

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4928187号
(P4928187)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012.2.17)

(51) Int.Cl.		F I
C O 8 J 5/18	(2006.01)	C O 8 J 5/18
C O 8 F 8/16	(2006.01)	C O 8 F 8/16
C O 8 F 220/00	(2006.01)	C O 8 F 220/00
G O 2 B 5/30	(2006.01)	G O 2 B 5/30

請求項の数 8 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2006-210386 (P2006-210386)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成18年8月1日 (2006.8.1)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2007-63541 (P2007-63541A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年3月15日 (2007.3.15)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成21年4月9日 (2009.4.9)		弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2005-227075 (P2005-227075)	(74) 代理人	100115082
(32) 優先日	平成17年8月4日 (2005.8.4)		弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	上田 賢一
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低複屈折共重合体

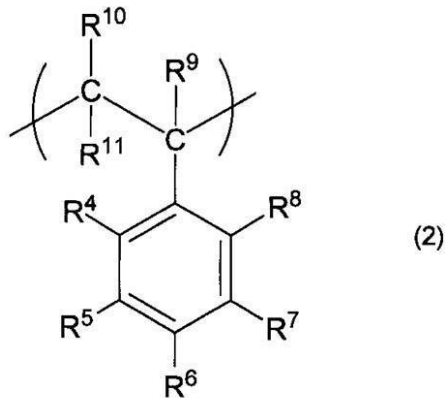
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正の位相差を与えるラクトン環構造と負の位相差を与える構造単位とを有するアクリル系共重合体からなる延伸フィルムであって、前記アクリル系共重合体は、下記の条件：

- (A) ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上であること；
- (B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85 % 以上であること；
- (C) 該フィルムの面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差が 10 nm 以下であり、かつ該フィルムを 1.5 倍延伸した後の面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差と、延伸前の該フィルムの面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差との差が 20 nm 以下であること；
- を満足し、負の位相差を与える該構造単位が下記式 (2)：

【化 1】



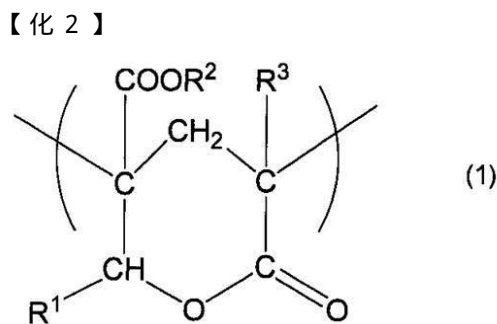
10

〔式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい〕

で示される芳香族ビニル単位であることを特徴とする延伸フィルム。

【請求項 2】

前記ラクトン環構造が下記式 (1)：



20

〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい〕

30

で示される請求項 1 記載の延伸フィルム。

【請求項 3】

前記アクリル系共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(ただし、アルキル基の炭素数は 1 ~ 7)由来の構造単位をさらに有する請求項 1 または 2 記載の延伸フィルム。

【請求項 4】

空気雰囲気下、280 で 60 分間加熱後の前記共重合体の 15% クロロホルム溶液の光路長 1 cm における加熱後の着色度 (YI) が 20 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の延伸フィルム。

【請求項 5】

40

正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体からなる延伸フィルムであって、前記アクリル系共重合体は、下記の条件：

- (A) ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上であること；
- (B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85% 以上であること；
- (D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ 100 μm あたりの位相差が 10 nm 以下であること；
- (E) 該共重合体が窒素原子を含まず、該共重合体の 15% クロロホルム溶液の光路長 1 cm における着色度 (YI) が 3 未満であること；

を満足し、正の位相差を与える構造単位がラクトン環構造および/または無水グルタル酸

50

構造であることを特徴とする延伸フィルム。

【請求項 6】

正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体からなる延伸フィルムであって、前記アクリル系共重合体は、下記の条件：

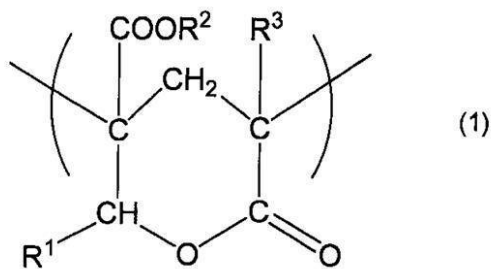
- (A) ガラス転移温度 (T_g) が 100 以上であること；
- (B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85 % 以上であること；
- (D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ 100 μm あたりの位相差が 10 nm 以下であること；
- (F) 該フィルムを、延伸後に、25、65 % RH の雰囲気下、半径 1 mm で 180 ° に折り曲げた際にクラックを生じないこと；

を満足し、正の位相差を与える構造単位がラクトン環構造および / または無水グルタル酸構造であることを特徴とする延伸フィルム。

【請求項 7】

前記正の位相差を与える構造単位が、下記式 (1)：

【化 3】



[式中、R¹、R² および R³ は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

で示されるラクトン環構造を有する請求項 5 または 6 記載の延伸フィルム。

【請求項 8】

1 g あたりに含まれる平均粒子径 20 μm 以上の異物数が 50 個以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低複屈折共重合体に関し、さらに詳しくは、光学用途などに有用な低複屈折材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリメチルメタクリレート (PMMA) に代表されるメタクリル系樹脂は、光学特性に優れ、特に全光線透過率が高く、複屈折率や位相差が低いことから、高い光学的等方性を有する材料として、様々な光学用途に使用されてきた。しかし、近年、液晶表示装置やプラズマディスプレイ、有機 EL 表示装置などのフラットディスプレイや、赤外線センサー、光導波路などの進歩に伴い、光学材料は、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、高い光学的等方性を有する、いわゆる低複屈折材料が必要とされるようになってきた。

【0003】

一方、透明性や耐熱性を有する熱可塑性樹脂としては、例えば、特許文献 1 および 2 に、分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有する重合体をラクトン環化縮合反応させることにより得られるラクトン環含有重合体が開示されている。しかし、耐熱性を向上させるためにラクトン環構造の含有量を増加させると、ラクトン環構造が正の位相差を与えるので、得られた重合体の位相差が高くなり、ひいては光学的等方性が低下し、光学用途に有用な低複屈折材料を得ることは困難であった。

【 0 0 0 4 】

そこで、ラクトン環含有重合体の複屈折を調整するために、負の位相差を与える構造単位を有するアクリロニトリル - スチレン樹脂（以下「AS樹脂」ということがある。）をブレンドすることも考えられる。しかし、AS樹脂は熱黄変しやすく、混練工程で着色するなどの問題がある。

【特許文献1】特開2000-230016号公報

【特許文献2】特開2000-302815号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

10

上述した状況の下、本発明が解決すべき課題は、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、機械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、窒素原子を含まない場合には、さらに低着色性を備え、特に高い光学的等方性を有する低複屈折材料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 6 】

本発明者らは、種々検討の結果、ラクトン環含有重合体に他の樹脂をブレンドするのではなく、正の位相差を与える構造単位を有するアクリル系共重合体に予め負の位相差を与える構造単位を共重合すれば、ブレンドによる複屈折の調整が不必要となり、高い光学的等方性を有する低複屈折材料が容易に得られることを見出して、本発明を完成した。

20

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、正の位相差を与えるラクトン環構造と負の位相差を与える構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

（A）ガラス転移温度（ T_g ）が100 以上であること；

（B）該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が85%以上であること；

（C）該フィルムの面方向の厚さ100 μm あたりの位相差が10 nm以下であり、かつ該フィルムを1.5倍延伸した後の面方向の厚さ100 μm あたりの位相差と、延伸前の該フィルムの面方向の厚さ100 μm あたりの位相差との差が20 nm以下であること；を満足することを特徴とするアクリル系共重合体（以下「アクリル系共重合体（1）」ということがある。）を提供する。

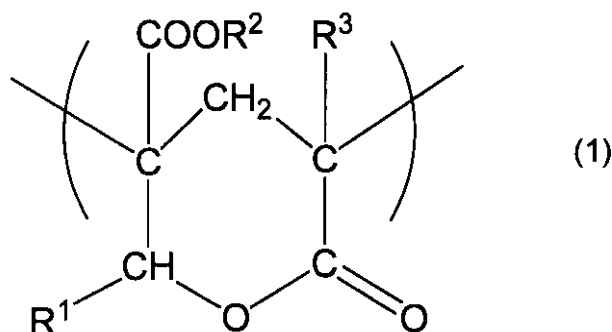
30

【 0 0 0 8 】

本発明のアクリル系共重合体（1）において、前記ラクトン環構造は、好ましくは、下記式（1）：

【 0 0 0 9 】

【化1】



40

【 0 0 1 0 】

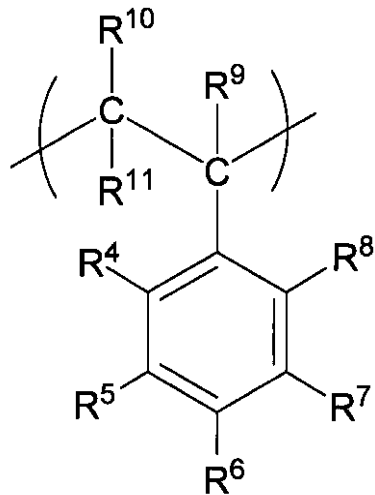
〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～20の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい〕

で示される。また、負の位相差を与える前記構造単位は、好ましくは、下記式（2）：

【 0 0 1 1 】

50

【化 2】



(2)

10

【 0 0 1 2 】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

20

で示される芳香族ビニル単位である。

【 0 0 1 3 】

本発明のアクリル系共重合体 (1) は、好ましくは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル (ただし、アルキル基の炭素数は 1 ~ 7) 由来の構造単位をさらに有する。

【 0 0 1 4 】

本発明のアクリル系共重合体 (1) は、好ましくは、空気雰囲気下、280 で 60 分間加熱後の該共重合体の 15 % クロロホルム溶液の光路長 1 cm における加熱後の着色度 (Y I) が 20 以下である。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

30

(A) ガラス転移温度 (T g) が 100 以上であること；

(B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85 % 以上であること；

(D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ 100 μ m あたりの位相差が 10 nm 以下であること；

(E) 該共重合体が窒素原子を含まず、該共重合体の 15 % クロロホルム溶液の光路長 1 cm における着色度 (Y I) が 3 未満であること；

を満足することを特徴とするアクリル系共重合体 (以下「アクリル系共重合体 (2) 」とすることがある。) を提供する。

【 0 0 1 6 】

40

さらに、本発明は、正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

(A) ガラス転移温度 (T g) が 100 以上であること；

(B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85 % 以上であること；

(D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ 100 μ m あたりの位相差が 10 nm 以下であること；

(F) 該フィルムを、延伸後に、25 、 65 % RH の雰囲気下、半径 1 mm で 180 ° に折り曲げた際にクラックを生じないこと；

を満足することを特徴とするアクリル系共重合体 (以下「アクリル系共重合体 (3) 」とすることがある。) を提供する。

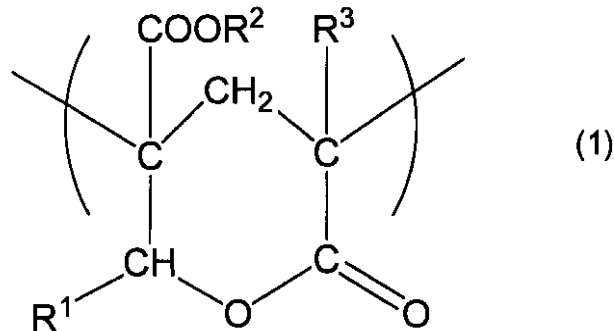
50

【 0 0 1 7 】

本発明のアクリル系共重合体（ 2 ）および（ 3 ）において、前記正の位相差を与える構造単位は、好ましくは、下記式（ 1 ）：

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



10

【 0 0 1 9 】

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]
で示されるラクトン環構造を有する。

20

【 0 0 2 0 】

また、本発明のアクリル系共重合体（ 1 ）、（ 2 ）および（ 3 ）は、好ましくは、1 g あたりに含まれる平均粒子径 20 μm 以上の異物数が 50 個以下である。

【 0 0 2 1 】

さらに、本発明は、上記のようなアクリル系共重合体（ 1 ）、（ 2 ）または（ 3 ）からなるフィルムを提供する。

【 0 0 2 2 】

なお、以下、アクリル系共重合体（ 1 ）、（ 2 ）および（ 3 ）をまとめて「アクリル系共重合体」ということがある。

【 発明の効果 】

30

【 0 0 2 3 】

本発明のアクリル系共重合体によれば、正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える構造単位とを有し、所定の条件を満足するので、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、機械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、窒素原子を含まない場合には、さらに低着色性を備え、特に高い光学的等方性を有する低複屈折材料を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 4 】

低複屈折共重合体

本発明のアクリル系共重合体（ 1 ）は、正の位相差を与えるラクトン環構造と負の位相差を与える構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

40

（ A ）ガラス転移温度（ Tg ）が 100 以上であること；

（ B ）該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が 85 % 以上であること；

（ C ）該フィルムの面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差が 10 nm 以下であり、かつ該フィルムを 1.5 倍延伸した後の面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差と、延伸前の該フィルムの面方向の厚さ 100 μm あたりの位相差との差が 20 nm 以下であること；を満足することを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

ここで、「正の位相差を与えるラクトン環構造」とは、前記共重合体が単独のアクリル系共重合体である場合に、その面方向の位相差に正の寄与をする構造単位であって、前記

50

共重合体の製造過程で分子鎖中に存在するヒドロキシ基とエステル基とが環化縮合することにより形成されるラクトン環を含有する構造単位を意味し、また、「負の位相差を与える構造単位」とは、前記共重合体が単独のアクリル系共重合体である場合に、その面方向の位相差に負の寄与をする構造単位を意味する。

【0026】

本発明のアクリル系共重合体(2)は、正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

(A) ガラス転移温度(T_g)が100 以上であること；

(B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が85%以上であること；

(D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が10 nm以下であること；

(E) 該共重合体が窒素原子を含まず、該共重合体の15%クロロホルム溶液の光路長1 cmにおける着色度(YI)が3未満であること；

を満足することを特徴とする。

【0027】

本発明のアクリル系共重合体(3)は、正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体であって、下記の条件：

(A) ガラス転移温度(T_g)が100 以上であること；

(B) 該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が85%以上であること；

(D) 該フィルムの面方向および厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が10 nm以下であること；

(F) 該フィルムを、延伸後に、25、65%RHの雰囲気下、半径1 mmで180°に折り曲げた際にクラックを生じないこと；

を満足することを特徴とする。

【0028】

ここで、「正の位相差を与える構造単位」とは、前記共重合体が単独のアクリル系共重合体である場合に、その面方向の位相差に正の寄与をする構造単位を意味し、また、「負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位」とは、前記共重合体が単独のアクリル系共重合体である場合に、その面方向の位相差に負の寄与をする構造単位であって、前記共重合体の製造に用いる芳香族単量体に由来する構造単位を意味する。

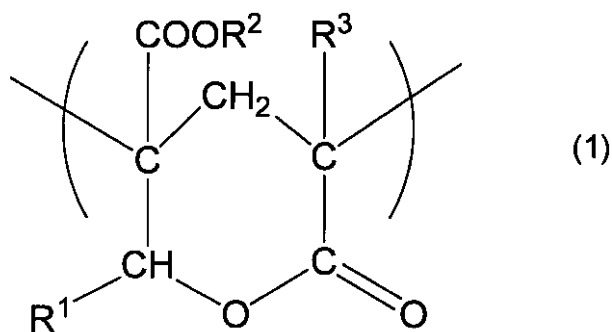
【0029】

<アクリル系共重合体の構成>

本発明のアクリル系共重合体は、正の位相差を与える構造単位として、例えば、ラクトン環構造、好ましくは、下記式(1)：

【0030】

【化4】



【0031】

[式中、R¹、R²およびR³は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～20の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

で示されるラクトン環構造；N-置換マレイミド環構造、好ましくは、下記式(3)：

10

20

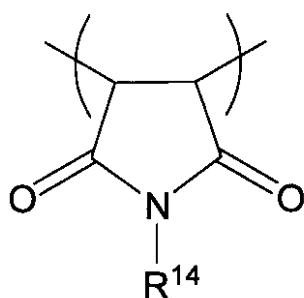
30

40

50

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】



(3)

10

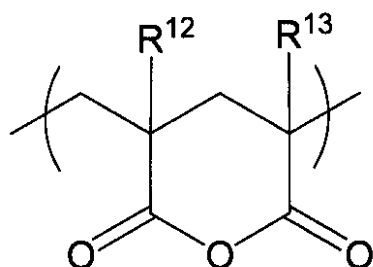
【 0 0 3 3 】

[式中、 R^{14} は水素原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基またはシクロアルキル基、あるいは、炭素数 6 ~ 15 のアリール基または置換アリール基を表す]

で示される N - 置換マレイミド環構造 ; 無水グルタル酸構造、好ましくは、下記式 (4) :

【 0 0 3 4 】

【 化 6 】



(4)

20

【 0 0 3 5 】

[式中、 R^{12} および R^{13} は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す]
 で示される無水グルタル酸構造 ; などを有する。これらの正の位相差を与える構造単位のうち、ラクトン環構造が好ましく、上記式 (1) で示されるラクトン環構造が特に好ましい。

30

【 0 0 3 6 】

アクリル系共重合体の構造中における正の位相差を与える構造単位の含有割合は、好ましくは 5 ~ 70 質量%、より好ましくは 10 ~ 60 質量%、さらに好ましくは 15 ~ 50 質量%、特に好ましくは 20 ~ 40 質量%である。正の位相差を与える構造単位の含有割合が 5 質量%未満であると、負の位相差を与える構造単位を共重合して面方向の位相差を容易に相殺できるが、得られたアクリル系共重合体の耐熱性、耐溶剤性および表面硬度が低下することがある。逆に、正の位相差を与える構造単位の含有割合が 70 質量%を超えると、負の位相差を与える構造単位を共重合しても面方向の位相差を十分に相殺できないことや、得られたアクリル系共重合体の成形加工性が低下することがある。

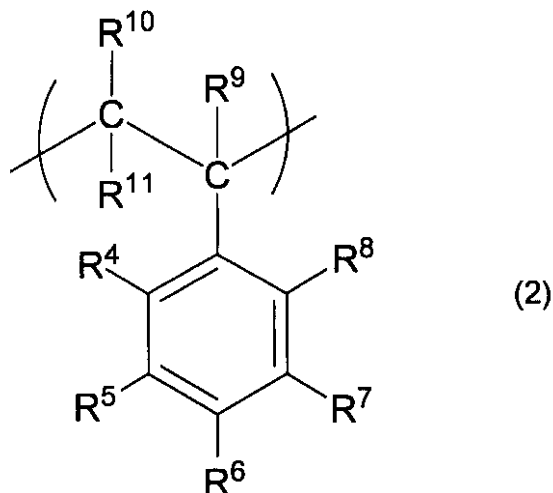
40

【 0 0 3 7 】

本発明のアクリル系共重合体は、正の位相差を与える構造単位に加えて、負の位相差を与える構造単位を有する。負の位相差を与える構造単位としては、特に限定されるものではないが、例えば、芳香族単量体由来の構造単位、好ましくは、下記式 (2) :

【 0 0 3 8 】

【化 7】



10

【 0 0 3 9 】

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

20

で示される芳香族ビニル単位などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

アクリル系共重合体の構造中における負の位相差を与える構造単位の含有割合は、好ましくは 5 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 40 質量%、さらに好ましくは 5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 5 ~ 20 質量% である。負の位相差を与える構造単位の含有割合が 5 質量% 未満であると、正の位相差を与える構造単位と共重合しても面方向の位相差を十分に相殺できないことがある。逆に、負の位相差を与える構造単位の含有割合が 50 質量% を超えると、負の位相差が大きくなりすぎ、正の位相差を与える構造単位で位相差を相殺できないことがある。

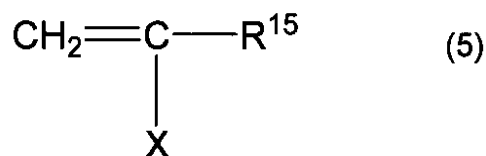
【 0 0 4 1 】

30

本発明のアクリル系共重合体において、正の位相差を与える構造単位および負の位相差を与える構造単位以外の構造単位（以下「他の構造単位」ということがある。）としては、特に限定されるものではないが、例えば、共重合体の製造方法として後述するような、（メタ）アクリル酸エステルと、ヒドロキシ基含有単量体と、不飽和カルボン酸と、下記式（5）：

【 0 0 4 2 】

【化 8】



40

【 0 0 4 3 】

[式中、 R^{15} は水素原子またはメチル基を表し、 X は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、 $-\text{OAc}$ 基、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{CO}-R^{16}$ 基、または $-\text{CO}-\text{O}-R^{17}$ 基を表し、 Ac はアセチル基を表し、 R^{16} および R^{17} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す]

で示される単量体とからなる群から選択される少なくとも 1 種の単量体を重合して形成される構造単位（繰り返し単位）が挙げられる。

50

【 0 0 4 4 】

アクリル系共重合体の構造中における他の構造単位の含有割合は、例えば、(メタ)アクリル酸エステルを重合して形成される構造単位(繰返し単位)の場合、好ましくは90~50質量%、より好ましくは85~55質量%、さらに好ましくは80~60質量%、特に好ましくは75~65質量%であり、ヒドロキシ基含有単量体を重合して形成される重合体構造単位(繰返し構造単位)の場合、好ましくは0~30質量%、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~10質量%、特に好ましくは0~5質量%である。また、不飽和カルボン酸を重合して形成される構造単位(繰返し単位)の場合、好ましくは0~30質量%、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~10質量%、特に好ましくは0~5質量%である。さらに、上記式(3)で示される単量体を重合して形成される構造単位(繰返し単位)の場合、好ましくは0~30質量%、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~10質量%、特に好ましくは0~5質量%である。

10

【 0 0 4 5 】

<アクリル系共重合体の特性>

本発明のアクリル系共重合体は、重量平均分子量が好ましくは1,000~2,000,000、より好ましくは5,000~1,000,000、さらに好ましくは10,000~500,000、特に好ましくは50,000~500,000である。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフを用いて、ポリスチレン換算により求めた値である。

20

【 0 0 4 6 】

本発明のアクリル系共重合体は、下記の条件(A)~(F)のうち、所定の条件を満足する。

【 0 0 4 7 】

条件(A):本発明のアクリル系共重合体(1)、(2)および(3)は、ガラス転移温度(T_g)が100以上、好ましくは110以上、より好ましくは120以上、さらに好ましくは130以上である。ここで、ガラス転移温度(T_g)は、JIS-K-7121に準拠した方法で測定された値であるとする。ガラス転移温度(T_g)は耐熱性の指標であり、従って、本発明のアクリル系共重合体は耐熱性が高い。なお、ガラス転移温度(T_g)の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは200、より好ましくは180、さらに好ましくは150である。ガラス転移温度(T_g)が100未満であると、耐熱性が低下し、高い耐熱性を要求される用途に使用できないことがある。

30

【 0 0 4 8 】

条件(B):本発明のアクリル系共重合体(1)、(2)および(3)は、該共重合体からなるフィルムの全光線透過率が85%以上、好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上である。ここで、全光線透過率は、ASTM-D-1003に準拠した方法で測定されるものとする。全光線透過率は透明性の指標であり、従って、本発明のアクリル系共重合体は透明性が高い。全光線透過率が85%未満であると、透明性が低下し、高い透明性を要求される用途に使用できないことがある。

40

【 0 0 4 9 】

条件(C):本発明のアクリル系共重合体(1)は、該共重合体からなるフィルムの面方向の厚さ100μmあたりの位相差が10nm以下、好ましくは9nm以下、より好ましくは8nm以下であり、かつ該フィルムを1.5倍延伸した後の面方向の厚さ100μmあたりの位相差と、延伸前の該フィルムの面方向の厚さ100μmあたりの位相差との差が20nm以下、好ましくは15nm以下、より好ましくは10nm以下である。面方向の位相差は複屈折の指標であり、本発明のアクリル系共重合体は複屈折が低い。面方向の厚さ100μmあたりの位相差が10nmを超えると、屈折率の異方性が上昇し、低複屈折を要求される用途に使用できないことがある。一般に、フィルムを延伸すると、面方向の位相差が増大するので、延伸前後のフィルムの面方向の厚さ100μmあたりの位相

50

差が20nmを超えると、機械的強度が向上した低複屈折フィルムが得られないことがある。

【0050】

条件(D)：本発明のアクリル系共重合体(2)および(3)は、該共重合体からなるフィルムの面方向および厚さ方向の厚さ100μmあたりの位相差が10nm以下、好ましくは9nm以下、より好ましくは8nm以下である。面方向および厚さ方向の位相差は複屈折の異方性の指標であり、本発明のアクリル系共重合体は複屈折の異方性が低い。面方向または厚さ方向の厚さ100μmあたりの位相差が10nmを超えると、複屈折の異方性が上昇し、複屈折の等方性を要求される用途に使用できないことがある。

【0051】

条件(E)：本発明のアクリル系共重合体(2)は、窒素原子を含まず、該共重合体の15%クロロホルム溶液の光路長1cmにおける着色度(YI)が3未満、好ましくは2未満、より好ましくは1.5未満、さらに好ましくは1未満である。

【0052】

なお、条件(E)とは別に、本発明のアクリル系共重合体(1)は、空気雰囲気下、280℃で60分間加熱後の該共重合体の15%クロロホルム溶液の光路長1cmにおける加熱後の着色度(YI)が好ましくは20以下、より好ましくは18以下、さらに好ましくは15以下である。

【0053】

これらの着色度(YI)は着色性の指標であり、本発明のアクリル系共重合体は着色性が低い。着色度(YI)が3以上であると、成形時の加熱によって着色性が上昇し、また、加熱後の着色度(YI)が20を超えると、着色性が高く、低着色性を要求される用途に使用できないことがある。アクリル系共重合体は、成形温度が高いため、成形時に黄変しやすいが、窒素原子を含まない構造単位を選択することにより、黄変を抑制することができる。

【0054】

条件(F)：本発明のアクリル系共重合体(3)は、該共重合体からなるフィルムを、延伸後に、25℃、65RHの雰囲気下、半径1mmで180°に折り曲げた際にクラックを生じない。一般に、アクリル系樹脂は、脆いので、フィルム状に成形しても実用に耐えないが、延伸することにより、実用的な強度を付与することができる。また、延伸すると、位相差が生じるが、負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位を共重合することにより、たとえ延伸しても光学用途に適した低位相差を実現することができる。

【0055】

また、本発明のアクリル系共重合体は、低複屈折材料であり、特に光学用途に有用であることから、異物などを含まないことが好ましい。本発明のアクリル系共重合体(2)および(3)は、1gあたりに含まれる平均粒子径20μm以上の異物数が好ましくは50個以下、より好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。なお、異物数は、アクリル系共重合体の試料1gを清浄な溶剤に溶解し、パーティクルカウンターを用いて、平均粒子径20μm以上のものを異物としてカウントした値である。

【0056】

<アクリル系共重合体の製造>

アクリル系共重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、まず、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合は、重合工程によって、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有するアクリル系共重合体(a)を得た後、得られたアクリル系共重合体(a)を加熱処理することにより、正の位相差を与えるラクトン環構造をアクリル系共重合体に導入する環化縮合工程を行うことによって得られる。

【0057】

この場合、重合工程においては、例えば、下記式(6)：

10

20

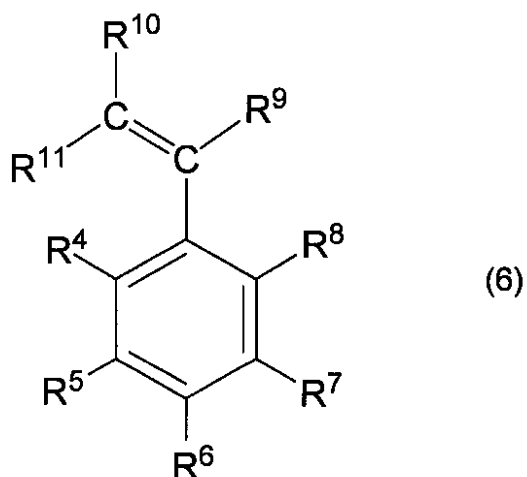
30

40

50

【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



10

【 0 0 5 9 】

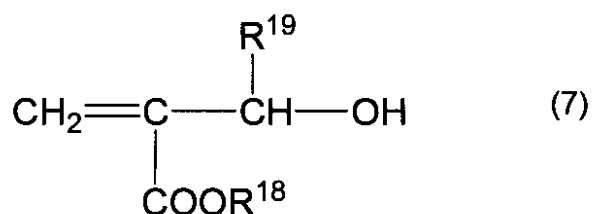
[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

で示される単量体と、例えば、下記式 (7) :

20

【 0 0 6 0 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 1 】

[式中、 R^{18} および R^{19} は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機残基を表す]

で示される単量体とを配合した単量体成分の重合反応を行うことにより、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中にヒドロキシ基とエステル基とを有するアクリル系共重合体 (a) が得られる。

【 0 0 6 2 】

次いで、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、N - 置換マレイミド環構造を有するアクリル系共重合体の場合は、芳香族単量体に加えて、重合性単量体として、N - 置換マレイミドを用いて重合することにより、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中に正の位相差を与える N - 置換マレイミド環構造を導入することによって得られる。

30

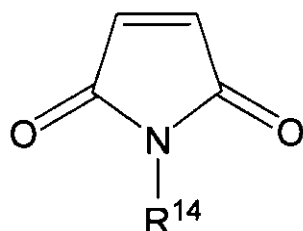
40

【 0 0 6 3 】

この場合、重合工程においては、例えば、上記式 (6) で示される単量体と、下記式 (8) :

【 0 0 6 4 】

【化 1 1】



(8)

【0065】

[式中、 R^{14} は水素原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基またはシクロアルキル基、あるいは、炭素数 6 ~ 15 のアリール基または置換アリール基を表す。]

で示される単量体とを配合した単量体成分の重合反応を行うことにより、分子鎖中に正の位相差を与える N - 置換マレイミド環構造と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系重合体を得られる。

【0066】

次いで、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、無水グルタル酸構造を有するアクリル系共重合体の場合は、重合工程によって、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中にカルボキシル基とエステル基とを有するアクリル系共重合体 (b) を得た後、得られたアクリル系共重合体 (b) を加熱処理することにより、正の位相差を有する無水グルタル酸構造をアクリル系共重合体に導入する環化縮合工程を行うことによって得られる。

【0067】

この場合、重合工程においては、例えば、上記式 (6) で示される単量体と、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステルとを配合した単量体成分の重合反応を行うことにより、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中にカルボキシル基とエステル基とを有するアクリル系重合体 (b) が得られる。

【0068】

まず、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合、上記式 (6) で示される単量体としては、例えば、スチレン、2 - メチルスチレン、3 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2, 5 - ジメチルスチレン、2 - メチル - 4 - クロロスチレン、2, 4, 6 - トリメチルスチレン、 α - メチルスチレン、cis - α - メチルスチレン、trans - α - メチルスチレン、4 - メチル - α - メチルスチレン、4 - フルオロ - α - メチルスチレン、4 - クロロ - α - メチルスチレン、4 - ブロモ - α - メチルスチレン、4 - t - プチルスチレン、2 - フルオロスチレン、3 - フルオロスチレン、4 - フルオロスチレン、2, 4 - ジフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロスチレン、2 - クロロスチレン、3 - クロロスチレン、4 - クロロスチレン、2, 4 - ジクロロスチレン、2, 6 - ジクロロスチレン、オクタクロロスチレン、2 - ブロモスチレン、3 - ブロモスチレン、4 - ブロモスチレン、2, 4 - ジブロモスチレン、 α - ブロモスチレン、 β - ブロモスチレン、2 - ヒドロキシスチレン、4 - ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、共重合が容易なことから、スチレン、 α - メチルスチレンが特に好ましい。

【0069】

重合工程に供する単量体成分中における上記式 (6) で示される単量体の含有割合は、好ましくは 5 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 40 質量%、さらに好ましくは 5 ~ 30 質量%、特に好ましくは 5 ~ 20 質量%である。上記式 (4) で示される単量体の含有割合が 5 質量%未満であると、正の位相差を与える構造単位と共重合しても面方向の位相差を十分に相殺できないことがある。逆に、上記式 (4) で示される単量体の含有割合が 50 質量%を超えると、負の位相差が大きくなりすぎ、正の位相差を与える構造単位で位相

差を相殺できないことがある。

【 0 0 7 0 】

上記式 (7) で示される単量体としては、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 - ブチルなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、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好ましく、耐熱性を向上させる効果が高いことから、2 - (ヒドロキシメチル) アクリル酸メチルが特に好ましい。

【 0 0 7 1 】

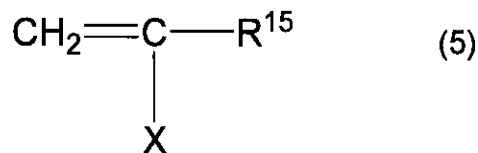
重合工程に供する単量体成分中における上記式 (7) で示される単量体の含有割合は、好ましくは 0 ~ 4 0 質量 %、より好ましくは 0 ~ 3 0 質量 %、さらに好ましくは 0 ~ 2 0 質量 %、特に好ましくは 0 ~ 1 5 質量 % である。上記式 (7) で示される単量体の含有割合が 4 0 質量 % を超えると、重合工程や環化縮合工程においてゲル化が起こることや、得られたアクリル系共重合体の成形加工性が低下することがある。

【 0 0 7 2 】

重合工程に供する単量体成分には、上記式 (6) および上記式 (7) で示される単量体以外の単量体を配合してもよい。このような単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ) アクリル酸エステル、ヒドロキシ基含有単量体、不飽和カルボン酸、および、下記式 (5) :

【 0 0 7 3 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 4 】

[式中、 R^{15} は水素原子またはメチル基を表し、X は水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基、- O A c 基、- C N 基、- C O - R^{16} 基、または - C O - O - R^{17} 基を表し、A c はアセチル基を表し、 R^{16} および R^{17} は水素原子または炭素数 1 ~ 2 0 の有機残基を表す]

で示される単量体などが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 5 】

(メタ) アクリル酸エステルとしては、上記式 (7) で示される単量体以外の (メタ) アクリル酸エステルである限り、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸エステル ; メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル ; などが挙げられる。これらの (メタ) アクリル酸エステルは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの (メタ) アクリル酸エステルのうち、アルキル基の炭素数が 1 ~ 7 である (メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましく、得られたアクリル系共重合体の耐熱性や透明性が優れることから、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

上記式 (7) で示される単量体以外の (メタ) アクリル酸エステルを用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは 1 0 ~ 9 5 質量 %、より好ましくは 1 0 ~ 9 0 質量 %、さらに好ましくは

10

20

30

40

50

40～90質量%、特に好ましくは50～90質量%である。

【0077】

ヒドロキシ基含有単量体としては、上記式(7)で示される単量体以外のヒドロキシ基含有単量体である限り、特に限定されるものではないが、例えば、-ヒドロキシメチルスチレン、-ヒドロキシエチルスチレン、2-(ヒドロキシエチル)アクリル酸メチルなどの2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸エステル；2-(ヒドロキシエチル)アクリル酸などの2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸；などが挙げられる。これらのヒドロキシ基含有単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0078】

上記式(7)で示される単量体以外のヒドロキシ基含有単量体を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

10

【0079】

不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、-置換アクリル酸、-置換メタクリル酸などが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの不飽和カルボン酸のうち、本発明の効果が十分に発揮されることから、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

【0080】

不飽和カルボン酸を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

20

【0081】

上記式(5)で示される単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メチルビニルケトン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0082】

上記式(5)で示される単量体を用いる場合、重合工程に供する単量体成分中におけるその含有割合は、本発明の効果を十分に発揮させる上で、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%である。

30

【0083】

次いで、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、N-置換マレイミド環構造を有するアクリル系共重合体の場合、上記式(8)で示される単量体としては、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-メトキシフェニルマレイミド、N-カルボキシフェニルマレイミド、N-ニトロフェニルマレイミド、N-トリプロモフェニルマレイミドなどが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの単量体のうち、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが特に好ましい。

40

【0084】

重合工程に供する単量体成分中における上記式(8)で示される単量体の含有割合は、好ましくは5～70質量%、より好ましくは10～60質量%、さらに好ましくは15～50質量%、特に好ましくは20～40質量%である。上記式(8)で示される単量体の含有割合が5質量%未満であると、負の位相差を与える構造単位と共重合しても面方向の

50

位相差を十分に相殺できないことがある。逆に、上記式(8)で示される単量体の含有割合が70質量%を超えると、正の位相差が大きくなりすぎ、負の位相差を与える構造単位で位相差を相殺できないことがある。

【0085】

重合工程に供する単量体成分には、上記式(6)および上記式(8)で示される単量体以外の単量体を配合してもよい。このような単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合に列挙した上記のような(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシ基含有単量体、不飽和カルボン酸、および、上記式(5)で示される単量体などが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合工程に供する単量体成分中におけるこれら単量体の含有割合は、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合と同様である。

【0086】

次いで、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、無水グルタル酸構造を有するアクリル系共重合体の場合、(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合に列挙した上記のような(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの(メタ)アクリル酸エステルのうち、アルキル基の炭素数が1~5である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、得られたアクリル系共重合体の耐熱性や透明性が優れることから、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0087】

重合工程に供する単量体成分中における(メタ)アクリル酸の含有割合は、好ましくは0~30質量%、より好ましくは0~20質量%、さらに好ましくは0~15質量%、特に好ましくは0~10質量%である。(メタ)アクリル酸の含有割合が30質量%を超えると、重合工程などでゲル化が起こることがある。

【0088】

また、重合工程に供する単量体成分中における(メタ)アクリル酸エステルの含有割合は、好ましくは50~95質量%、より好ましくは55~90質量%、さらに好ましくは60~90質量%、特に好ましくは65~85質量%である。(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が50質量%未満であると、得られたアクリル系共重合体の光学的特性が劣ることがある。逆に、(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が95質量%を超えると、得られたアクリル系共重合体の耐熱性が低下したり、位相差が大きくなったりすることがある。

【0089】

重合工程に供する単量体成分には、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体を配合してもよい。このような単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合に列挙した上記のようなヒドロキシ基含有単量体、不飽和カルボン酸、および、上記式(5)で示される単量体などが挙げられる。これらの単量体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合工程に供する単量体成分中におけるこれら単量体の含有割合は、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体の場合と同様である。

【0090】

単量体成分を重合して、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中にヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基とを有するアクリル系共重合体(a)または(b)、あるいは、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中に正の位

10

20

30

40

50

相差を与える N - 置換マレイミド環構造を有するアクリル系共重合体を得るための重合反応の形態としては、溶剤を使用する重合形態であることが好ましく、溶液重合が特に好ましい。

【 0 0 9 1 】

重合温度や重合時間は、使用する単量体の種類や割合などに応じて変化するが、例えば、好ましくは、重合温度が 0 ~ 1 5 0 、重合時間が 0 . 5 ~ 2 0 時間であり、より好ましくは、重合温度が 8 0 ~ 1 4 0 、重合時間が 1 ~ 1 0 時間である。

【 0 0 9 2 】

溶剤を使用する重合形態の場合、重合溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。また、溶剤の沸点が高すぎると、最終的に得られるアクリル系共重合体の残存揮発分が多くなることから、沸点が 5 0 ~ 2 0 0 である溶剤が好ましい。

【 0 0 9 3 】

重合反応時には、必要に応じて、重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、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などの有機過酸化物；2, 2' - アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物；などが挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。重合開始剤の使用量は、単量体の組合せや反応条件などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【 0 0 9 4 】

重合を行う際には、反応液のゲル化を抑制するために、重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度が 5 0 質量% 以下となるように制御することが好ましい。具体的には、重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度が 5 0 質量% を超える場合には、重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加して 5 0 質量% 以下となるように制御することが好ましい。重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度は、より好ましくは 4 5 質量% 以下、さらに好ましくは 4 0 質量% 以下である。なお、重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度が低すぎると生産性が低下するので、重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度は、好ましくは 1 0 質量% 以上、より好ましくは 2 0 質量% 以上である。

【 0 0 9 5 】

重合溶剤を重合反応混合物に適宜添加する形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、連続的に重合溶剤を添加してもよいし、間欠的に重合溶剤を添加してもよい。このように重合反応混合物中に生成したアクリル系共重合体の濃度を制御することによって、反応液のゲル化をより充分に抑制することができ、特に、ラクトン環含有割合を増やして耐熱性を向上させるために分子鎖中のヒドロキシ基とエステル基との割合を高めた場合であっても、ゲル化を充分に抑制することができる。添加する重合溶剤としては、例えば、重合反応の初期仕込み時に使用した溶剤と同じ種類の溶剤であってもよいし、異なる種類の溶剤であってもよいが、重合反応の初期仕込み時に使用した溶剤と同じ種類の溶剤を用いることが好ましい。また、添加する重合溶剤は、1 種のための単一溶剤であっても 2 種以上の混合溶剤であってもよい。

【 0 0 9 6 】

以上の重合工程を終了した時点で得られる重合反応混合物中には、通常、得られたアクリル系共重合体以外に溶剤が含まれているが、溶剤を完全に除去してアクリル系共重合体を固体状態で取り出す必要はなく、溶剤を含んだ状態で、続く環化縮合工程に導入するこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。また、必要な場合は、固体状態で取り出した後に、続く環化縮合工程に好適な溶剤を再添加してもよい。

【0097】

重合工程で得られたアクリル系共重合体は、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、ヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基とを有するアクリル系共重合体（a）または（b）、あるいは、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中に正の位相差を与えるN-置換マレイミド環構造を有するアクリル系共重合体であり、これらのアクリル系共重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000～2,000,000、より好ましくは5,000～1,000,000、さらに好ましくは10,000～500,000、特に好ましくは50,000～500,000である。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフを用いて、ポリスチレン換算により求めた値である。重合工程で得られたアクリル系共重合体（a）または（b）は、続く環化縮合工程において、加熱処理されることにより、正の位相差を与えるラクトン環構造または無水グルタル酸構造がアクリル系共重合体に導入され、低複屈折共重合体となる。

【0098】

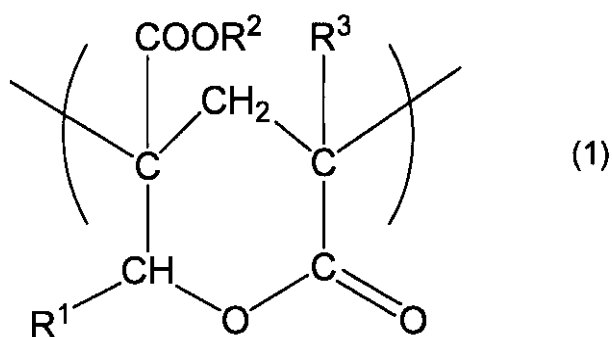
アクリル系共重合体（a）または（b）にラクトン環構造または無水グルタル酸構造を導入するための反応は、加熱により、アクリル系共重合体（a）または（b）の分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基とが環化縮合してラクトン環構造または無水グルタル酸構造を生じる反応であり、その環化縮合によってアルコールが副生する。ラクトン環構造または無水グルタル酸構造がアクリル系共重合体の分子鎖中（アクリル系共重合体の主骨格中）に形成されることにより、負の位相差を与える構造単位との共存によって面方向の位相差が相殺されると共に、高い耐熱性が付与される。ラクトン環構造または無水グルタル酸構造を導く環化縮合反応の反応率が不充分であると、面方向の位相差が十分に相殺されないことや、耐熱性が十分に向上しないことや、成形時の加熱処理によって成形途中に縮合反応が起こり、生じたアルコールが成形品中に泡やシルバーストリークとなって存在することがある。

【0099】

環化縮合工程において得られる低複屈折共重合体は、正の位相差を与える構造単位として、好ましくは、下記式（1）：

【0100】

【化13】



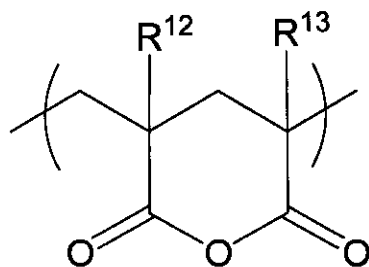
【0101】

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～20の有機残基を表す；なお、有機残基は酸素原子を含有していてもよい]

で示されるラクトン環構造、または、下記式（4）：

【0102】

【化 1 4】



(4)

【0103】

[式中、 R^{12} および R^{13} は、互いに独立して、水素原子またはメチル基を表す]
で示される無水グルタル酸構造を有する。

【0104】

アクリル系共重合体 (a) または (b) を加熱処理する方法については、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を利用すればよい。例えば、重合工程によって得られた、溶剤を含む重合反応混合物を、そのまま加熱処理してもよい。あるいは、溶剤の存在下で、必要に応じて閉環触媒を用いて加熱処理してもよい。あるいは、揮発成分を除去するための真空装置あるいは脱揮装置を備えた加熱炉や反応装置、脱揮装置を備えた押出機などを用いて加熱処理を行うこともできる。

【0105】

環化縮合反応を行う際に、アクリル系共重合体 (a) または (b) に加えて、他の熱可塑性樹脂を共存させてもよい。また、環化縮合反応を行う際には、必要に応じて、環化縮合反応の触媒として一般に使用される p - トルエンスルホン酸などのエステル化触媒またはエステル交換触媒を用いてもよいし、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸などの有機カルボン酸類を触媒として用いてもよい。さらに、例えば、特開昭 61 - 254608 号公報や特開昭 61 - 261303 号公報に開示されているように、塩基性化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩などを用いてもよい。

【0106】

あるいは、環化縮合反応の触媒として有機リン化合物を用いてもよい。使用可能な有機リン酸化合物としては、例えば、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸などのアルキル (アリール) 亜ホスホン酸 (ただし、これらは、互変異性体であるアルキル (アリール) ホスフィン酸になっていてもよい) およびこれらのモノエステルまたはジエステル; ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニルエチルホスフィン酸などのジアルキル (アリール) ホスフィン酸およびこれらのエステル; メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、トリフルオルメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸などのアルキル (アリール) 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; メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸などのアルキル (アリール) 亜ホスフィン酸およびこれらのエステル; 亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニルなどの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、リン酸オクチル、リン酸ジイソデシル、リン酸ジラウリル、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、リン酸トリイソデシル、リン酸トリラウリル、リン酸トリステアリル、リン酸トリイソステアリル、リン酸トリフェニルなどのリン酸モノエステル、ジエステルまたはトリエステル; メチルホスフィン、エチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのモノ

10

20

30

40

50

-、ジ-またはトリ-アルキル(アリール)ホスフィン;メチルジクロロホスフィン、エチルジクロロホスフィン、フェニルジクロロホスフィン、ジメチルククロロホスフィン、ジエチルククロロホスフィン、ジフェニルククロロホスフィンなどのアルキル(アリール)ハロゲンホスフィン;酸化メチルホスフィン、酸化エチルホスフィン、酸化フェニルホスフィン、酸化ジメチルホスフィン、酸化ジエチルホスフィン、酸化ジフェニルホスフィン、酸化トリメチルホスフィン、酸化トリエチルホスフィン、酸化トリフェニルホスフィンなどの酸化モノ-、ジ-またはトリ-アルキル(アリール)ホスフィン;塩化テトラメチルホスホニウム、塩化テトラエチルホスホニウム、塩化テトラフェニルホスホニウムなどのハロゲン化テトラアルキル(アリール)ホスホニウム;などが挙げられる。これらの有機リン化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの有機リン化合物のうち、触媒活性が高くて着色性が低いことから、アルキル(アリール)亜ホスホン酸、亜リン酸モノエステルまたはジエステル、リン酸モノエステルまたはジエステル、アルキル(アリール)ホスホン酸が好ましく、アルキル(アリール)亜ホスホン酸、亜リン酸モノエステルまたはジエステル、リン酸モノエステルまたはジエステルがより好ましく、アルキル(アリール)亜ホスホン酸、リン酸モノエステルまたはジエステルが特に好ましい。

10

【0107】

環化縮合反応の際に用いる触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系共重合体(a)または(b)に対して、好ましくは0.001~5質量%、より好ましくは0.01~2.5質量%、さらに好ましくは0.01~1質量%、特に好ましくは0.05~0.5質量%である。触媒の使用量が0.001質量%未満であると、環化縮合反応の反応率が十分に向上しないことがある。逆に、触媒の使用量が5質量%を超えると、得られたアクリル系共重合体が着色することや、アクリル系共重合体が架橋して、溶融成形が困難になることがある。

20

【0108】

触媒の添加時期は、特に限定されるものではなく、例えば、反応初期に添加してもよいし、反応途中に添加してもよいし、それらの両方で添加してもよい。

【0109】

環化縮合反応を溶剤の存在下で行い、かつ、環化縮合反応の際に、脱揮工程を併用することが好ましい。この場合、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態、および、脱揮工程を環化縮合反応の過程全体にわたっては併用せずに過程の一部においてのみ併用する形態が挙げられる。脱揮工程を併用する方法では、縮合環化反応で副生するアルコールを強制的に脱揮させて除去するので、反応の平衡が生成側に有利となる。

30

【0110】

脱揮工程とは、溶剤、残存単量体などの揮発分と、ラクトン環構造または無水グルタル酸構造を導く環化縮合反応により副生したアルコールを、必要に応じて減圧加熱条件下で、除去処理する工程を意味する。この除去処理が不十分であると、得られたアクリル系共重合体中の残存揮発分が多くなり、成形時の変質などにより着色することや、泡やシルバーストリークなどの成形不良が起こることがある。

【0111】

環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、用いる装置については、特に限定されるものではないが、例えば、本発明をより効果的に行うために、熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置やベント付き押出機、また、脱揮装置と押出機を直列に配置したものをを用いることが好ましく、熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置またはベント付き押出機を用いることがより好ましい。

40

【0112】

熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置を用いる場合の反応処理温度は、好ましくは150~350、より好ましくは200~300である。反応処理温度が150未満であると、環化縮合反応が不十分となって残存揮発分が多くなることがある。逆に、反応処理温度が350を超えると、得られたアクリル系共重合体の着色や分解が起こることがある。

50

【 0 1 1 3 】

熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置を用いる場合の反応処理圧力は、好ましくは931～1.33 hPa (700～1 mmHg)、より好ましくは798～66.5 hPa (600～50 mmHg)である。反応処理圧力が931 hPa (700 mmHg)を超えると、アルコールを含めた揮発分が残存しやすいことがある。逆に、反応処理圧力が1.33 hPa (1 mmHg)未満であると、工業的な実施が困難になることがある。

【 0 1 1 4 】

ベント付き押出機を用いる場合、ベントは1個でも複数個でもいずれでもよいが、複数個のベントを有する方が好ましい。

【 0 1 1 5 】

ベント付き押出機を用いる場合の反応処理温度は、好ましくは150～350、より好ましくは200～300である。反応処理温度が150未満であると、環化縮合反応が不十分となって残存揮発分が多くなることがある。逆に、反応処理温度が350を超えると、得られたアクリル系共重合体の着色や分解が起こることがある。

【 0 1 1 6 】

ベント付き押出機を用いる場合の反応処理圧力は、好ましくは931～1.33 hPa (700～1 mmHg)、より好ましくは798～13.3 hPa (600～10 mmHg)である。反応処理圧力が931 hPa (700 mmHg)を超えると、アルコールを含めた揮発分が残存しやすいことがある。逆に、反応処理圧力が1.33 hPa (1 mmHg)未満であると、工業的な実施が困難になることがある。

【 0 1 1 7 】

なお、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、後述するように、厳しい熱処理条件では得られる低複屈折共重合体の物性が劣化することがあるので、前述した脱アルコール反応の触媒を用い、できるだけ温和な条件で、ベント付き押出機などを用いて行うことが好ましい。

【 0 1 1 8 】

また、環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態の場合、好ましくは、重合工程で得られたアクリル系共重合体(a)または(b)を溶剤と共に環化縮合反応装置に導入するが、この場合、必要に応じて、もう一度ベント付き押出機などの環化縮合反応装置に通してもよい。

【 0 1 1 9 】

脱揮工程を環化縮合反応の過程全体にわたっては併用せずに、過程の一部においてのみ併用する形態を行ってもよい。例えば、アクリル系共重合体(a)または(b)を製造した装置を、さらに加熱し、必要に応じて脱揮工程を一部併用して、環化縮合反応を予めある程度進行させておき、その後引き続き脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行い、反応を完結させる形態である。

【 0 1 2 0 】

先に述べた環化縮合反応の全体を通じて脱揮工程を併用する形態では、例えば、アクリル系共重合体(a)または(b)を、二軸押出機を用いて、250付近、あるいはそれ以上の高温で熱処理する時に、熱履歴の違いにより環化縮合反応が起こる前に一部分解などが生じ、得られる低複屈折共重合体の物性が劣化することがある。そこで、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う前に、予め環化縮合反応をある程度進行させておくと、後半の反応条件を緩和でき、得られる低複屈折重合体の物性の劣化を抑制できるので好ましい。特に好ましい形態としては、例えば、脱揮工程を環化縮合反応の開始から時間において開始する形態、すなわち、重合工程で得られたアクリル系共重合体(a)または(b)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシ基とエステル基とを予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う形態が挙げられる。具体的には、例えば、予め釜型反応器を用いて溶剤の存在下で環化縮合反応をある程度の反応率まで進行させておき、その後、脱揮装置を備えた反応器、例えば、熱交換器と脱揮槽とからなる脱揮装置や、ベント付き押出機

10

20

30

40

50

などで、環化縮合反応を完結させる形態が好ましく挙げられる。特に、この形態の場合、環化縮合反応用の触媒が存在していることがより好ましい。

【0121】

前述したように、重合工程で得られたアクリル系共重合体(a)または(b)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基とを予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う方法は、本発明において低複屈折共重合体を得る上で好ましい形態である。この形態により、ガラス転移温度がより高く、環化縮合反応率もより高まり、耐熱性に優れた低複屈折共重合体得られる。この場合、環化縮合反応率の目安としては、例えば、実施例に示すダイナミックTG測定における150～300の範囲内における質量減少率が、好ましくは2%以下、より好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1%以下である。

10

【0122】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際に採用できる反応器は、特に限定されるものではないが、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脱揮装置などが挙げられ、さらに、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応に好適なベント付き押出機も使用可能である。これらの反応器のうち、オートクレーブ、釜型反応器が特に好ましい。しかし、ベント付き押出機などの反応器を用いる場合でも、ベント条件を温和にしたり、ベントをさせなかったり、温度条件やバレル条件、スクリュウ形状、スクリュウ運転条件などを調整することにより、オートクレーブや釜型反応器での反応状態と同じ様な状態で環化縮合反応を行うことが可能である。

20

【0123】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際には、例えば、重合工程で得られたアクリル系共重合体(a)または(b)と溶剤とを含む混合物を、(i)触媒を添加して、加熱反応させる方法、(ii)無触媒で加熱反応させる方法、および、前記(i)または(ii)を加圧下で行う方法などが挙げられる。

【0124】

なお、環化縮合工程において環化縮合反応に導入する「アクリル系共重合体(a)または(b)と溶剤とを含む混合物」とは、重合工程で得られた重合反応混合物それ自体、あるいは、いったん溶剤を除去した後に環化縮合反応に適した溶剤を再添加して得られた混合物を意味する。

30

【0125】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際に再添加できる溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；クロロホルム、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン；などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合工程に用いた溶剤と同じ種類の溶剤を用いることが好ましい。

【0126】

方法(i)で添加する触媒としては、例えば、一般に使用されるp-トルエンスルホン酸などのエステル化触媒またはエステル交換触媒、塩基性化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩などが挙げられるが、本発明においては、前述の有機リン化合物を用いることが好ましい。触媒の添加時期は、特に限定されるものではないが、例えば、反応初期に添加してもよいし、反応途中に添加してもよいし、それらの両方で添加してもよい。触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系共重合体(a)または(b)の質量に対して、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.01～2.5質量%、さらに好ましくは0.01～1質量%、特に好ましくは0.05～0.5質量%である。方法(i)の加熱温度や加熱時間は、特に限定されるものではないが、例えば、加熱温度は、好ましくは室温～180、より好ましくは50～150であり、加熱時間は、好ましくは1～20時間、より好ましくは2～10時間である。加熱温度が室温未満で

40

50

あるか、あるいは、加熱時間が1時間未満であると、環化縮合反応率が低下することがある。逆に、加熱温度が180 を超えるか、あるいは、加熱時間が20時間を超えると、樹脂の着色や分解が起こることがある。

【0127】

方法(i i)は、例えば、耐圧性の釜型反応器などを用いて、重合工程で得られた重合反応混合物をそのまま加熱すればよい。方法(i i)の加熱温度や加熱時間は、特に限定されるものではないが、例えば、加熱温度は、好ましくは100～180、より好ましくは100～150以上であり、加熱時間は、好ましくは1～20時間、より好ましくは2～10時間である。加熱温度が100未満であるか、あるいは、加熱時間が1時間未満であると、環化縮合反応率が低下することがある。逆に、加熱温度が180を超え

10

【0128】

いずれの方法においても、条件によっては、加圧下となっても何ら問題はない。

【0129】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の際には、溶剤の一部が反応中に自然に揮発しても何ら問題ではない。

【0130】

脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応の前に予め行う環化縮合反応の終了時、すなわち、脱揮工程開始直前における、ダイナミックTG測定における150～300の範囲内における質量減少率は、好ましくは2%以下、より好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1%以下である。質量減少率が2%を超えると、続けて脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行っても、環化縮合反応率が充分高いレベルまで上がらず、得られる低複屈折共重合体の物性が劣化することがある。なお、上記の環化縮合反応を行う際に、共重合体(a)または(b)に加えて、他の熱可塑性樹脂を共存させてもよい。

20

【0131】

重合工程で得られたアクリル系共重合体(a)または(b)の分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基とを予め環化縮合反応させて環化縮合反応率をある程度上げておき、引き続き、脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応を行う形態の場合、予め行う環化縮合反応で得られたアクリル系共重合体(分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基との少なくとも一部が環化縮合反応したアクリル系共重合体)と溶剤を、そのまま脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応に導入してもよいし、必要に応じて、前記共重合体(分子鎖中に存在するヒドロキシ基またはカルボキシル基とエステル基との少なくとも一部が環化縮合反応したアクリル系共重合体)を単離してから溶剤を再添加するなどのその他の処理を経てから脱揮工程を同時に併用した環化縮合反応に導入しても構わない。

30

【0132】

脱揮工程は、環化縮合反応と同時に終了することには限らず、環化縮合反応の終了から時間をおいて終了しても構わない。

【0133】

アクリル系共重合体(a)または(b)を環化縮合反応させて得られた、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中に正の位相差を与えるラクトン環構造または無水グルタル酸構造を有するアクリル系共重合体、あるいは、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、分子鎖中に正の位相差を与えるN-置換マレイミド環構造を有するアクリル系共重合体に含まれる異物数は、アクリル系共重合体の製造工程および/またはフィルム製膜工程において、アクリル系共重合体の溶液または熔融液を、例えば、濾過精度1.5～15μmのリーフディスク型ポリマーフィルターなどで濾過することにより、減少させることができる。

40

【0134】

低複屈折共重合体の用途および成形

本発明のアクリル系共重合体は、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、機械的強度、成

50

形加工性などの所望の特性を備えると共に、窒素原子を含まない場合には、さらに低着色性を備え、特に高い光学的等方性を有する低複屈折材料であるので、例えば、光学レンズ、光学プリズム、光学フィルム、光学ファイバー、光学ディスクなどの用途に有用である。これらの用途のうち、光学レンズ、光学プリズム、光学フィルムなどが特に好ましい。

【0135】

本発明のアクリル系共重合体は、用途に応じて様々な形状に成形することができる。成形可能な形状としては、例えば、フィルム、シート、プレート、ディスク、ブロック、ボール、レンズ、ロッド、ストランド、コード、ファイバーなどが挙げられる。成形方法としては、従来公知の成形方法の中から形状に応じて適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。

10

【0136】

以下、特に好ましい用途である光学フィルムを一例として、本発明のアクリル系共重合体からフィルムを製造する方法について詳しく説明する。

【0137】

<フィルムの製造>

本発明のアクリル系共重合体からフィルムを製造するには、例えば、オムニミキサーなど、従来公知の混合機でフィルム原料をブレンドした後、得られた混合物を押出混練する。この場合、押出混練に用いる混合機は、特に限定されるものではなく、例えば、単軸押出機、二軸押出機などの押出機や加圧ニーダーなど、従来公知の混合機を用いることができる。

20

【0138】

フィルム成形の方法としては、例えば、溶液キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法、カレンダー法、圧縮成形法など、従来公知のフィルム成形法が挙げられる。これらのフィルム成形法のうち、溶液キャスト法（溶液流延法）、溶融押出法が特に好ましい。

【0139】

溶液キャスト法（溶液流延法）に使用する溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

30

【0140】

溶液キャスト法（溶液流延法）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、スピンコーターなどが挙げられる。

【0141】

溶融押出法としては、例えば、Tダイ法、インフレーション法などが挙げられ、その際の成形温度は、フィルム原料のガラス転移温度に応じて適宜調節すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、好ましくは150～350、より好ましくは200～300である。

40

【0142】

Tダイ法でフィルム成形する場合は、公知の単軸押出機や二軸押出機の先端部にTダイを取り付け、フィルム状に押出されたフィルムを巻取って、ロール状のフィルムを得ることができる。この際、巻取りロールの温度を適宜調整して、押出方向に延伸を加えることで、1軸延伸することも可能である。また、押出方向と垂直な方向にフィルムを延伸することにより、同時2軸延伸、逐次2軸延伸などを行うこともできる。

【0143】

本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムは、未延伸フィルムまたは延伸フィルム

50

のいずれでもよい。延伸フィルムである場合は、1軸延伸フィルムまたは2軸延伸フィルムのいずれでもよい。2軸延伸フィルムである場合は、同時2軸延伸フィルムまたは逐次2軸延伸フィルムのいずれでもよい。2軸延伸した場合は、機械的強度が向上し、フィルム性能が向上する。本発明のアクリル系共重合体は、その他の熱可塑性樹脂を混合することにより、延伸しても位相差の増大を抑制することができ、光学的等方性を保持したフィルムを得ることができる。

【0144】

延伸温度は、フィルム原料であるアクリル系共重合体のガラス転移温度近傍であることが好ましく、具体的には、好ましくは(ガラス転移温度 - 30) ~ (ガラス転移温度 + 100)、より好ましくは(ガラス転移温度 - 20) ~ (ガラス転移温度 + 80)の範囲内である。延伸温度が(ガラス転移温度 - 30)未満であると、十分な延伸倍率が得られないことがある。逆に、延伸温度が(ガラス転移温度 + 100)を超えると、共重合体の流動(フロー)が起こり、安定な延伸が行えなくなることがある。

10

【0145】

面積比で定義した延伸倍率は、好ましくは1.1 ~ 2.5倍、より好ましくは1.3 ~ 10倍の範囲内である。延伸倍率が1.1倍未満であると、延伸に伴う靱性の向上につながらないことがある。逆に、延伸倍率が2.5倍を超えると、延伸倍率を上げるだけの効果が認められないことがある。

【0146】

延伸速度は、一方向で、好ましくは10 ~ 20,000%/min、より好ましくは100 ~ 10,000%/minの範囲内である。延伸速度が10%/min未満であると、十分な延伸倍率を得るために時間がかかり、製造コストが高くなることがある。逆に、延伸速度が20,000%/minを超えると、延伸フィルムの破断などが起こることがある。

20

【0147】

なお、本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムは、その光学的等方性や機械的特性を安定化させるために、延伸処理後に熱処理(アニーリング)などを行うことができる。熱処理の条件は、従来公知の延伸フィルムに対して行われる熱処理の条件と同様に適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。

【0148】

本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムは、その厚さが好ましくは5 ~ 200 μm 、より好ましくは10 ~ 100 μm である。厚さが5 μm 未満であると、フィルムの強度が低下するだけでなく、他の部品に貼着して耐久性試験を行うと捲縮が大きくなることがある。逆に、厚さが200 μm を超えると、フィルムの透明性が低下するだけでなく、透湿性が小さくなり、他の部品に貼着する際に水系接着剤を用いた場合、その溶剤である水の乾燥速度が遅くなることがある。

30

【0149】

本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムは、その表面の濡れ張力が、好ましくは40 mN/m以上、より好ましくは50 mN/m以上、さらに好ましくは55 mN/m以上である。表面の濡れ張力が少なくとも40 mN/m以上であると、本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムと他の部品との接着強度がさらに向上する。表面の濡れ張力を調整するために、例えば、コロナ放電処理、オゾン吹き付け、紫外線照射、火炎処理、化学薬品処理、その他の従来公知の表面処理を施すことができる。

40

【0150】

本発明のアクリル系共重合体からなるフィルムには、種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤；耐光安定剤、耐候安定剤、熱安定剤などの安定剤；ガラス繊維、炭素繊維などの補強材；フェニルサリチレート、(2,2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤；近赤外線吸収剤；トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート、トリアリルホスフェート、酸化アンチモンなどの

50

難燃剤；アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などの帯電防止剤；無機顔料、有機顔料、染料などの着色剤；有機充填剤や無機充填剤；樹脂改質剤；可塑剤；滑剤；帯電防止剤；などが挙げられる。

【0151】

本発明のアクリル系共重合体からなるフィルム中における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%、さらに好ましくは0～0.5質量%である。

【実施例】

【0152】

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り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可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0153】

まず、分子鎖中に負の位相差を与える構造単位と共に、正の位相差を与える構造単位として、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体およびフィルムの評価方法について説明する。

【0154】

<重合反応率、共重合体組成分析>

重合反応時の反応率およびアクリル系共重合体中の特定単量体単位の含有率は、得られた重合反応混合物中の未反応単量体の量をガスクロマトグラフ（GC17A、（株）島津製作所製）を用いて測定して求めた。

【0155】

<ダイナミックTG>

アクリル系共重合体（またはアクリル系共重合体溶液もしくはペレット）をいったんテトラヒドロフランに溶解または希釈し、過剰のヘキサンまたはメタノールに投入して再沈殿を行い、取り出した沈殿物を真空乾燥（1mmHg（1.33hPa）、80℃、3時間以上）することによって揮発成分などを除去し、得られた白色固形状の樹脂を以下の方法（ダイナミックTG法）で分析した。

測定装置：差動型示差熱天秤（Thermo Plus 2 TG-8120 ダイナミックTG、（株）リガク製）

測定条件：試料量5～10mg

昇温速度：10℃/min

雰囲気：窒素フロー200mL/min

方法：階段状等温制御法（60℃から500℃までの範囲内における質量減少速度値0.005%/s以下に制御）

【0156】

<ラクトン環構造の含有割合>

まず、得られたアクリル系共重合体組成からすべてのヒドロキシ基がメタノールとして脱アルコールした際に起こる質量減少量を基準にし、ダイナミックTG測定において質量減少が始まる前の150℃からアクリル系共重合体の分解が始まる前の300℃までの脱アルコール反応による質量減少から、脱アルコール反応率を求めた。

【0157】

すなわち、ラクトン環構造を有するアクリル系共重合体のダイナミックTG測定において150℃から300℃までの間の質量減少率の測定を行い、得られた実測値を実測質量減少率（X）とする。他方、当該共重合体の組成から、そのアクリル系共重合体組成に含まれるすべてのヒドロキシ基がラクトン環の形成に関与するためにアルコールになり脱アルコールすると仮定した時の質量減少率（すなわち、その組成上において100%脱アルコール反応が起きたと仮定して算出した質量減少率）を理論質量減少率（Y）とする。なお、理論質量減少率（Y）は、より具体的には、アクリル系共重合体中の脱アルコール反応に関与する構造（ヒドロキシ基）を有する原料単量体のモル比、すなわち当該共重合体

組成における原料単量体の含有率から算出することができる。これらの値を脱アルコール計算式：

$$1 - (\text{実測質量減少率} (X) / \text{理論質量減少率} (Y))$$

に代入してその値を求め、百分率(%)で表記すると、脱アルコール反応率が得られる。そして、この脱アルコール反応率の分だけ所定のラクトン環化が行われたものとして、ラクトン環化に關与する構造(ヒドロキシ基)を有する原料単量体の当該共重合体組成における含有量(質量比)に、脱アルコール反応率を乗じることで、当該共重合体中におけるラクトン環構造の含有割合を算出することができる。

【0158】

一例として、後述の実施例1で得られたペレットにおけるラクトン環構造の含有割合を計算する。このアクリル系共重合体の理論質量減少率(Y)を求めてみると、メタノールの分子量は32であり、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルの分子量は116であり、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルのアクリル系共重合体中の含有率(質量比)は組成上20.0質量%であるから、 $(32 / 116) \times 20.0 = 5.52$ 質量%となる。他方、ダイナミックTG測定による実測質量減少率(X)は0.25質量%であった。これらの値を上記の脱アルコール計算式に当てはめると、 $1 - (0.25 / 5.52) = 0.955$ となるので、脱アルコール反応率は、95.5%である。そして、アクリル系共重合体では、この脱アルコール反応率の分だけ所定のラクトン環化が行われたものとして、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルの当該共重合体中における含有率(20.0質量%)に、脱アルコール反応率(95.5% = 0.955)を乗じると、当該共重合体中におけるラクトン環構造の含有割合は、 $19.1 (20.0 \times 0.955)$ 質量%となる。

【0159】

<重量平均分子量>

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ(GPCシステム、東ソー(株)製)を用いて、ポリスチレン換算により求めた。

【0160】

<ガラス転移温度>

ガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(DSC-8230、(株)リガク製)を用いて、窒素ガス雰囲気下、-アルミナをリファレンスとし、JIS-K-7121に準拠して、試料約10mgを常温から200℃まで昇温速度10℃/minで昇温して得られたDSC曲線から中点法で算出した。

【0161】

<全光線透過率>

全光線透過率は、濁度計(NDH-1001DP、日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

【0162】

<面方向の位相差>

面方向の厚さ100μmあたりの位相差は、位相差測定装置(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長589nmにおける位相差を測定し、得られた値をフィルムの厚さ100μmに換算して測定値とした。

【0163】

<加熱後の着色度(YI)>

加熱後の着色度(YI)は、アクリル系共重合体の試料1gを試験管にとり、ヒートブロックを用いて、空気雰囲気中、280℃で60分間加熱した後、試料を取り出し、この試料をクロロホルムに溶解した15質量%溶液を、光路長1cmの石英セルに入れ、JIS-K-7103に準拠して、色差計(SZ-90、日本電色工業(株)製)を用いて、透過光で測定した。

【0164】

実施例1

まず、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素ガス導入管を備えた容量30Lの反応容器に、メタクリル酸メチル7kg、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル2kg、スチレン1kg、メチルイソブチルケトン10kg、n-ドデシルメルカプタン5gを仕込んだ。

【0165】

この反応容器に窒素ガスを導入しながら、105℃まで昇温し、還流したところで、重合開始剤として、t-アミル-3,5,5-トリメチルヘキサノエート5gを添加すると同時に、メチルイソブチルケトン230gにt-アミル-3,5,5-トリメチルヘキサノエート10gを溶解した溶液を2時間かけて滴下しながら、還流下、約105~120℃で溶液重合を行い、さらに4時間かけて熟成を行った。

10

【0166】

得られたアクリル系共重合体溶液に、リン酸ステアрил/リン酸ジステアрил混合物(Phoslex A-18、堺化学工業(株)製)30gを添加し、還流下、約90~120℃で5時間、環化縮合反応を行った。次いで、得られたアクリル系共重合体溶液を、バレル温度260℃、回転数100rpm、減圧度13.3~400hPa(10~300mmHg)、リアベント数1個、フォアベント数4個のベントタイプスクリュ-二軸押出機(φ=29.75mm、L/D=30)に、樹脂量換算で、2.0kg/hの処理速度で導入し、この押出機内で、さらに環化縮合反応と脱揮を行い、押し出すことにより、低複屈折共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は145,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は127℃であった。

20

【0167】

得られたペレットをメチルエチルケトンに溶解させ、溶液キャスト法で厚さ60μmの未延伸フィルムを作製した。さらに、この未延伸フィルムを、延伸温度100℃、延伸速度0.1m/min、延伸倍率1.5倍の条件で1軸延伸することにより、厚さ50μmの延伸フィルムを得た。これらのフィルムの光学特性の測定を行ったところ、未延伸フィルムは、全光線透過率が93%、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が0.9nmであり、延伸フィルムは、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が7.0nmであった。結果を表1に示す。

【0168】

比較例1

実施例1と同様の反応容器に、メタクリル酸メチル8kg、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル2kg、メチルイソブチルケトン10kg、n-ドデシルメルカプタン5gを仕込んだこと以外は、実施例1と同様にして、低複屈折共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は150,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は131℃であった。

30

【0169】

得られたペレットを実施例1と同様の条件下で製膜し、厚さ60μmの未延伸フィルムを作製した。さらに、この未延伸フィルムを実施例1と同様の条件下で延伸し、厚さ50μmの延伸フィルムを作製した。これらのフィルムの光学特性の測定を行ったところ、未延伸フィルムは、全光線透過率が93%、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が1.2nmであり、延伸フィルムは、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が33.5nmであった。結果を表1に示す。

40

【0170】

比較例2

比較例1で得られたペレットと、アクリロニトリル-スチレン樹脂(トーヨーAS-A S20、東洋スチレン(株)製)とを、質量比90/10で、単軸押出機(スクリュ-30mm)を用いて混練押出することにより、透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は150,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は127℃であった。

50

【 0 1 7 1 】

得られたペレットを実施例 1 と同様の条件下で製膜し、厚さ 6 0 μm の未延伸フィルムを作製した。さらに、この未延伸フィルムを実施例 1 と同様の条件下で延伸し、厚さ 5 0 μm の延伸フィルムを作製した。これらのフィルムの光学特性の測定を行ったところ、未延伸フィルムは、全光線透過率が 9 3 . 5 %、面方向の厚さ 1 0 0 μm あたりの位相差が 0 . 5 nm であり、延伸フィルムは、面方向の厚さ 1 0 0 μm あたりの位相差が 2 . 8 nm であった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 2 】

【 表 1 】

	アクリル系共重合体 (組成*は質量比)	ガラス 転移温度 (°C)	面方向の厚さ100μmあたりの位相差 (nm)			全光線 透過率 (%)	加熱後の 着色度 (YI)
			1.5倍延伸後	延伸前	延伸前後の差		
実施例 1	MHMA/MMA/ST = 20/70/10	127	7.0	0.9	6.1	93	10
比較例 1	MHMA/MMA = 30/70	131	33.5	1.2	32.3	93	10
比較例 2	MHMA/MMA = 30/70 + AS	127	2.8	0.5	2.3	93.5	30

* MHMAは2- (ヒドロキシメチル) アクリル酸メチル、MMAはメタクリル酸メチル、ASはアクリロニトリルメタクリレン樹脂を表す。
MHMAとMMAとは環化縮合してラクトン環構造を形成する。

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

50

表 1 から明らかなように、実施例 1 のアクリル系共重合体は、正の位相差を与えるラクトン環構造と負の位相差を与える構造単位とを有するので、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、低着色性、機械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、1.5 倍延伸した後でも、特に面方向の位相差が非常に低く、低複屈折共重合体である。

【0174】

これに対し、比較例 1 のアクリル系共重合体は、負の位相差を与える構造単位を有しないので、透明性や耐熱性に優れ、低い加熱後の着色度 (YI) を有するが、1.5 倍延伸した後に、特に面方向の位相差が非常に高く、高複屈折共重合体である。比較例 2 の熱可塑性樹脂組成物は、透明性や耐熱性に優れているが、2 種類の樹脂のブレンドであり、単独のアクリル系共重合体ではないので、本発明の範囲外である。なお、比較例 2 のように、樹脂をブレンドすると、一般的に、加熱後の着色度 (YI) が高くなる傾向がある。

10

【0175】

かくして、ラクトン環含有重合体に他の樹脂をブレンドするのではなく、ラクトン環含有重合体に予め負の位相差を与える構造単位を共重合すれば、ブレンドによる複屈折の調整が不必要となり、高い光学的等方性を有する低複屈折材料が容易に得られることがわかる。

【0176】

次いで、分子鎖中に正の位相差を与える構造単位と共に、負の位相差を与える構造単位として芳香族単量体由来の構造単位を有するアクリル系共重合体およびフィルムの評価方法について説明する。

20

【0177】

<重量平均分子量>

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC システム、東ソー (株) 製) を用いて、ポリスチレン換算により求めた。

【0178】

<ガラス転移温度>

ガラス転移温度 (Tg) は、示差走査熱量計 (DSC - 8230、(株) リガク製) を用いて、窒素ガス雰囲気下、 α -アルミナをリファレンスとし、JIS - K - 7121 に準拠して、試料約 10 mg を常温から 200 まで昇温速度 20 / min で昇温して得られた DSC 曲線から始点法で算出した。

30

【0179】

<全光線透過率>

全光線透過率は、濁度計 (NDH - 1001DP、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

【0180】

<位相差>

位相差は、位相差測定装置 (KOBRA - 21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 589 nm における位相差を測定し、得られた値をフィルムの厚さ 100 μ m に換算して測定値とした。

【0181】

40

<着色度 (YI)>

着色度 (YI) は、アクリル系重合体の試料をクロロホルムに溶解した 1.5 質量% 溶液を、光路長 1 cm の石英セルに入れ、JIS - K - 7103 に準拠して、色差計 (SZ - 90、日本電色工業 (株) 製) を用いて、透過光で測定した。

【0182】

<異物>

異物数は、アクリル系共重合体の試料 1 g を清浄な溶剤に溶解し、パーティクルカウンター (SUSS - C16 HCB - LD - 50AC、PARTICLE MEASURING SYSTEMS INC. 製) を用いて、平均粒子径 20 μ m 以上のものを異物としてカウントした。

50

【0183】

<耐屈曲性>

JIS-K-5400 8.1「耐屈曲性」(1994年版)に準拠して、試料フィルムを25、65%RHの雰囲気下で1時間以上静置した後、折り曲げ半径1mmで約1秒かけて180°折り曲げた。1軸延伸フィルムの場合は、延伸方向と、延伸方向に垂直な方向とについて、それぞれ試験を行い、2軸延伸フィルムの場合は、直交する2つの延伸方向で試験を行った。2方向ともクラックが生じない場合を「○」、1方向のみクラックが生じた場合を「△」、2方向ともクラックが生じた場合を「×」として評価した。

【0184】

実施例2

まず、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素ガス導入管を備えた容量30Lの反応容器に、メタクリル酸メチル7,950g、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル1,500g、スチレン550g、トルエン10,000gを仕込んだ。

【0185】

この反応容器に窒素ガスを導入しながら、105℃まで昇温し、還流したところで、重合開始剤として、t-アミルパーオキシソナノエート12gを添加すると同時に、トルエン136gにt-アミルパーオキシソナノエート24gを溶解した溶液を2時間かけて滴下しながら、還流下、約105~110℃で溶液重合を行い、さらに4時間かけて熟成を行った。

【0186】

得られたアクリル系共重合体溶液に、リン酸オクチル(Phoslex A-8、堺化学工業(株)製)10gを添加し、加圧下、約120℃で5時間、環化縮合反応を行った。次いで、得られたアクリル系共重合体溶液を、濾過精度が10μmのリーフディスク型ポリマーフィルター(5インチ(12.7cm))5枚、長瀬産業(株)製)を備え、リアベント数1個、フォアベント数4個のベントタイプスクリー二軸押出機(φ=29.75mm、L/D=30)に、樹脂量換算で、2.0kg/hの処理速度で導入し、バレル温度240℃、回転数120rpm、減圧度13.3~400hPa(10~300mmHg)で脱揮処理を行うと同時に、ポリマーフィルター処理を行った。上記処理の際に、第2フォアベントと第3フォアベントとの中間で、発泡抑制剤としてオクチル酸亜鉛(ニッカオクチクス亜鉛、日本化学産業(株)製)を、トルエン溶液の形態で得られるアクリル系共重合体に対して、1,400ppmとなるように注入した。

【0187】

二軸押出機の先端部に、濾過処理した清浄な冷却水で満たした水槽を配置し、ストランドを冷却し、ペレタイザーに導入することにより、ラクトン環を有する構造単位と芳香族単量体由来の構造単位とを有する耐熱性アクリル樹脂の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は135,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は124℃であった。なお、ペレットを製造する間、ダイスからペレタイザーまで、環境清浄度5,000以下となるようにクリーンスペースを設けた。

【0188】

得られたアクリル系共重合体のペレットを、バリアフライン型スクリーを有するベント付き単軸押出機に仕込んだ。また、ホッパー下部に窒素導入管を設けて押出機内に窒素ガスを導入した。ベント口から吸引を行いながら、バリアフライン型スクリーで溶融し、ギアポンプを用いて、濾過精度5μmのリーフディスク型ポリマーフィルター(5インチ(12.7cm)、長瀬産業(株)製)で濾過し、Tダイから冷却ロール上に押し出してフィルムを成形した。

【0189】

得られたフィルムを、オートグラフ(AGS-100D、(株)島津製作所製)を用いて、延伸温度130℃、延伸速度400%/min、延伸倍率2倍の条件で1軸延伸することにより、厚さ80μmの延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光学特性の測定を行ったところ、全光線透過率が93%、面方向の厚さ100μmあたりの位相差が5.6

10

20

30

40

50

nmであり、厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が1.4 nmであった。結果を表2に示す。

【0190】

実施例3

反応容器に仕込んだ単量体の組成を、メタクリル酸メチル8,800 g、N-フェニルマレイミド1,000 g、スチレン200 gとし、環化縮合工程を行わず、脱揮処理中に発泡抑制剤を注入しなかったこと以外は、実施例2と同様にして、N-フェニルマレイミド環を有する構造単位と芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は160,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は126 であった。

10

【0191】

得られたアクリル系共重合体のペレットを用いて、実施例2と同様にして、未延伸フィルムおよび延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光学特性の測定を行ったところ、全光線透過率が89%、面方向の厚さ100 μmあたりの位相差が8.8 nmであり、厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が4.3 nmであった。結果を表2に示す。

【0192】

実施例4

反応容器に仕込んだ単量体の組成を、メタクリル酸メチル8,000 g、メタクリル酸1,000 g、スチレン1,000 gとしたこと以外は、実施例2と同様にして、無水グルタル酸構造を有する構造単位と芳香族単量体由来の構造単位とを有するアクリル系共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は128,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は124 であった。

20

【0193】

得られたアクリル系共重合体のペレットを用いて、実施例2と同様にして、未延伸フィルムおよび延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光学特性の測定を行ったところ、全光線透過率が92%、面方向の厚さ100 μmあたりの位相差が7.2 nmであり、厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が3.2 nmであった。結果を表2に示す。

【0194】

比較例3

反応容器に仕込んだ単量体の組成を、メタクリル酸メチル9,000 g、N-フェニルマレイミド1,000 gとし、環化縮合工程を行わず、脱揮処理中に発泡抑制剤を注入しなかったこと以外は、実施例2と同様にして、N-フェニルマレイミド環を有する構造単位を有するが、芳香族単量体由来の構造単位を有しないアクリル系共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は170,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は125 であった。

30

【0195】

得られたアクリル系共重合体のペレットを用いて、実施例2と同様にして、未延伸フィルムおよび延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光学特性の測定を行ったところ、全光線透過率が92%、面方向の厚さ100 μmあたりの位相差が51 nmであり、厚さ方向の厚さ100 μmあたりの位相差が58 nmであった。結果を表2に示す。

40

【0196】

比較例4

反応容器に仕込んだ単量体の組成を、メタクリル酸メチル8,000 g、メタクリル酸2,000 gとしたこと以外は、実施例2と同様にして、無水グルタル酸構造を有するが、芳香族単量体由来の構造単位を有しないアクリル系共重合体の透明なペレットを得た。ゲル浸透クロマトグラフにより求めた重量平均分子量は165,000であった。DSC測定により求めたガラス転移温度は125 であった。

【0197】

得られたアクリル系共重合体のペレットを用いて、実施例2と同様にして、未延伸フィルムおよび延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの光学特性の測定を行ったところ、全

50

光線透過率が94%、面方向の厚さ100 μm あたりの位相差が65 nmであり、厚さ方向の厚さ100 μm あたりの位相差が82 nmであった。結果を表2に示す。

【0198】

【表 2】

	アクリル系共重合体 (組成*は質量比)	ガラス 転移温度 (°C)	厚さ100 μ mあたりの位相差 (nm)		全光線 透過率 (%)	着色度 (YI)	異物数 (個/g)	耐屈曲性
			面方向	厚さ方向				
実施例 2	MEMA/MMA/ST = 15/79.5/5.5	124	5.6	1.4	93	0.7	5	○
実施例 3	PMI/MMA/ST = 10/88/2	126	8.8	4.3	89	3.1	10	○
実施例 4	MAA/MMA/ST = 10/80/10	124	7.2	3.2	92	0.9	7	○
比較例 3	PMI/MMA = 10/90	125	51	58	92	3.0	280	○
比較例 4	MAA/MMA = 20/80	125	65	82	94	0.8	305	○

*MEMAは2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、MMAはメタクリル酸メチル、STはスチレン、PMIはN-フェニルマレイミド、MAAはメタクリル酸を表す。
MEMAとMMAとは環化縮合してラクトン環構造を形成し、MAAとMMAとは環化縮合して無水グルタル酸構造を形成する。

表 2 から明らかなように、実施例 2 のアクリル系共重合体は、正の位相差を与えるラク
トン環構造と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するので、透明性や
耐熱性に優れるだけでなく、低着色性、延伸後の機械的強度、成形加工性などの所望の特
性を備えると共に、面方向および厚さ方向の位相差が非常に低く、低複屈折共重合体であ
る。また、実施例 3 のアクリル系共重合体は、正の位相差を与える N - 置換マレイミド環
構造と負の位相差を与える芳香族単量体由来の構造単位とを有するので、窒素原子を含有
することから、着色度 (YI) が少し高いものの、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、
延伸後の機械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、面方向および厚さ方
向の位相差が非常に低く、低複屈折共重合体である。さらに、実施例 4 のアクリル系共重
合体は、正の位相差を与える無水グルタル酸構造と負の位相差を与える芳香族単量体由来
の構造単位とを有するので、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、低着色性、延伸後の機
械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、面方向および厚さ方向の位相差
が非常に低く、低複屈折共重合体である。

10

【 0 2 0 0 】

これに対し、比較例 3 のアクリル系共重合体は、正の位相差を与える N - 置換マレイミ
ド環構造を有するが、負の位相差を与える構造単位を有しないので、透明性や耐熱性に優
れるものの、窒素原子を含有することから、着色度 (YI) が少し高く、また、面方向お
よび厚さ方向の位相差が非常に高く、高複屈折共重合体である。また、比較例 4 のアクリ
ル系共重合体は、正の位相差を与える無水グルタル酸構造を有するが、負の位相差を与
える構造単位を有しないので、透明性や耐熱性に優れるだけでなく、低着色性、延伸後の機
械的強度、成形加工性などの所望の特性を備えるものの、面方向および厚さ方向の位相差
が特に延伸後に非常に高く、高複屈折共重合体である。

20

【 0 2 0 1 】

かくして、アクリル系重合体に位相差を調整するための樹脂をブレンドするのではなく
、アクリル系重合体に正の位相差を与える構造単位と負の位相差を与える構造単位とを共
重合すれば、ブレンドによる複屈折の調整が不必要となり、高い光学的等方性を有する低
複屈折材料が容易に得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】**【 0 2 0 2 】**

本発明のアクリル系共重合体は、透明性や耐熱性に優れているだけでなく、機械的強度
、成形加工性などの所望の特性を備えると共に、窒素原子を含まない場合には、さらに低
着色性を備え、特に高い光学的等方性を有しているので、光学用途などに幅広く使用する
ことができ、特に光学材料に関連する分野に多大の貢献をなすものである。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 和泉 博子
茨城県つくば市観音台1丁目25-12 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 中田 善知
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 前田 順啓
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開平10-324714(JP,A)
特開2003-313237(JP,A)
国際公開第2005/054311(WO,A1)
特開2006-171464(JP,A)
特開2004-168882(JP,A)
特開平09-241323(JP,A)
特開平05-086252(JP,A)
特開平03-244608(JP,A)
特開昭63-199710(JP,A)
特開2004-018710(JP,A)
特開2002-120326(JP,A)
特開2001-151814(JP,A)
国際公開第2007/099927(WO,A1)
特開平01-313507(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F	8/00 - 8/50
G02B	5/30
C08J	5/18