

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年8月7日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/064526 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 53/00, G02B 5/02 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 禎二 (KO-HARA, Teiji) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00799
- (22) 国際出願日: 2003年1月28日 (28.01.2003)
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒101-0064 東京都千代田区猿樂町2丁目1番1号桐山ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-20760 2002年1月29日 (29.01.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-DIFFUSING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光拡散性樹脂組成物

(57) Abstract: A light-diffusing composition having an alicyclic structure-containing block copolymer and a filler, in which the alicyclic structure-containing block copolymer has a polymer block [A] containing a specific repeating unit [1] in an amount of 90% by weight or more and another polymer block [B] containing a specific repeating unit [2] and/or another specific repeating unit [3] in a total amount of 30% by weight or more and which has a flexural modulus determined by molding the composition into a plate of 2 mm in thickness and measuring at 25 ° C in accordance with ASTM-D790 of from 10,000 to 27,000 kgf/cm². Thus, a light-diffusing composition appropriate for molded light-diffusing articles (a light-diffusing plate, etc.) which has a high light permeability, excellent light-diffusing properties and such a high mechanical strength as being hardly broken at molding or practically using is provided.

(57) 要約:

脂環式構造含有ブロック共重合体と、充填剤とを、有する光拡散性樹脂組成物であって、前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、特定の繰り返し単位 [1] を90重量%以上含有する重合体ブロック [A] と、特定の繰り返し単位 [2] 及び/又は特定の繰り返し単位 [3] を合計で30重量%以上含有する重合体ブロック [B] とを、有し、ASTM-D790法に基づいて厚さ2mmの板に成形して測定された、25℃における曲げ弾性率が、10,000~27,000 kgf/cm² である光拡散性樹脂組成物である。本発明によれば、光透過性と光拡散性が共に優れ、さらに成形加工時や実使用時にも割れ難い機械強度を有する、光拡散板等の光拡散性成形体に好適な光拡散性樹脂組成物が提供される。



WO 03/064526 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

光拡散性樹脂組成物

発明の属する技術分野

本発明は、光透過性、光拡散性及び成形加工性に優れた光拡散性樹脂組成物と、該光拡散性樹脂組成物から成る光拡散性成形体とに、関する。

背景技術

光拡散性成形体は、入射した光を拡散させて出射する成形体である。この光拡散性成形体は、全体を均一に照射したいが、光源との位置関係などによりそれが困難である場合などに用いられる。例えば、バックライト型の液晶ディスプレイでは、光源とディスプレイ裏面との間に板状の該成形体を設置して、液晶のすぐ近くのバックライト光源からの光がディスプレイ表面から均一に出射され、ディスプレイ上で明暗が生じないようにしている。

このような光拡散性成形体は、光源の光を有効に利用するために、入射光に対する出射光の割合、すなわち平行光線透過率と拡散光線透過率を合わせた全光線透過率が高くなってはならない。そのため、入射面で光を反射しにくく、かつ、光を吸収しにくいことが要求される。また、光を拡散させるという目的から拡散光線透過率が十分大きくなくては機能しない。

光拡散性成形体として、透明樹脂マトリックス中に粒子を分散させたものが知られている（例えば、特開平5-281408号公報や特開平6-107881号公報など）。この成形体では、分散させる粒子数を多くすると、光拡散性が向上するが光透過性が低下する。逆に粒子数を少なくすると、光透過性は向上するが光拡散性が低下する。光透過性と光拡散性とは逆相関の関係にある。そのため、用途によっては、光透過性あるいは光拡散性のどちらかが不足することがあり、光透過性と光拡散性が共に高い光拡散性成形体が求められていた。

そこで、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のマトリックスに透明な高分子微粒子を分散させてなる光拡散性樹脂組成物及びそれによって成形された光拡散板が提案

されている（特開平８－３２７８０６号広報）。

しかし、この組成物からなる光拡散板は、実用上、十二分の特性を有しているが、成形条件などの選択の仕方で、耐光安定性や寸法精度などが若干不足することがある。

上記問題点を解決するために、透明樹脂としてポリスチレンの芳香環部分を水素添加した樹脂、あるいは、脂環式構造含有エチレン性不飽和単量体単位を含有する樹脂を使用した光拡散性樹脂組成物が提案されている（例えば、特開２００１－１３１４１９号公報、特開２００１－２０１６１３号公報）。

しかし、液晶ディスプレイが従来以上に大型・薄型化されていく状況にあつては、射出成形等により大型且つ薄型の光拡散板を成形する際、ゲートが細くなってくると離型時にゲート部が割れたり、成形後の切削加工時にクラック等が発生する可能性があつた。

発明の開示

本発明の目的は、光透過性及び光拡散性に優れ、さらに、大型且つ薄型の成形体を成形しても成形時や加工時に割れやクラック等が発生しない程に機械的強度に優れる光拡散性樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて成形した光拡散性成形体を提供することである。

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定ブロック組成の芳香族ビニル化合物と共役ジエンとのブロック共重合体を芳香環まで水素化してなる特定構造のブロック共重合体中に、透明な有機充填剤及び／又は無機充填剤を分散させてなる、弾性率が特定値以上である光拡散性樹脂組成物を用いて光拡散板を射出成形することにより、ゲートが細くなっても金型離型時にも割れが発生せず、切削加工時にもクラック等が発生しない程に機械的強度が向上することを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明によれば、

脂環式構造含有ブロック共重合体と、充填剤とを、有する光拡散性樹脂組成物であつて、

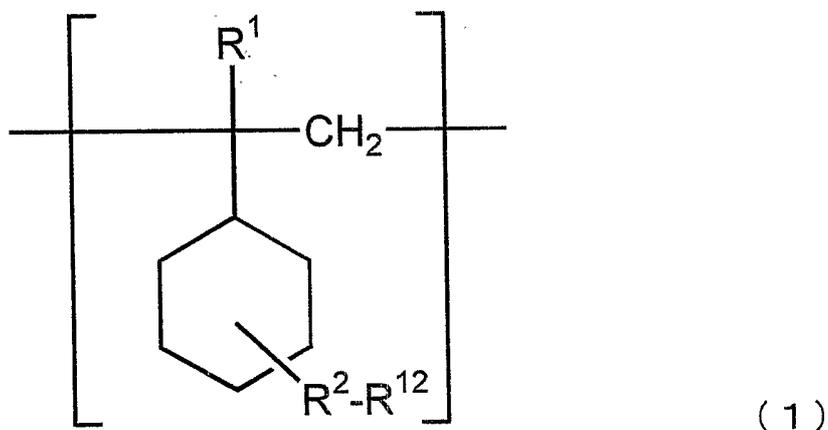
前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、

下記式（１）で表される繰り返し単位〔１〕を９０重量％以上含有する重合体ブロック〔Ａ〕と、

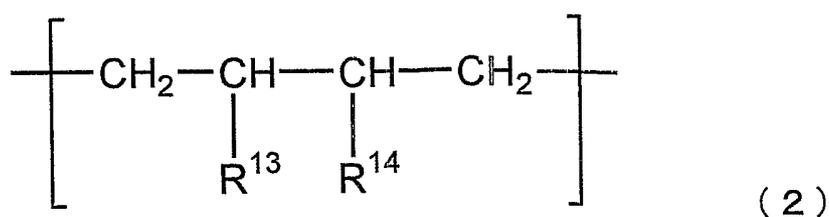
下記式（２）で表される繰り返し単位〔２〕及び／又は下記式（３）で表される繰り返し単位〔３〕を合計で３０重量％以上含有する重合体ブロック〔Ｂ〕とを、有し、

ＡＳＴＭ－Ｄ７９０法に基づいて厚さ２ｍｍの板に成形して測定された、２５℃における曲げ弾性率が、１０，０００～２７；０００ｋｇｆ／ｃｍ^２である

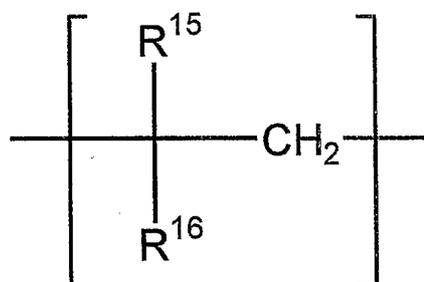
光拡散性樹脂組成物が提供される。



（式（１）中、 R^1 は水素原子、又は炭素数１～２０のアルキル基を表し、 R^2-R^{12} は R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} を意味し、これらはそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン基を表す。 R^2-R^{12} は各々同一であっても、異なってもよい。）



(式(2)中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン基又はアリール基を表す。)



(3)

(式(3)中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン基又はアリール基を表す。)

好ましくは、前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、1個の前記重合体ブロック[B]の両端に2個の前記重合体ブロック[A]が結合した([A]-[B]-[A])型のトリブロック共重合体である。

好ましくは、前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、20,000～400,000の重量平均分子量(Mw)を持ち、該重量平均分子量(Mw)がテトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の値である。

好ましくは、前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、3以下の、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)を持ち、該重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)とがテトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の値である。

好ましくは、前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、リビングアニオン重合により得られたものである。

好ましくは、前記充填剤が、1 μm以上30 μm以下の平均粒径を持つ。

好ましくは、前記充填剤が、重合体又は該重合体の架橋物からなる有機充填剤である。

好ましくは、前記有機充填剤が、70%以上の全光線透過率を持ち、該全光線透過率が厚さ1mmの板状成形体にしたときの値である。

好ましくは、前記脂環式構造含有ブロック共重合体の屈折率を n_1 とし、前記有機充填剤の屈折率を n_2 としたとき、該 n_1 と n_2 との比(n_1/n_2)又は(n_2/n_1)が、1.01以上1.2以下である。

好ましくは、前記有機充填剤が、ポリスチレン系重合体、ポリシロキサン系重合体又はそれらの架橋物からなる微粒子である。

好ましくは、前記充填剤が、タルク、酸化ケイ素、アルミナ及びシリカアルミナからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤である。

本発明によれば、上記いずれかの光拡散性樹脂組成物を成形してなる光拡散性成形体が提供される。

好ましくは、本発明に係る光拡散性成形体は、光拡散板である。

発明を実施するための最良の形態

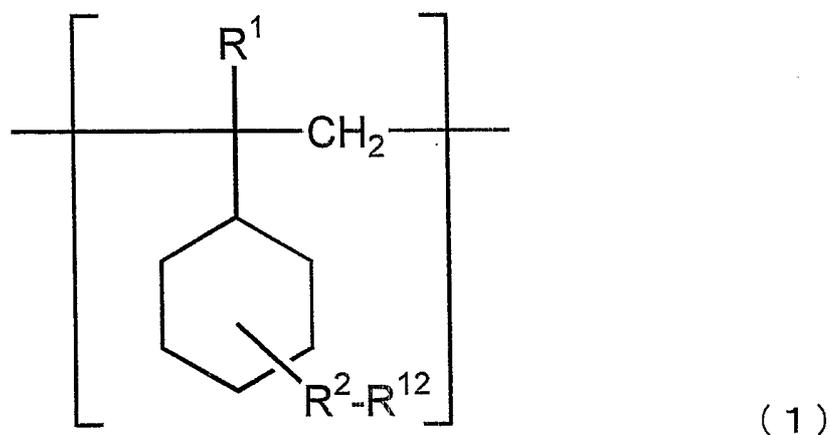
光拡散性樹脂組成物

本発明に係る光拡散性樹脂組成物は、脂環式構造含有ブロック共重合体と、充填剤とを、有する。

脂環式構造含有ブロック共重合体

本発明に用いる脂環式構造含有ブロック共重合体は、下記式(1)で表される繰り返し単位[1]を90重量%以上含有する重合体ブロック[A]と、下記式(2)で表される繰り返し単位[2]及び/又は下記式(3)で表される繰り返し単位[3]を合計で30重量%以上含有する重合体ブロック[B]とを、有する。

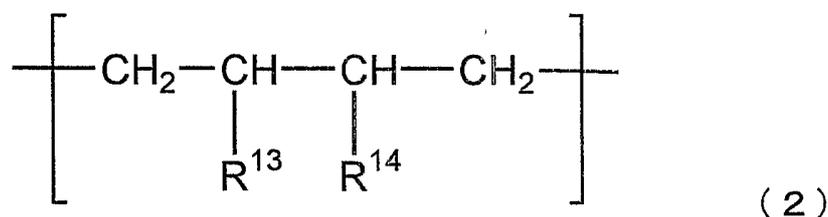
重合体ブロック [A] に含有される繰り返し単位 [1] は、下記式 (1) で表される。



ここで、式 (1) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素数 1~20 のアルキル基を表す。 $\text{R}^2\text{---R}^{12}$ は R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} を意味し、これらはそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基、又はハロゲン基を表す。 $\text{R}^2\text{---R}^{12}$ は各々同一であっても、異なってもよい。

式 (1) で表される繰り返し単位 [1] の好ましい構造は、 R^1 が水素原子またはメチル基で、 $\text{R}^2\text{---R}^{12}$ がすべて水素原子のものである。

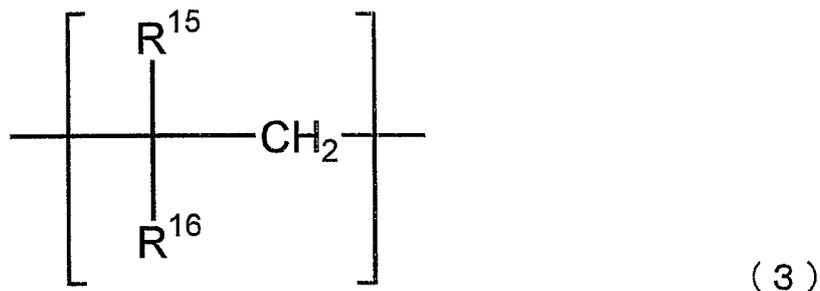
重合体ブロック [B] に含有される繰り返し単位 [2] は、下記式 (2) で表される。



ここで、式 (2) 中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、ハロゲン基又はアリアル基を表す。

式(2)で表される繰り返し単位[2]の好ましい構造は R^{13} 及び R^{14} が水素原子又はメチル基のものである。

重合体ブロック[B]に含有される繰り返し単位[3]は、下記式(3)で表される。



ここで、式(3)中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン基又はアリアル基を表す。

式(3)で表される繰り返し単位[3]の好ましい構造は R^{15} が水素原子で、 R^{16} がエチル基又はイソプロピル基のものである。

重合体ブロック[A]中の繰り返し単位[1]の、重合体ブロック[B]全体に占める重量分率(重量%)を w_{1AA} としたときに、該 w_{1AA} は、本発明では90重量%以上であり、好ましくは95重量%以上である。

重合体ブロック[A]中の繰り返し単位[1]の、脂環式構造含有ブロック共重合体全体に占める重量分率(重量%)を w_{1AT} としたときに、該 w_{1AT} は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%、特に好ましくは70重量%以上である。 w_{1AT} が上記範囲にあるときに、成形体の耐熱性が高められる。

重合体ブロック[A]中の繰り返し単位[1]以外の残部は、鎖状共役ジエン又は鎖状ビニル化合物に由来する繰り返し単位の炭素-炭素不飽和結合が水素化されたものであることが好ましい。

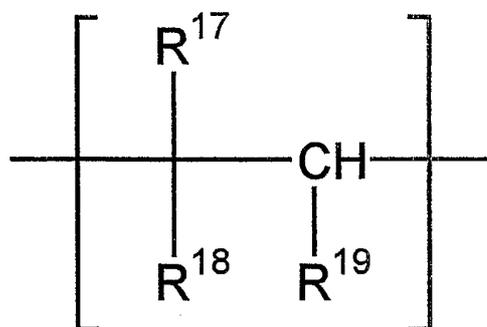
重合体ブロック[B]中の繰り返し単位[2]の、重合体ブロック[B]全体に占める重量分率(重量%)を w_{2BB} とし、重合体ブロック[B]中の繰り返し単位[3]の、重合体ブロック[B]全体に占める重量分率(重量%)を w_{3BB}

としたとき、該 W_{2BB} と W_{3BB} との合計量($W_{2BB} + W_{3BB}$)は、本発明では30重量%以上であり、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上である。

重合体ブロック[B]中の繰り返し単位[2]の、脂環式構造含有ブロック共重合体全体に占める重量分率(重量%)を W_{2BT} とし、重合体ブロック[B]中の繰り返し単位[3]の、脂環式構造含有ブロック共重合体全体に占める重量分率(重量%)を W_{3BT} としたとき、該 W_{2BT} と W_{3BT} との合計量($W_{2BT} + W_{3BT}$)は、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~40重量%、特に好ましくは15~30重量%である。合計量($W_{2BT} + W_{3BT}$)が少なすぎると樹脂成形体の柔軟性が低く脆くなるおそれがあり、多過ぎると耐熱性が低くなる可能性がある。

なお、重合体ブロック[B]は、上述した繰り返し単位[1]を含有してもよい。この場合において、重合体ブロック[B]中の繰り返し単位[1]の、脂環式構造含有ブロック共重合体全体に占める重量分率(重量%)を W_{1BT} としたとき、該 W_{1BT} は、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。 W_{1BT} が高い方が樹脂成形体の透明性が高くなるが、 W_{1BT} が上記範囲を超えると脆くなって機械的強度が劣るおそれがある。

重合体ブロック[A]及び重合体ブロック[B]は、さらに、下記式(4)で表される繰り返し単位[X]を含有していてもよい。



ここで、式(4)中、 R^{17} は水素原子、又は炭素数1~20のアルキル基を表

す。R¹⁸はニトリル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、又はハロゲン基を表す。R¹⁹は水素原子である。R¹⁸とR¹⁹は、酸無水物基、又はイミド基を形成してもよい。

脂環式構造含有ブロック共重合体中に繰り返し単位 [X] が存在すると、成形体の表面に塗膜等を形成する場合の密着性は向上するが、成形体の吸湿性が高くなり高温高湿条件下において反りなどの不具合が発生し易くなる。従って、成形体の吸湿性を低くし、高温高湿条件下においても反りなどの不具合を抑制するために、繰り返し単位 [X] の脂環式構造含有ブロック共重合体全体に占める重量分率（重量%）を w_{XT} としたとき、該 w_{XT} を、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下とする。

さらに、本発明で使用する脂環式構造含有ブロック共重合体は、重合体ブロック [A] を構成する全繰り返し単位の重量分率を w_A 、重合体ブロック [B] を構成する全繰り返し単位の重量分率を w_B とした場合に、その比（ $w_A : w_B$ ）が10 : 90 ~ 95 : 5であることが好ましい。また、光拡散板に必要な耐熱性、強度、及び弾性率の観点からは、前記比（ $w_A : w_B$ ）が50 : 50 ~ 90 : 10であることがより好ましく、特に好ましくは60 : 40 ~ 85 : 15である。

（ $w_A : w_B$ ）が上記範囲にあると、成形体は機械的強度、成形性などに優れる。

尚、ここで記載した w_{1AT} 、 w_{1AA} 、 w_{2BT} 、 w_{3BT} 、 w_{2BB} 、 w_{3BB} 、 w_{1BT} 、 w_{XT} 、 w_A 、及び w_B は、以下のようにして計算される値である。

まず、重合体ブロック [A] 及び重合体ブロック [B] をそれぞれ重合する工程の前後において、反応溶液中の各モノマー量をガスクロマトグラフィー分析により定量する。次に、それぞれの重合工程で、（重合体ブロックに取り込まれたモノマー量）＝（仕込みモノマー量＋重合工程前のモノマー量）－（重合工程後の残留モノマー量）として測定する。これにより w_{1AT} 、 w_{1AA} 、（ $w_{2BT} + w_{3BT}$ ）、（ $w_{2BB} + w_{3BB}$ ）、 w_{1BT} 、 w_{XT} 、 w_A 、 w_B は計算される。

w_{2BT} 、 w_{3BT} は、水素化前のブロック共重合体の ¹H-NMR分析によりビニル基とビニレン基の比率から計算される。

w_{2BB} 、 w_{3BB} は、¹H-NMR分析により計算してそれぞれ求めた当該重合体ブロック [B] を重合する前後のビニル基とビニレン基の比率の差、及び当該

重合体ブロック [B] を重合する前後において、前述した方法で計算して求めたブロック共重合体の重量比率を基に計算される。

本発明で使用する脂環式構造含有ブロック共重合体は、重合体ブロック [A] (以降 [A] と略記することがある) 及び重合体ブロック [B] (以降 [B] と略記することがある) の各 1 個が結合した ([A] - [B]) 型のジブロック共重合体であってもよい。また、([A] - [B] - [A]) 型や ([B] - [A] - [B]) 型のトリブロック共重合体であってもよい。さらに重合体ブロック [A] と重合体ブロック [B] とが、交互に合計 4 個以上つながったブロック共重合体であってもよい。中でも ([A] - [B] - [A]) 型のトリブロック共重合体が、柔軟性、機械的強度、及び生産性などの観点から好ましい。また、各重合体ブロックは、分子長が同じでも異なってもよいが、本発明の光拡散性樹脂組成物の成形体の弾性率を高めるために、少なくとも 2 つの A ブロック (A 1 ブロック、A 2 ブロック) 間で、分子長の比が異なることが好ましい。この場合、ブロックの分子長の比 A_1 / A_2 は、好ましくは 1.5 ~ 8、より好ましくは 1.7 ~ 7、特に好ましくは 2 ~ 6 である。尚、各重合体のブロックの分子長は、各重合体ブロックを重合する前後の分子量をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析により測定し、その分子量増加分から計算される値である。

本発明で使用する脂環式構造含有ブロック共重合体の分子量は、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が、好ましくは 20,000 ~ 400,000、より好ましくは 30,000 ~ 300,000、特に好ましくは 40,000 ~ 200,000 の範囲である。脂環式構造含有ブロック共重合体の M_w が過度に小さいと成形体の機械的強度や耐熱性が低下するおそれがあり、逆に、過度に大きいと樹脂製造段階での生産性や樹脂加工での成形性などが低下する可能性がある。

脂環式構造含有ブロック共重合体の分子量分布は、使用目的に応じて適宜選択できるが、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の M_w と数平均分子量 (M_n) との比 M_w / M_n が、3 以下であることが好ましく、2 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることが特に

好ましい。Mw/Mnが上記範囲にあると、成形体は機械的強度や耐熱性などに優れる。

本発明に用いる脂環式構造含有ブロック共重合体は、たとえば以下のようにして製造できる。

本発明に係る脂環式構造含有ブロック共重合体の製造方法は、

芳香族ビニル化合物、環内に不飽和結合を有する不飽和脂環族ビニル化合物（以後、ビニルシクロアルケンと記す）、及び飽和脂環族ビニル化合物（以降、ビニルシクロアルカンと記す。）よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上を合計90重量%以上含有するモノマー混合物（a）を重合させる工程（1）と、

鎖状ビニル系化合物及び鎖状共役ジエン系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種以上を合計30重量%以上含有するモノマー混合物（b）を重合させる工程（2）と、

少なくとも工程（1）及び（2）を経て得られたブロック共重合体が不飽和結合（芳香環内の不飽和結合を含む）を有する場合、その不飽和結合を水素化する工程（3）とを、含むことを特徴とする。

工程（1）は、モノマー混合物（a）を重合して重合体ブロック [A] を得る工程である。工程（2）は、モノマー混合物（b）を重合して重合体ブロック

[B] を得る工程である。したがって、重合反応の全工程中には、工程（1）及び工程（2）が、本発明に使用するブロック共重合体中の重合体ブロック [A] 及び重合体ブロック [B] の数だけそれぞれ存在する。

尚、モノマー混合物（b）は、芳香族ビニル化合物、ビニルシクロアルケン、及びビニルシクロアルカンのいずれか1種以上を合計量70重量%以下の割合で含んでいてもよい。

本発明の最も好ましいトリブロック共重合体を得る方法を例にして、本発明の製法をより具体的に説明する。尚、モノマー混合物（a）を重合する工程が2回存在するため、それぞれの工程で使用するモノマー混合物（a）を、モノマー混合物（a₁）及びモノマー混合物（a₂）とする。

まず、モノマー混合物（a₁）を重合して重合体ブロック [A₁] を得る。次いで、前記重合体の有機溶媒溶液中でモノマー混合物（b）を重合させることに

より、重合体ブロック [A₁] 及び重合体ブロック [B] からなるジブロック共重合体を得る。

次いで、前記ジブロック共重合体の溶液中で、前記重合体ブロック [B] 側の末端に、モノマー混合物 (a₂) を重合させて、重合体ブロック [B] の両末端に重合体ブロック [A] が1つずつ結合したトリブロック共重合体を得る。

以上のようにして得られたブロック共重合体が、不飽和結合（芳香環中のものを含む）を有する場合、その不飽和部分を水素化反応によって飽和させることにより、本発明の最も好ましい脂環式構造含有ブロック共重合体を得る。

芳香族ビニル化合物としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、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-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、4-モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、4-モノフルオロスチレン、4-フェニルスチレン等が挙げられる。

ビニルシクロアルケンとしては、たとえば、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘキセン、1-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、3-ビニルシクロペンテン、4-ビニルシクロペンテン、5-ビニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ-2-エン等が挙げられる。

ビニルシクロアルカンとしては、たとえば、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、イソプロペニルシクロヘキサン、3-メチルビニルシクロヘキサン、4-メチルビニルシクロヘキサン、3-メチルイソプロペニルシクロヘキサン、4-メチルイソプロペニルビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

これらの化合物は、ハロゲン基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい。また、これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

これらの中でも、芳香族ビニル化合物を用いると、重合収率が高くなる。さらにこれらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-

メチルスチレン、及び4-メチルスチレンのいずれか1種以上の芳香族ビニル化合物を用いるのがより好ましい。

鎖状ビニル系化合物としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン等の鎖状オレフィン等が挙げられる。中でも、エチレン、プロピレンが好ましい。

鎖状共役ジエン系化合物としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。中でも1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

上記方法において、モノマー混合物(a)及びモノマー混合物(b)は、上記以外のビニル系化合物を含んでいてもよい。このようなビニル系化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、1-シアノ-1-クロロエチレン等のニトリル系モノマー；2-メトキシカルボニル-プロペン、2-エトキシカルボニル-プロペン、2-プロポキシカルボニル-プロペン、2-ブトキシカルボニル-プロペン、1-メトキシカルボニルエチレン、1-エトキシカルボニルエチレン、1-プロポキシカルボニルエチレン、1-ブトキシカルボニルエチレン等の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー；1-カルボキシエチレン、1-カルボキシ-1-メチルエチレン、無水マレイン酸等の不飽和脂肪酸系モノマー；1-ヒドロカルボニルエチレン、2-ヒドロカルボニル-プロペン、1-メチルカルボニルエチレン、2-メチルカルボニル-プロペン、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。

上記モノマー混合物を用いてそれぞれの重合体ブロックを重合する方法としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位アニオン重合、配位カチオン重合等のいずれを用いてもよい。中でも、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等を、リビング重合により行う方法が好ましく、より好ましくはリビングアニオン重合を用いる。リビングアニオン重合により行う方法を用いた場合に、重合操作及び後工程での水素化反応が容易になり、得られる脂環式構造含有ブロック共重合体の透明性が向上する。

重合温度は、重合開始剤の存在下、通常0℃～150℃、好ましくは10℃～100℃、特に好ましくは20℃～80℃の範囲において行う。リビングアニオン重合の場合は、開始剤として、たとえば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム等のモノ有機リチウム；ジリチオメタン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン等の多官能性有機リチウム化合物等が使用可能である。

重合反応形態は、溶液重合、スラリー重合等のいずれでも構わないが、溶液重合を用いると、反応熱の除去が容易である。この場合、各工程で得られる重合体が溶解する不活性溶媒を用いる。使用する不活性溶媒としては、たとえば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビスクロ[4.3.0]ノナン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。中でも脂環式炭化水素類を用いると、後述する水素化反応にも不活性な溶媒としてそのまま使用でき、ブロック共重合体の溶解性も良好であるため好ましい。これらの溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することもできる。これらの溶媒使用量は、全使用モノマー100重量部に対して、通常200～2000重量部である。

それぞれのモノマー混合物が2種以上の成分からなる場合、或る1成分の連鎖だけが長くなるのを防止するために、ランダマイザー等を使用することができる。特に重合反応をアニオン重合により行う場合には、ルイス塩基化合物等をランダマイザーとして使用するのが好ましい。ルイス塩基化合物としては、たとえば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等の第3級アミン化合物；カリウム-*t*-アミルオキシド、カリウム-*t*-ブチ

ルオキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物；等が挙げられる。これらのルイス塩基化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。

上記方法で重合反応して得られるブロック共重合体の分子量は、THFを溶媒とするGPCにより測定されるポリスチレン換算の M_w で、好ましくは20,000~400,000、より好ましくは30,000~300,000、特に好ましくは40,000~200,000の範囲にする。また、分子量分布 M_w/M_n は、3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることが特に好ましい。 M_w 及び M_w/M_n が上記範囲となるようにすると、脂環式構造含有ブロック共重合体（後述する水素化反応を行う場合は水素化後の脂環式構造含有ブロック共重合体）の機械強度や耐熱性が向上する。さらに水素化反応を行った場合には水素化率が高くなり、得られる脂環式構造含有ブロック共重合体の透明性や熱安定性等も向上する。

上記の重合方法を用いて得られたブロック共重合体は、その中に不飽和結合（芳香環部分のものも含む）が存在する場合には、該不飽和結合を水素化することにより本発明の脂環式構造含有ブロック共重合体とすることができる。

不飽和結合の水素化方法、反応形態等は特に限定されず、公知の方法にしたがって行えばよいが、水素化率を高くでき、重合体鎖切断反応の少ない水素化方法が好ましい。このような好ましい水素化方法としては、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等から選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒を用いて行う方法が挙げられる。水素化触媒は、不均一系触媒、均一系触媒のいずれも使用可能であり、水素化反応は有機溶媒中で行うのが好ましい。

不均一系触媒は、金属又は金属化合物のまま、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、たとえば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素、フッ化カルシウム等が挙げられる。触媒の担持量は、触媒と担体との合計量に対して、通常、0.1~60重量%、好ましくは1~50重量%の範囲である。担持型触媒としては、たとえば、比表面積が100~500 m^2/g 、平均細孔径100

～1000 Å、好ましくは200～500 Åを有するものが好ましい。上記の比表面積の値は窒素吸着量を測定し、BET式を用いて算出した値であり、平均細孔径の値は水銀圧入法により測定した値である。

均一系触媒としては、たとえば、ニッケル、コバルト、チタン又は鉄化合物と有機金属化合物（たとえば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物）とを組み合わせた触媒；ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の遷移金属錯体触媒等を用いることができる。ニッケル、コバルト、チタン又は鉄化合物としては、たとえば、各種金属のアセチルアセトナト化合物、カルボン酸塩、シクロペンタジエニル化合物等が用いられる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド等の水素化アルキルアルミニウム等が挙げられる。

有機金属錯体触媒としては、たとえば、ジヒドリド-テトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリド-テトラキス（トリフェニルホスフィン）鉄、ビス（シクロオクタジエン）ニッケル、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル等の遷移金属錯体が挙げられる。

これらの水素化触媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。水素化触媒の使用量は、重合体100重量部に対して、通常、0.01～100重量部、好ましくは0.05～50重量部、より好ましくは0.1～30重量部である。

水素化反応温度は、通常、10℃～250℃、好ましくは50℃～200℃、より好ましくは80℃～180℃であるときに水素化率が高くなり、分子切断も減少する。また水素圧力は、通常、0.1MPa～30MPa、好ましくは1MPa～20MPa、より好ましくは2MPa～10MPaであると水素化率が高くなり、分子鎖切断も減少し、操作性にも優れる。

脂環式構造含有ブロック共重合体の水素化率は、¹H-NMRによる測定において、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、芳香環やシクロアルケン環の炭素-炭素不飽和結合のいずれもが、好ましくは90%以上、より好ましくは97%

以上、さらに好ましくは99%以上となるようにする。水素化率が高いと、得られる脂環式構造含有ブロック共重合体の低複屈折性、熱安定性等が向上する。

ブロック共重合体の水素化反応溶液又は重合反応溶液には、水素化触媒及び／又は重合触媒が含まれているので、これを濾過、遠心分離等の方法により除去した後、反応溶液から脂環式構造含有ブロック共重合体を回収する。

脂環式構造含有ブロック共重合体の反応溶液からの回収方法は特に限定されない。例えば、脂環式構造含有ブロック重合体溶液から溶媒をスチームストリッピングにより除去するスチーム凝固法、溶媒を減圧下で加熱して除去する直接脱溶媒法、溶液を脂環式構造含有ブロック共重合体の貧溶媒中に注いで凝固させる溶媒凝固法等の公知の方法で回収することができる。

回収する脂環式構造含有ブロック共重合体の形態は、その後の熔融成形加工に有利なように、通常、ペレットにされるが、これに限定されない。直接脱溶媒法を用いる場合は、例えば、熔融状態の脂環式構造含有ブロック共重合体をダイからストランド状に押し出し、冷却後、ペレタイザーでカッティングしてペレットにすることができる。凝固法を用いる場合は、例えば、得られた凝固物を乾燥した後、押し出し機により熔融押し出しし、上記と同様にペレットにすることができる。

充填剤

本発明に用いる充填剤は、有機充填剤でも無機充填剤でもよい。

有機充填剤としては、脂環式構造含有ブロック共重合体中で透明微粒子を形成し得る、重合体又はその架橋物が挙げられる。具体的には、該重合体又はその架橋物を厚さ1mmの板状成形体にしたときの全光線透過率が、70%以上のものが好ましく、80%以上のものがより好ましく、90%以上のものが特に好ましい。全光線透過率が低過ぎると、重合体内部での光損失により、得られる光拡散性成形体の光透過率が低下する。ここでいう全光線透過率は、一般には400～700nmの可視光であるが、例えば、透過、拡散させたい光線がこれ以外の波長の場合は、その目的とする波長において上記の光線透過率を有していることが好ましい。

また、上記有機充填剤の屈折率は、脂環式構造含有ブロック共重合体の屈折率を n_1 、有機充填剤の屈折率を n_2 としたときに、 n_1/n_2 又は n_2/n_1 の

下限が、好ましくは1.01、より好ましくは1.015、特に好ましくは1.025、また上限が、好ましくは1.2、より好ましくは1.1である。また、 n_2 は、好ましくは1.4~1.8、より好ましくは1.45~1.72である。この屈折率比が低すぎると得られる成形体の光拡散性が低くなる。屈折率比が高過ぎると得られる成形体の光透過率が低下する。なお、この屈折率は、使用目的に応じた波長における値である。屈折率は用いる重合体の種類によって異なるが、例えば、フェニル基を含有するモノマーの使用量などによりその値を調節できる。フェニル基を含有するモノマーの使用量が多いほど重合体の屈折率は高くなり易い。

このような有機充填剤としては、(1) スチレン類、アクリロニトリル類などのビニル系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、などの(メタ)アクリル酸エステル類モノマー；などの単独重合体又は共重合体、(2) 上記モノマーと、それらと共重合可能なジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、などの多官能モノマーとの共重合体、(3) ポリシロキサン系重合体、などが挙げられる。

上記有機充填剤は、成形体中で微粒子としての形状を維持していることが必要である。成形時に形状が維持できなければ、後述のように、均一な光拡散性の成形体を得られない。そのため、架橋物であることが好ましい。多官能モノマーを加えて共重合した共重合体などのように、重合時に架橋可能なものは、架橋して粒子形状のものを得ることが好ましい。重合後に粒子の形状にした後、または粒子形状に重合した後に、紫外線照射などの方法で架橋した微粒子も使用できる。具体的には、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリアクリル酸ナトリウム、架橋シリコーン、架橋アクリルースチレン共重合体、架橋ポリジメチルシロキサン、などが例示される。

上記の有機充填剤の中でも、ポリスチレン系重合体、ポリシロキサン系重合体又はそれらの架橋物からなる微粒子が好適である。

本発明に用いられる上記重合体を微粒子にする方法は、特に限定されないが、懸濁重合などにより粒子とすることができる。例えば、スチレンとジビニルベン

ゼンの共重合のように多官能モノマーを含有するモノマーを懸濁重合すれば、架橋重合体微粒子が得られ、重合後、洗浄、乾燥し、風力ミクロンセパレーターなどを持ちいて分級すれば、所望の粒径分布の架橋微粒子が得られる。

無機充填剤としては、脂環式構造含有ブロック共重合体中で透明微粒子を形成し得る無機微粒子を例示することができる。具体的には、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸ナトリウム、などを挙げるができる。これらの無機充填剤の中では、シリカ、タルクが透明性に優れ好ましい。これらの無機充填剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることも、透明有機充填剤と組み合わせて用いることもできる。

また、例えば二軸混練機などにより、脂環式構造含有ブロック共重合体を熔融混練して上記無機充填剤を配合する場合には、シリンダーやスクリュウの磨耗による樹脂組成物の色調悪化を避けるために、上記無機充填剤の中でも硬度の低いもの、例えばタルクなどを用いることが好ましい。

有機充填剤及び／又は無機充填剤の粒子径は、特に限定されないが、平均粒径の下限は好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $5\ \mu\text{m}$ である。上限は好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $15\ \mu\text{m}$ である。小さ過ぎると本発明の組成物の光拡散性は増大するが光透過率が低下し、大き過ぎると光透過率は増大するが光拡散性が低下し、さらに成形体の表面平滑性が低下したり、ムラが発生したりすることがある。

有機充填剤及び／又は無機充填剤は、球状のものを多く含むほど好ましい。球状とは微粒子の短径／長径が、好ましくは 0.6 以上、より好ましくは 0.8 以上、特に好ましくは 0.9 以上であり、角を有していないものをいう。短径とは、ひとつの微粒子の最も小さい径をいう。長径とは同じ微粒子の最も大きな径をいう。本発明においては、用いる微粒子中の球状微粒子の割合が 80% 以上であることが好ましく、 90% 以上であることがより好ましく、 95% 以上であることが特に好ましい。短径、長径、平均粒径、角の有無については、顕微鏡写真の映像を基に測定すればよい。球状でないものが多いと、成形時に分散が不均一になったり、配向性を有して均一な光拡散性の成形体を得ることが困難となり易い。

なお、有機充填剤及び／又は無機充填剤は、1種類である必要はなく、例えば、光透過性と光拡散性を調節する目的や、使用環境に合わせる目的で、複数種の有機充填剤及び／又は無機充填剤を併用してもよい。

有機充填剤及び／又は無機充填剤の樹脂組成物中の量は、目的とする光拡散成形体の光路長により異なる。例えば、100 μ mの厚さの光拡散板においては、通常、10～30重量%であり、1mmの厚さの光拡散板においては、通常、1～15重量%であり、10mmの厚さの光拡散板においては、通常、0.1～2重量%であり、100mmの厚さの光拡散板においては、通常、0.01～0.2重量%である。これは、光路長が短い（厚さが薄い）場合は、多量に有機充填剤及び／又は無機充填剤を配合しないと十分に光拡散性が得られないためである。一方、光路長が長い（厚さが厚い）場合には、少量の有機充填剤および／または無機充填剤を配合しただけでも、光透過性が低下してしまうので、透明微粒子の量を少なくしなければならないからである。

任意成分

本発明に係る光拡散性樹脂組成物は、上記脂環式構造含有ブロック共重合体と充填剤の他に、各種配合剤が配合してあっても良い。

配合剤としては、格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステルおよび部分エーテル等の滑剤；可塑剤；染料や顔料等の着色剤；帯電防止剤等が挙げられる。さらに、樹脂の劣化による黄変性がもたらす外観不良を防ぐために、青色着色剤（ブルーイング剤）を添加してもよい。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで、その配合量は本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、低吸水性等を低下させることなく、成形時の酸化劣化等による成形物の着色や強度低下を防止できる。

これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用

いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわれない範囲で適宜選択されるが、脂環式構造含有ブロック共重合体100重量部に対して通常0.001～5重量部、好ましくは0.01～1重量部である。

曲げ弾性率

本発明に係る光拡散性樹脂組成物は、ASTM-D790法に基づいて厚さ2mmの板に成形して測定された、25℃における曲げ弾性率が10,000～27,000kgf/cm²、好ましくは14,000～24,000kgf/cm²、より好ましくは17,000～21,000kgf/cm²である。曲げ弾性率が上記範囲にあると、成形離型時のゲートの割れ等がなく、切削加工時のクラック等の発生も防止できる。

光拡散性樹脂組成物の調製方法（製造方法）

本発明に係る光拡散性樹脂組成物は、上述した脂環式構造含有ブロック共重合体や充填剤の他に、必要に応じて配合される配合剤を用い、通常の方法、例えば1軸混練機や2軸混練機による方法、などにより調製（製造）することができる。溶融混練温度は、脂環式構造含有ブロック共重合体や充填剤の熱分解を抑制するため、通常200～280℃、好ましくは220～270℃、特に好ましくは240～260℃で行なうことが望ましい。光拡散性樹脂組成物は、脂環式構造含有ブロック共重合体中に有機充填剤及び／又は無機充填剤が均一に分散していることが好ましい。有機充填剤及び／又は無機充填剤が凝集などして均一に分散していない場合には、光拡散性や光透過率にムラを生じるため好ましくない。

成形および成形体

本発明に係る光拡散性樹脂組成物は、各種成形体に成形して各種用途に使用することができる。

成形方法としては、一般の熱可塑性樹脂を成形する方法を用いることができる。具体的には、押出成形、射出成形、圧縮成形、圧空成形、真空成形等が用いられる。得られた成形体を光拡散板として使用する場合等において、異なるサイズのものを多品種少量生産する場合は、押出成形した板状成形体を、切削加工、打抜き加工、等の方法で所望の形状にすればよく、同サイズのものを多量に生産する

場合には射出成形による方法が有利である。また、マット模様を有する光拡散板を製造するには、たとえば、光拡散性樹脂組成物を、Tダイ等により押出し、次いでマット模様を有するロールで挟持加圧して、マット模様をその表面に転写させる方法等によればよい。

成形条件は、成形方法により適宜選択される。射出成形法の場合、樹脂温度は、通常150～300℃、好ましくは200～280℃、より好ましくは220～250℃の範囲で適宜選択される。押出し成形の場合、樹脂温度は、通常150～300℃、好ましくは180～270℃、より好ましくは200～240℃の範囲で適宜選択される。樹脂温度が過度に低いと流動性が悪化し、成形体にヒケ、ひずみ、表目荒れを生じるおそれがあり、逆に、樹脂温度が過度に高いと樹脂の熱分解によりシルバーストリークやダイラインが発生したり、成形物が黄変するなどの成形不良が発生する危険性がある。

本発明に係る光拡散性成形体は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、レンズ状、フィルムまたはシート形状など種々の形状のものであり、用途に応じて任意の形状にすることができる。

光拡散性成形体としては、バックライト型の液晶ディスプレイ等に用いる光拡散板が挙げられる。この光拡散板は光源と照射対象の間に配置され、バックライト光源からの光が均一に出射され、出射面での明暗が均一になるようにするものである。その他の用途として、反射防止フィルム、光拡散フィルム、照明カバー、反射型スクリーン、透過型スクリーン、掲示板のバックライト等が挙げられる。

実施例

以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの製造例、実施例のみに限定されるものではない。これらの例中の「部」は、特記のない限り重量基準である。

各種の試料作成及び試験は、下記の方法に従って行った。

(1) (水素化) ブロック共重合体の重量平均分子量

THFを溶媒にして30℃でGPCにより測定し、標準ポリスチレン換算のM_wを求めた。

(2) 分子量分布

THFを溶媒にして、30℃でGPCにより測定し、標準ポリスチレン換算の M_n を求め、上記(1)で求めた M_w の M_n に対する比(M_w/M_n)を算出した。

(3) 水素化率

水素化ブロック共重合体の、主鎖及び芳香環の水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し算出した。

製造例 1

十分に乾燥した、攪拌装置を備えたステンレス鋼製反応器を窒素置換した後、脱水シクロヘキサン300部、スチレン30部及びジブチルエーテル0.20部を仕込み、60℃で攪拌しながら n -ブチルリチウム溶液(15%含有ヘキサン溶液)0.25部を添加して重合反応を開始した。重合反応を1時間行った後、反応溶液中に、スチレン30部を添加し、重合反応をさらに1時間行った。スチレンの転化率は100%であった。その後、イソプレン20部をさらに添加して、重合反応をさらに1時間行った。その後、さらにスチレン20部をさらに添加して、重合反応をさらに1時間継続した後、反応溶液にイソプロピルアルコール0.2部を添加して反応を停止させた。

次いで、上記重合反応溶液400部を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、水素化触媒として、ケイソウ土担持型ニッケル触媒(E22U、日揮化学社製)3部を添加して混合した。反応器内の気相部を水素ガスで置換した後、溶液を攪拌しながら水素を供給し、温度170℃、圧力4.5MPaにて6時間水素化反応を行った。

水素化反応終了後、反応溶液をろ過して水素化触媒を除去し、酸化防止剤ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](イルガノックス1010、チバスペシャリティ・ケミカルズ社製)0.1部を添加、溶解させ、薄膜乾燥機(コントロ、日立製作所製)を使用して、260℃、10Torrの条件で脱溶剤を行った。脱溶剤されたブロック共重合体を、押出機で熔融状態でダイからストランドとして押出し、水冷した後、カッティングしてペレットを得た。ここで得られたペレットを樹脂

aとする。

得られた水素化ブロック共重合体は、スチレン由来の繰り返し単位を含有するブロック (S t)、イソプレン由来の繰り返し単位を含有するブロック (I p)、及びS tとからなる3元ブロック共重合体であった。該ブロック共重合体のMwは130,000、Mw/Mnは1.20、主鎖及び芳香環の水素化率は99.9%であった。ペレットを220℃で圧縮成形して0.1mm厚みのシートを作成し、アッペ屈折計により測定した屈折率は1.51であった。

製造例2

製造例1と同様の反応器に、脱水シクロヘキサン300部、スチレン30部及びジブチルエーテル0.20部を仕込み、60℃で攪拌しながらn-ブチルリチウム溶液(15%含有ヘキサン溶液)0.25部を添加して重合反応を開始した。重合反応を1時間行った後、反応溶液中に、スチレン10部を添加し、重合反応をさらに1時間行った。その後、イソプレン20部をさらに添加して、重合反応をさらに1時間行った。その後、さらにスチレン40部をさらに添加して、重合反応をさらに1時間継続した後、反応溶液にイソプロピルアルコール0.2部を添加して反応を停止させた。

次いで、上記重合反応溶液400部を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、製造例1と同様にして水素化反応を行った。

水素化反応終了後、製造例1と同様にして、脱溶剤して、ペレットを得た。ここで得られたペレットを樹脂bとする。

得られた水素化ブロック共重合体は、S t、I p及びS tとからなる3元ブロック共重合体であった。該ブロック共重合体のMwは134,000、Mw/Mnは1.21、主鎖及び芳香環の水素化率は99.9%であった。製造例1と同様にして測定した屈折率は1.51であった。

製造例3

製造例1と同様の反応器に、脱水シクロヘキサン300部、スチレン28.5部とイソプレン1.5部の混合物及びジブチルエーテル0.20部を仕込み、60℃で攪拌しながらn-ブチルリチウム溶液(15%含有ヘキサン溶液)0.25部を添加して重合反応を開始した。重合反応を1時間行った後、反応溶液中に、

スチレン66.5部とイソプレン3.5部の混合物を、2時間に渡って連続的に添加し、重合反応を継続した。その後、さらに1時間重合反応を行った後、反応溶液にイソプロピルアルコール0.2部を添加して反応を停止させた。

次いで、上記重合反応溶液400部を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、製造例1と同様にして水素化反応を行った。

水素化反応終了後、製造例1と同様にして、脱溶剤して、ペレットを得た。ここで得られたペレットを樹脂cとする。

得られた水素化ブロック共重合体は、St、Ipからなるランダム共重合体であった。該ランダム共重合体のMwは138,000、Mw/Mnは1.22、主鎖及び芳香環の水素化率は99.9%であった。製造例1と同様にして測定した屈折率は1.51であった。

実施例1

製造例1で得られた樹脂a：100重量部と、真球状架橋ポリスチレンビーズ（テクポリマーSBX-8、積水化成工業社製、平均粒径8 μ m、屈折率1.59）5重量部とを、樹脂温度240 $^{\circ}$ Cで二軸混練機（TEM-35B、東芝機械社製）を用いて混練し、光拡散性樹脂組成物を得た。この光拡散性樹脂組成物は二軸混練機からストランドに押出し、水冷して、ペレタイザーによりペレットにした。

（光拡散性樹脂組成物の曲げ弾性率）

このペレットを80 $^{\circ}$ Cで3時間乾燥した後、射出成形機（AUTOSHOT MODEL 30A：ファナック社製）により樹脂温度260 $^{\circ}$ C、金型温度90 $^{\circ}$ Cで射出成形し、長さ127mm、幅12.7mm、厚み2mmの試験片を作成し、曲げ弾性率をASTM D790法に準じて測定した。結果を表1に記載した。

（光拡散板の成形）

上記ペレットを同様に乾燥した後、射出成形機（IS450、東芝機械社製）により樹脂温度260 $^{\circ}$ C、金型温度90 $^{\circ}$ Cで射出成形し、長さ295mm、幅25mm、厚み2mmの光拡散板を作成した。

（光学特性の評価）

この光拡散板の全光線透過率と光拡散性の指標であるヘイズを J I S K 7 1 0 5 の方法に従って、濁度計（NDH-300A、日本電色工業社製）で測定した。これらの光学的指標は、例えば、光拡散板では、全光線透過率が高く、ヘイズが大きいことが望ましい。結果を表 1 に示す。

（成形性の評価）

成形性は、前記の光拡散板の射出成形時のシルバー、ヒケ、割れ、等の外観不良の発生有無の確認を行なった。目立った不良は無く、外観は良好であった。評価結果を表 1 に合わせて記載した。

（機械的強度の評価）

光拡散板の機械的強度は、光拡散板を長さ 100 mm、幅 15 mm の試験片に切り出し、ASTM D 790 法に準じて、ストログラフ（東洋精機製作所社製；V10-B）にて、25℃における曲げ強度を測定した。曲げ試験では、降伏点を示し、柔軟性を有していた。また、光拡散板の長手側端部の外形を NC 加工機により、両端から 100 mm ずつ 2 mm 幅で削り取り、端部中央に長さ 25 mm の位置決め用凸部を残す加工を行ない、割れやクラック等の外観不良の発生有無を確認した。目立った不良は無く、外観は良好であった評価結果を表 1 に合わせて記載した。

実施例 2

実施例 1 の真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、真球状架橋シリコーン樹脂ビーズ（トスパール 145、東芝シリコーン社製、平均粒径 4.5 μ m、屈折率 1.43）：5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

実施例 3

実施例 1 の真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、タルク（マイクロエース、日本タルク社製、平均粒径 4 μ m）：5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

実施例 4

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 2 で得られた樹脂 b : 100 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

実施例 5

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 2 で得られた樹脂 b : 100 重量部、真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、実施例 2 で使用したのと同じ真球状架橋シリコーン樹脂ビーズ : 5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

実施例 6

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 2 で得られた樹脂 b : 100 重量部、真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、実施例 3 で使用したのと同じタルク : 5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

比較例 1

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 3 で得られた樹脂 c : 100 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

比較例 2

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 3 で得られた樹脂 c : 100 重量部、真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、実施例 2 で使用したのと同じ真球状架橋シリコーン樹脂ビーズ : 5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

比較例 3

実施例 1 の樹脂 a に代えて、製造例 3 で得られた樹脂 c : 100 重量、真球状架橋ポリスチレンビーズに代えて、実施例 3 で使用したのと同じタルク : 5 重量部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして光拡散性樹脂組成物を得、この光拡散性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして射出成形し光拡散板を作成して実施例 1 同様に評価した。結果を表 1 に合わせて記載した。

表 1

	樹脂			充填剤			光拡散性樹脂組成物の厚さ2mmの試験片の曲げ弾性率 kgf/mm ²	光拡散性樹脂組成物の射出成形性の外観	光拡散板の曲げ強度 kgf/mm ²	全光線透過率 %	ヘイズ %	光拡散板の切削加工性
	配合量(重量部)	樹脂a	樹脂b	樹脂c	架橋ポリスチレンビーズ	架橋シリコン樹脂ビーズ						
実施例1	100	-	-	5	-	-	19,000	外観は良好	590 (降伏点)	62	94	外観は良好
実施例2	100	-	-	-	5	-	19,000	外観は良好	590 (降伏点)	68	91	外観は良好
実施例3	100	-	-	-	-	5	19,500	外観は良好	580 (降伏点)	55	87	外観は良好
実施例4	-	100	-	5	-	-	14,000	外観は良好	470 (降伏点)	61	93	外観は良好
実施例5	-	100	-	-	5	-	14,000	外観は良好	470 (降伏点)	68	92	外観は良好
実施例6	-	100	-	-	-	5	14,500	外観は良好	460 (降伏点)	55	87	外観は良好
比較例1	-	-	100	5	-	-	30,500	離型時にゲート部で割れ	400 (破断点)	61	91	切削面からクラック、及び、欠けが発生し、外観不良
比較例2	-	-	100	-	5	-	30,500	離型時にゲート部で割れ	420 (破断点)	68	89	切削面からクラック、及び、欠けが発生し、外観不良
比較例3	-	-	100	-	-	5	31,000	離型時にゲート部で割れ	390 (破断点)	55	84	切削面からクラック、及び、欠けが発生し、外観不良

表1に示すように、製造例1及び製造例2で得られたSt-Ip-Stの水素化3元ブロック共重合体と、充填剤とからなり、曲げ弾性率が10,000～27,000kgf/cm²である本発明の光拡散性樹脂組成物からなる光拡散性成形体(実施例1～6)は、光透過性、光拡散性共に優れていることが確認できた。また、これら実施例1～6の光拡散性成形体は、製造例3で得られた従来の水素化スチレン系ランダム共重合体と、充填剤とからなり、曲げ弾性率が27,000kgf/cm²以上である光拡散性樹脂組成物からなる光拡散性成形体(比較例1～3)に比べ、機械的柔軟性が付与され、射出成形での離型時のゲート部割れや、光拡散板の切削加工時の切削面での欠けやクラックが発生し難いことが確認された。このように機械的柔軟性が改善されていることにより、少量多品種の成形品を、押出し板や一定サイズの板から切削加工等により容易に作成できるため、工業上の利点大きい。

産業上の利用可能性

本発明によれば、光透過性と光拡散性が共に優れ、さらに成形加工時や実使用时にも割れ難い機械強度を有する、光拡散板等の光拡散性成形体に好適な光拡散性樹脂組成物が提供される。

請求の範囲

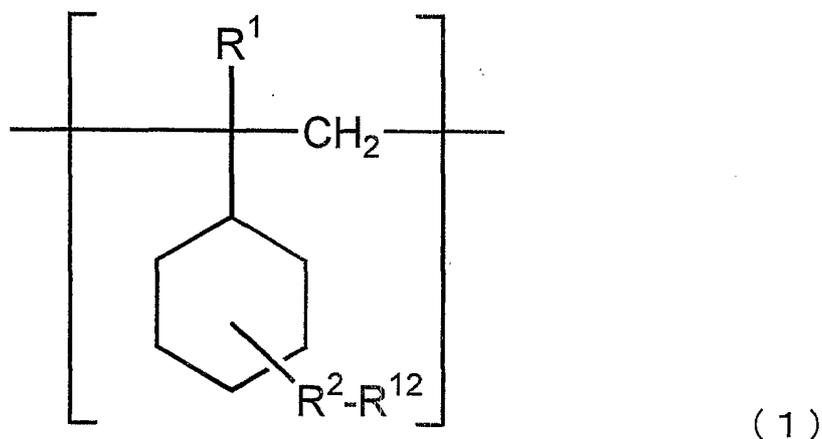
1. 脂環式構造含有ブロック共重合体と、充填剤とを、有する光拡散性樹脂組成物であって、

前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、

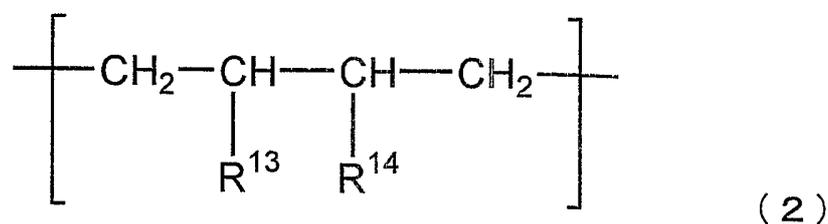
下記式(1)で表される繰り返し単位[1]を90重量%以上含有する重合体ブロック[A]と、

下記式(2)で表される繰り返し単位[2]及び/又は下記式(3)で表される繰り返し単位[3]を合計で30重量%以上含有する重合体ブロック[B]とを、有し、

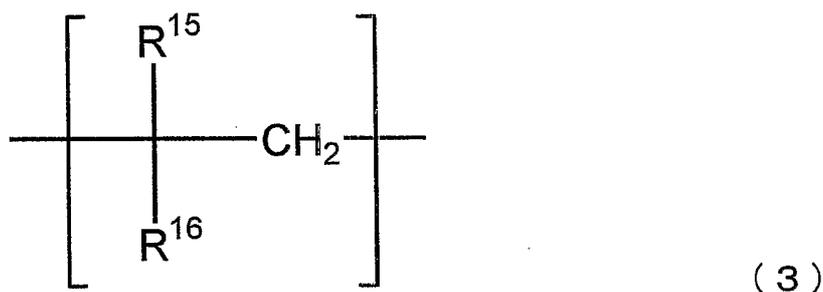
ASTM-D790法に基づいて厚さ2mmの板に成形して測定された、25℃における曲げ弾性率が、10,000~27,000kgf/cm²である光拡散性樹脂組成物。



(式(1)中、R¹は水素原子、又は炭素数1~20のアルキル基を表し、R²-R¹²はR²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²を意味し、これらはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基、又はハロゲン基を表す。R²-R¹²は各々同一であっても、異なってもよい。)



(式(2)中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン基又はアリアル基を表す。)



(式(3)中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン基又はアリアル基を表す。)

2. 前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、1個の前記重合体ブロック[B]の両端に2個の前記重合体ブロック[A]が結合した([A]-[B]-[A])型のトリブロック共重合体である請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

3. 前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、20,000～400,000の重量平均分子量(Mw)を持ち、該重量平均分子量(Mw)がテトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算の値である請求項1に記載の光拡散性樹

脂組成物。

4. 前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、3以下の、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) を持ち、該重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) とがテトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の値である請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

5. 前記脂環式構造含有ブロック共重合体が、リビングアニオン重合により得られたものである請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

6. 前記充填剤が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒径を持つ請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

7. 前記充填剤が、重合体又は該重合体の架橋物からなる有機充填剤である請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

8. 前記有機充填剤が、70%以上の全光線透過率を持ち、該全光線透過率が厚さ $1\ \text{mm}$ の板状成形体にしたときの値である請求項7に記載の光拡散性樹脂組成物。

9. 前記脂環式構造含有ブロック共重合体の屈折率を n_1 とし、前記有機充填剤の屈折率を n_2 としたとき、該 n_1 と n_2 との比 (n_1/n_2) 又は (n_2/n_1) が、 1.01 以上 1.2 以下である請求項7に記載の光拡散性樹脂組成物。

10. 前記有機充填剤が、ポリスチレン系重合体、ポリシロキサン系重合体又はそれらの架橋物からなる微粒子である請求項7に記載の光拡散性樹脂組成物。

11. 前記充填剤が、タルク、酸化ケイ素、アルミナ及びシリカアルミナからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機充填剤である請求項1に記載の光拡散性樹脂組成物。

12. 請求項1～11のいずれかに記載の光拡散性樹脂組成物を成形してなる光拡散性成形体。

13. 光拡散板である請求項12に記載の光拡散性成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/00, G02B5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/00, G02B5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-201613 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 27 July, 2001 (27.07.01), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 10-116442 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2003 (17.03.03)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2003 (01.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L53/00, G02B5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L53/00, G02B5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-201613 A (三井化学株式会社) 2001. 07. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 10-116442 A (三菱化学株式会社) 1998. 05. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17. 03. 03

国際調査報告の発送日 01.04.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 中島 庸子 
 4 J 8 4 1 6
 電話番号 03-3581-1101 内線 3455