硅氧烷类交联微粒、交联聚合物微粒、滑石、碳酸钙、硫酸钡等。

[0134] 作为荧光体,可以列举荧光颜料、荧光染料、荧光白色染料、荧光增白剂、荧光漂白剂等。

[0135] 本发明的甲基丙烯酸类共聚物组合物不受其制造方法的特别限定,例如可以通过将本发明的甲基丙烯酸类共聚物、紫外线吸收剂等添加剂以及根据需要选择的取向双折射或光弹性系数的符号不同的其它聚合物进行熔融混炼来制造。熔融混炼例如可以使用捏合机、挤出机、混合辊、班伯里混炼机等熔融混炼装置来进行。混炼时的温度可以根据甲基丙烯酸类共聚物和其它聚合物的软化温度来适当设定,例如可以设定为 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。另外,混炼时的剪切速度例如可以设定为 $10 \sim 5000\text{sec}^{-1}$ 。

[0136] 为了提高保存、搬运或成形时的便利性,本发明的甲基丙烯酸类共聚物组合物可以制成粒料等形态。

[0137] 本发明的成形体包含本发明的甲基丙烯酸类共聚物或甲基丙烯酸类共聚物组合物。本发明的成形体的制造方法没有特别限定。可以列举例如:T模法(层压法、共挤出法等)、吹胀法(共挤出法等)、压缩成形法、吹塑成形法、压延成形法、真空成形法、注射成形法(内插法、双色法、压制法、退芯法、夹心法等)等熔融成形法以及溶液流延法等。其中,从生产率的高低、成本等观点出发,优选T模法、吹胀法、注射成形法或溶液流延法。成形体的种类没有限制,可以列举膜(厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $250\mu\text{m}$ 以下的平面状成形体)、片(比 $250\mu\text{m}$ 厚的平面状成形体)作为优选的成形体。

[0138] 对于本发明的成形体而言,成形体的面内相位差(延迟;Re)的绝对值的平均值以每1mm厚度的值计优选为 10.0nm 以下、更优选为 6.0nm 以下、进一步优选为 5.0nm 以下、进一

步更优选为3.0nm以下。

[0139] 作为本发明的成形体的一个方式的膜可以通过溶液流延法、熔融流延法、挤出成形法、吹胀成形法、吹塑成形法等来制造。其中,从可以得到透明性优良、具有改善的韧性、操作性优良、韧性与表面硬度和刚性的平衡优良的膜的观点出发,优选挤出成形法或溶液流延法。从挤出机吐出的熔融树脂的温度优选设定为160~270℃、更优选设定为220~260℃。

[0140] 挤出成形法中,从得到良好的表面平滑性、良好的镜面光泽、低雾度的膜的观点出发,优选T模法。在该T模法中,将经过挤出机、齿轮泵、聚合物过滤器、混合器而从T型模头吐出的熔融树脂夹入到两根以上的镜面辊或镜面带,成形为膜。可以在夹入到镜面辊或镜面带时形成坡度,也可以不形成。模头具有模唇开度的自动调整功能,气隙优选为100mm以下。

[0141] 镜面辊或镜面带优选为金属制。作为镜面辊,可以使用金属刚体辊、金属弹性体辊等,优选组合使用金属弹性体辊和金属刚体辊。另外,镜面辊或镜面带的表面温度均优选为130℃以下。另外,一对镜面辊或镜面带中的至少一者的表面温度优选为60℃以上。如果设定为这样的表面温度,则能够将从挤出机吐出的熔融树脂以比自然放冷更快的速度进行冷却,容易制造表面平滑性优良且雾度低的膜。一对辊或带之间的线压优选为10N/mm以上、更优选为30N/mm以上。通过挤出成形得到的未拉伸膜的厚度优选为10~300μm。膜的雾度在厚度100μm的情况下优选为0.7%以下、更优选为0.5%以下、进一步优选为0.3%以下。

[0142] 可以对如上所述得到的未拉伸膜实施拉伸处理。通过拉伸处理,机械强度提高,可以得到难以产生裂纹的膜。拉伸方法没有特别限定,可以列举同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法、管拉伸法等。从可以均匀地拉伸、能够得到高强度的膜的观点出发,拉伸时的温度的下限为比甲基丙烯酸类共聚物或甲基丙烯酸类共聚物组合物的玻璃化转变温度高10℃的温度,拉伸时的温度的上限为比甲基丙烯酸类共聚物或甲基丙烯酸类共聚物组合物的玻璃化转变温度高40℃的温度。拉伸通常以100~5000%/分钟进行。拉伸后,通过进行热固定,可以得到热收缩少的膜。拉伸后的膜的厚度优选为10~200μm。

[0143] 可以在作为本发明的成形体的一个方式的膜的表面设置功能层。作为功能层,可以列举:硬涂层、防眩光层、防反射层、防粘连层、扩散层、防眩层、防静电层、防污层、微粒等的易滑性层。

[0144] 另外,为了提高与上述功能层的密合强度、或者提高经由胶粘剂或粘合剂与其它膜层叠时的胶粘强度,优选在本发明的膜的至少单面设置底涂层。

[0145] 通过将含有本发明的甲基丙烯酸类共聚物或甲基丙烯酸类共聚物组合物的层与其它材料(例如,含有其它热塑性共聚物的层)层叠,可以得到层叠体。作为层叠体中所使用的其它材料,可以列举塑料(例如,热塑性树脂)、玻璃等。通过本发明得到的层叠体能够适合用于汽车内装构件表面、移动电话表面、个人计算机表面、自动售货机表面等。

[0146] 作为本发明的成形体的一个方式的膜的透明性、耐热性高,因此适合于光学用途,特别适合于偏振片保护膜、液晶保护板、便携式信息终端的表面材料、便携式信息终端的显示窗保护膜、导光膜、在表面涂布有银纳米丝或碳纳米管的透明导电膜、各种显示器的前面板用途。本发明的膜的透明性、耐热性高,因此,作为光学用途以外的用途,能够用于红外线截止膜、防犯膜、防飞散膜、装饰膜、金属装饰膜、收缩膜、模内标签用膜。

[0147] 在将作为本发明的成形体的一个方式的膜用作偏振片保护膜或相位差膜的情况

下,可以仅层叠于偏振片膜的单面,也可以层叠于双面。与偏振片膜层叠时,可以经由胶粘层或粘合层层叠。作为偏振片膜,可以使用由聚乙烯醇类树脂和碘构成的拉伸膜,其膜厚优选为1~100 μm 。

[0148] 实施例

[0149] 接着,示出实施例对本发明更具体地进行说明。需要说明的是,本发明不受实施例限制。

[0150] 物性等的测定通过以下方法实施。

[0151] (聚合转化率)

[0152] 在岛津制作所公司制造的气相色谱仪GC-14A上连接作为色谱柱的GL Sciences Inc.制造的INERTCAP1 (df=0.4 μm 、0.25mm I.D. $\times$ 60m),在下述条件下进行分析,基于此进行计算。

[0153] 注射温度=250 $^{\circ}\text{C}$

[0154] 检测器温度=250 $^{\circ}\text{C}$

[0155] 温度条件:在60 $^{\circ}\text{C}$ 保持5分钟 $\rightarrow$ 以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温到250 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 在250 $^{\circ}\text{C}$ 保持10分钟

[0156] (分子量分布Mw/Mn)

[0157] 树脂的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)通过GPC法(凝胶渗透色谱法)求出。使测定对象树脂4mg溶解在四氢呋喃5ml中而制备试样溶液。将柱烘箱的温度设定为40 $^{\circ}\text{C}$,在洗脱液流量为0.35ml/分钟的条件,向装置内注入试样溶液20 μl ,测定色谱图。对分子量处于400~5000000的范围内的标准聚苯乙烯10点进行GPC测定,制作出表示保留时间与分子量的关系的校正曲线。基于该校正曲线确定测定对象树脂的Mw、Mw/Mn。

[0158] 装置:东曹公司制造的GPC装置HLC-8320

[0159] 分离柱:将东曹公司制造的TSKguardcolumnSuperHZ-H与TSKgelHZM-M与TSKgelSuperHZ4000串联连结

[0160] 洗脱剂:四氢呋喃

[0161] 洗脱剂流量:0.35ml/分钟

[0162] 柱温:40 $^{\circ}\text{C}$

[0163] 检测方法:差示折射率(RI)

[0164] (共聚物中的各单元组成)

[0165] 通过 ^1H -NMR求出 α -甲基苯乙烯单元或苯乙烯单元的苯基与甲基丙烯酸甲酯单元的甲氧基的质子比,由此算出 α -甲基苯乙烯单元或苯乙烯单元的含量。

[0166] (玻璃化转变温度Tg)

[0167] 对于实施例中得到的甲基丙烯酸类共聚物,依据JIS K7121,使用差示扫描量热测定装置(岛津制作所制造、DSC-50(产品编号)),一次性升温到250 $^{\circ}\text{C}$,接着冷却到室温,然后以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从室温升温到200 $^{\circ}\text{C}$,在这样的条件下测定DSC曲线。将由第二次升温时测定的DSC曲线求出的中间点玻璃化转变温度作为本发明的玻璃化转变温度。

[0168] (酰亚胺化率)

[0169] 使用 ^1H -NMR(Bruker公司制造;商品名ULTRA SHIELD 400PLUS),进行共聚物的 ^1H -NMR测定,将由3.5~3.8ppm附近的来自于甲基丙烯酸甲酯的O-CH₃基的峰的面积A和3.0~3.3ppm附近的来自于戊二酰亚胺的N-CH₃基的峰的面积B通过下式求出的值作为酰亚胺化

率(mol %)。

[0170] (酰亚胺化率(mol %)) = $[B/(A+B)] \times 100$

[0171] 酰亚胺化率(重量%)由酰亚胺化率(mol %)计算求出。

[0172] (光弹性系数)

[0173] 对甲基丙烯酸类共聚物进行加压成形,得到1.0mm的片。从得到的加压成形片的中央部切出15mm×60mm的试验片。将切出的片的长边方向两端以夹头间距离为45mm的方式固定,使用骏河精机制造的X轴燕尾型滑台B05-11BM,从0N起至100N为止每次10N地阶段性地对片赋予张力。张力T通过株式会社依梦达制造的传感器分离式数字测力计ZPS-DPU-50N进行监测。使用王子计测机器制造的KOBRA-WR在Na的D线波长的条件下测定赋予了各张力的状态下的相位差PD。相位差测定后,将片从夹具取下,测定相位差测定部分的厚度d。由测定值算出片的截面积 $S=15\text{mm} \times d$ 、应力 $\sigma (=T/S)$ 和双折射 $\Delta n (=PD/d)$,以横轴为应力 σ 、纵轴为双折射 Δn 进行绘图,将通过最小二乘法求得的直线的斜率作为光弹性系数。

[0174] (取向双折射)

[0175] 对甲基丙烯酸类共聚物进行加压成形,得到1.0mm的片。从得到的加压成形片的中央部切出20mm×40mm的试验片,将试验片设置在带有加热腔的AUTOGRAPH(SHIMADZU公司制造)中。将AUTOGRAPH中的夹具间距离设定为20mm,在玻璃化转变温度+10℃的条件下保持3分钟。然后,以3mm/分钟的速度沿单向拉伸100%(夹具间距离为40mm)。将得到的拉伸膜冷却至23℃,从AUTOGRAPH取下,使用王子计测机器制造的KOBRA-WR在Na的D线波长的条件下测定拉伸膜中央部分的相位差PD。测定相位差测定部分的厚度d。由测定值算出双折射 $\Delta n (=PD/d)$,将其作为取向双折射。

[0176] 制造例1

[0177] 在带有搅拌机的高压釜A中,以表1中记载的比例投入纯化后的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、 α -甲基苯乙烯(α MS)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)和正辛基硫醇(n-OM),使其均匀溶解,得到聚合原料。

[0178] 将聚合原料从高压釜A以1.5kg/小时连续地供给到控制为表1中记载的聚合温度的槽型反应器中,以表1中记载的平均滞留时间通过本体聚合法进行聚合反应,从槽型反应器连续地排出含有甲基丙烯酸类共聚物的液体。聚合转化率为表1中记载的值。接着,将从反应器排出的液体加热至230℃,供给到控制为240℃的双螺杆挤出机中。在该双螺杆挤出机中分离除去以未反应单体作为主要成分的挥发成分,将甲基丙烯酸类共聚物以线料的形式挤出。将该线料用造粒机进行切割,得到甲基丙烯酸类共聚物A-a的粒料。

[0179] 制造例2

[0180] 将原料液的组成和聚合条件如表1所示进行变更,除此以外与制造例1同样地进行,得到甲基丙烯酸类聚合物A-b的粒料。

[0181] 制造例3

[0182] 按照日本特开2003-231785号公报的[实施例]的项中记载的共聚物(A)的制造方法,制造MS树脂(甲基丙烯酸甲酯(MMA)与苯乙烯(St)的共聚物)。改变投入到高压釜内的MMA与St与叔十二烷基硫醇(t-DM)的质量比,得到含有甲基丙烯酸类共聚物A-c的液体。接着,将上述含有甲基丙烯酸类共聚物的液体加热到230℃,供给到控制为240℃的双螺杆挤出机中。在该双螺杆挤出机中分离除去以未反应单体作为主要成分的挥发成分,将甲基丙

烯酸类共聚物以线料的形式挤出。将该线料用造粒机进行切割,得到甲基丙烯酸类共聚物 A-c 的粒料。

[0183] 使用共聚物粒料,测定重均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n 、 α -甲基苯乙烯单元或苯乙烯单元的比例、玻璃化转变温度 T_g 。将其结果示于表1中。需要说明的是,在本制造例中,来自于MMA的单元的量 α -甲基苯乙烯单元或苯乙烯单元以外的单元的量,因此省略在表中的记载。

[0184] [表1]

[0185] 表1

[0186]

		制造例1	制造例2	制造例3
		A-a	A-b	A-c
<原料液>				
MMA	重量%	90	100	90
α MS	重量%	10	0	0
St	重量%	0	0	10
n-OM	phr	0.025	0.290	-
叔十二烷基硫醇	phr	-	-	0.33
AIBN	ppm	400	50	-
聚合温度	°C	120	140	-
平均滞留时间	h	3.0	2.0	-
聚合转化率	%	40	55	51
<得到的聚合物>				
来自于 α -甲基苯乙烯的结构单元的含量	重量%	8.0	0	0
来自于苯乙烯的结构单元的含量	重量%	0	0	10
重均分子量	g/mol	92k	75k	95k
分子量分布(M_w/M_n)	-	2.0	1.9	2.0
玻璃化转变温度[°C]	°C	127	120	116

[0187] <实施例1>

[0188] 将制造例1中所示的共聚物[A-a]以2kg/小时供给到由输送部、熔融混炼部、脱挥部和排出部构成且螺杆转速设定为120rpm和温度设定为250°C的双螺杆挤出机(テクノベル公司制造;商品名KZW20TW-45MG-NH-600)的输送部,在设置有捏合块的熔融混炼部,将单甲胺以0.10kg/小时从双螺杆挤出机的添加剂供给口注入,使前体聚合物[A-a]与单甲胺反应。需要说明的是,在反应区的末端的螺杆上设置有反螺纹。

[0189] 在设定为20Torr(约2.7kPa)的脱挥部,使副产物和过量的单甲胺从在熔融混炼部通过的熔融树脂中挥发出,通过通气口排出。

[0190] 将从设置于双螺杆挤出机的排出部的末端的模头以线料的形式挤出的熔融树脂在水槽中冷却,然后,用造粒机切割,得到粒料状的甲基丙烯酸类共聚物(A-a-1)。

[0191] 将共聚物(A-a-1)以1kg/小时供给到由输送部、熔融混炼部、脱挥部和排出部构成且螺杆转速设定为100rpm和温度设定为230°C的双螺杆挤出机(テクノベル公司制造;商品名KZW20TW-45MG-NH-600)的输送部,在设置有捏合块的熔融混炼部,以0.024kg/小时注入由碳酸二甲酯0.8质量份和三乙胺0.2质量份构成的液体,使甲基丙烯酸类共聚物(A-a-1)中的羧基与碳酸二甲酯反应。需要说明的是,在反应区的末端的螺杆上设置有反螺纹。

[0192] 在设定为20Torr(约2.7kPa)的脱挥部,使副产物和过量的碳酸二甲酯从在熔融混炼部通过的熔融树脂中挥发出,通过通气口排出。

[0193] 将从设置于双螺杆挤出机的排出部的末端的模头以线料的形式挤出的熔融树脂在水槽中冷却,然后,用造粒机切割,得到粒料状的甲基丙烯酸类共聚物(A-a-2)。

[0194] 将甲基丙烯酸类共聚物(A-a-2)以1kg/小时供给到由输送部、熔融混炼部、脱挥部和排出部构成且螺杆转速设定为100rpm和温度设定为230℃的双螺杆挤出机(テクノベル公司制造;商品名KZW20TW-45MG-NH-600)的输送部。

[0195] 在设定为20Torr(约2.7kPa)的脱挥部,使未反应物等挥发成分从在熔融混炼部通过的熔融树脂中挥发出,通过通气口排出。

[0196] 将从设置于双螺杆挤出机的排出部的末端的模头以线料的形式挤出的熔融树脂在水槽中冷却,然后,用造粒机切割,得到粒料状的甲基丙烯酸类共聚物[1]。对于甲基丙烯酸类共聚物[1]而言,酰亚胺化率为8.6mol%,玻璃化转变温度为130℃,取向双折射为 8.4×10^{-4} ,光弹性系数为 $-5.5 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。将甲基丙烯酸类共聚物[1]的物性示于表2中。

[0197] <实施例2>

[0198] 在实施例1中,使单甲胺的添加量为0.15kg/小时,以0.036kg/小时注入由碳酸二甲酯0.8质量份和三乙胺0.2质量份构成的液体,除此以外通过与实施例1相同的方法得到甲基丙烯酸类共聚物[2]。将甲基丙烯酸类共聚物[2]的物性示于表2中。

[0199] <比较例1>

[0200] 使用甲基丙烯酸类共聚物A-c作为前体树脂,除此以外通过与实施例1相同的方法得到甲基丙烯酸类共聚物[3]。将甲基丙烯酸类共聚物[3]的物性示于表2中。

[0201] <实施例3>

[0202] 将实施例1中合成的甲基丙烯酸类共聚物[2]50质量份和制造例2中合成的甲基丙烯酸树脂50质量份在230℃的温度条件下用小型熔融混炼机进行混炼,得到甲基丙烯酸类共聚物组合物。将甲基丙烯酸类共聚物组合物[4]的物性示于表3中。

[0203] <比较例2、3、4>

[0204] 使用制造例1中所示的共聚物[A-a]、[A-b]、[A-c]代替甲基丙烯酸类共聚物[1],除此以外通过与实施例1相同的方法来评价物性。将结果示于表3中。

[0205] <比较例5(3FMA)>

[0206] 在高压釜中加入100质量份的2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(3FMA)、0.06质量份的偶氮二异丁腈、0.2质量份的辛基硫醇、231质量份的水、1.4质量份的分散剂和17.5质量份的pH调节剂。在对高压釜内进行搅拌的同时,将液温从室温提高至70℃,在70℃保持120分钟,然后在120℃保持60分钟,进行悬浮聚合。将液温降低至室温,从高压釜中抽出聚合反应液。通过过滤从聚合反应液中取出固体成分,用水进行清洗,在80℃热风干燥24小时。将所得到的固体成分供给到双螺杆挤出机的料斗中,在料筒温度为230℃的条件下进行熔融混炼。然后,将熔融树脂挤出,得到粒料状的氟甲基丙烯酸酯聚合物。在此之后的操作中,进行与实施例1同样的操作,对物性进行评价。将评价结果示于表3中。

[0207] <比较例6>

[0208] 将比较例3中合成的氟甲基丙烯酸酯聚合物50质量份和制造例2中合成的甲基丙烯酸树脂50质量份在230℃的温度条件下用小型熔融混炼机进行混炼,得到甲基丙烯酸类共聚物组合物。甲基丙烯酸类共聚物组合物的玻璃化转变温度有72℃和120℃这两点,属于非相容系。外观白浊,不能测定取向双折射和光弹性系数。

[0209] [表2]

[0210] 表2

[0211]			实施例1	实施例2	比较例1
	甲基丙烯酸类共聚物		[1]	[2]	[3]
	酰亚胺化改性中使用的聚合物		A-a	A-a	A-c
	酰亚胺化率	mol %	8.6	13.0	9.0
	甲基丙烯酸甲酯结构单元的含量	重量 %	79.5	73.6	77.3
	α -甲基苯乙烯结构单元的含量	重量 %	8.0	8.0	-
	苯乙烯结构单元的含量	重量 %	-	-	10.0
	N-甲基戊二酰亚胺结构单元的含量	重量 %	12.5	18.4	12.7
	酰亚胺化反应后的重均分子量 (Mw)		90k	90k	95k
	玻璃化转变温度	°C	130	140	120
	取向双折射	$\times 10^{-4}$	8.4	13.8	-10.3
	光弹性系数	$\times 10^{-12}/\text{Pa}$	-5.5	-6.3	-2.4

[0212] [表3]

[0213] 表3

[0214]		实施例3	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
	甲基丙烯酸类共聚物[2]	重量 %	50				
	甲基丙烯酸类共聚物[A-a]	重量 %		100			
	甲基丙烯酸类共聚物[A-b]	重量 %	50		100		50
	甲基丙烯酸类共聚物[A-c]	重量 %			100		
	3FMA聚合物	重量 %				100	50
	重均分子量 (Mw)	g/mol	90k	92k	75k	95k	90k
	酰亚胺化率	mol %	6.5	-	-	-	-
	玻璃化转变温度	°C	130	127	120	116	72
	取向双折射	$\times 10^{-4}$	5.6	-2.23	-2.6	-27.2	-2.6
	光弹性系数	$\times 10^{-12}/\text{Pa}$	-5.4	-4.0	-4.6	-3.2	-1.7

[0215] 对于实施例1~2中得到的甲基丙烯酸类共聚物以及实施例3中得到的甲基丙烯酸类共聚物组合物而言,耐热性高,取向双折射具有正值且光弹性系数具有负值,与其它树脂的相容性优良,因此能够适合用作构成光学构件的材料。特别是通过与取向双折射或光弹性系数的符号不同的其它树脂(例如,苯乙烯-丙烯腈共聚物(取向双折射:负、光弹性系数:正)、聚甲基丙烯酸甲酯(取向双折射:负、光弹性系数:负)、聚甲基丙烯酸苄酯(取向双折射:正、光弹性系数:正))混合,能够减小所得到的成形体的相位差的双折射性,在这方面是有用的。另一方面,比较例1~5中得到的甲基丙烯酸类共聚物不在本发明的范围内,因此,耐热性低,并且取向双折射为负值,比较例6中得到的甲基丙烯酸类共聚物组合物为非相容系,与本发明相比均较差。