

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5142938号
(P5142938)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl.	F I
G O 2 B 5/30 (2006.01)	G O 2 B 5/30
G O 2 F 1/1335 (2006.01)	G O 2 F 1/1335 5 1 0
C O 8 L 33/00 (2006.01)	C O 8 L 33/00
C O 8 F 220/10 (2006.01)	C O 8 F 220/10
C O 8 F 212/00 (2006.01)	C O 8 F 212/00

請求項の数 11 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-266667 (P2008-266667)
 (22) 出願日 平成20年10月15日(2008.10.15)
 (65) 公開番号 特開2010-96919 (P2010-96919A)
 (43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)
 審査請求日 平成23年5月30日(2011.5.30)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (72) 発明者 米村 真実
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
 (72) 発明者 木村 真由子
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内
 (72) 発明者 米沢 順
 東京都千代田区神田神保町1丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 井上 博之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム

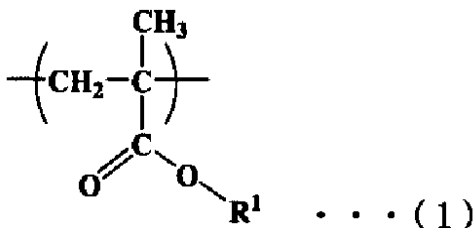
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系樹脂(A)、及びアクリル系ゴム(B)を含む樹脂組成物を成形してなる光学フィルムであって、

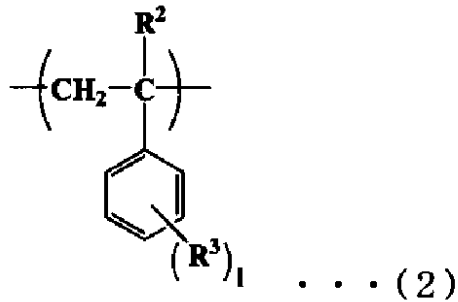
前記アクリル系樹脂(A)が、下記式(1)で表されるメタクリレート単量体由来の繰返し単位、下記式(2)で表されるビニル芳香族単量体由来の繰返し単位、下記式(3)で表される芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰返し単位、及び下記式(4)で表される環状酸無水物繰返し単位を含有する耐熱アクリル系樹脂(A-1)である、請求項1記載の光学フィルム。

【化1】



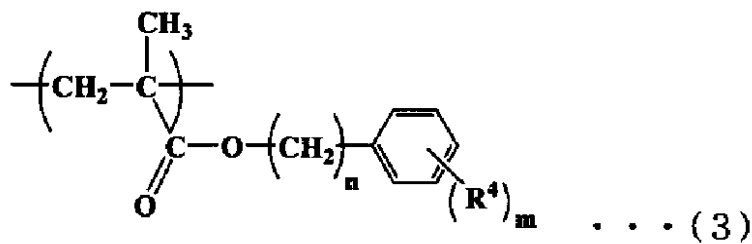
(式中：R¹は、水素、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基を表す。)

【化 2】



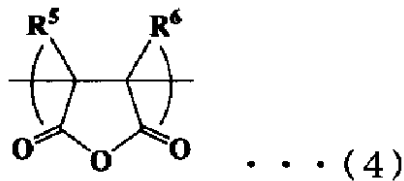
(式中：R²、R³は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。1 は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【化 3】



(式中：R⁴は、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。m は 1 ~ 3 の整数、n は 0 ~ 2 の整数を示す。)

【化 4】



(式中：R⁵、R⁶は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

前記耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) が、GPC 測定法による重量平均分子量で 10,000 ~ 400,000、分子量分布で 1.8 ~ 3.0 の範囲にある請求項 1 に記載の光学フィルム。

【請求項 3】

前記耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) が、式 (1) で表されるメタクリレート単量体由来の繰り返し単位：10 ~ 70 重量%、式 (2) で表されるビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位：5 ~ 40 重量%、式 (3) で表される芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位：0.1 ~ 5 重量%、式 (4) で表される環状酸無水物繰り返し単位：20 ~ 50 重量% からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光学フィルム。

【請求項 4】

耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) が、メタクリレート単量体由来の繰り返し単位がメタクリル酸メチル、ビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位がスチレン、芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位がメタクリル酸ベンジル、環状酸無水物繰り返し単位が無水マレイン酸からそれぞれ誘導されるものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

10

20

30

40

50

【請求項 5】

前記アクリル系樹脂 (A) が、さらに、芳香族ビニル系単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂 (A - 2) を含み、アクリル系樹脂 (A - 2) と耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) の質量比 ((A - 2) / (A - 1)) が $0.1 / 99.9 \sim 50 / 50$ である請求項 1 に記載の光学フィルム。

【請求項 6】

前記アクリル系樹脂 (A) 100 重量部に対して、前記アクリル系ゴム (B) の含有量が 0.5 重量部以上 50 重量部以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

【請求項 7】

前記アクリル系ゴム (B) が多層構造粒子形態である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

10

【請求項 8】

前記樹脂組成物のガラス転移温度 (Tg) が 120 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光学フィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光学フィルムであって、少なくとも 1 軸方向に延伸し、かつ、その延伸倍率が $0.1 \sim 300\%$ である光学フィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光学フィルムからなる偏光板保護フィルム。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光学フィルムからなる位相差フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に偏光板保護フィルムや位相差フィルムとして用いるための、新規な光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ディスプレイ市場の拡大に伴い、より鮮明に画像を見たいという要求が高まっており、用いられる光学材料として、単に透明性を有しているだけでなく、より高度な光学特性が付与された材料が必要とされてきている。そのような光学特性の一つとして、複屈折性がある。一般に、高分子は分子主鎖方向とそれに垂直な方向とでは屈折率が異なるため、複屈折を生じる。光学材料としての用途によっては、この複屈折を厳密にコントロールすることが求められている。例えば、液晶の偏光板に用いられる保護フィルムの場合には、全光線透過率が同じであっても、複屈折がより小さい高分子材料成形体が必要とされる。代表的なものとして、トリアセチルセルロースからなるフィルムが挙げられるが、トリアセチルセルロースフィルムは透湿度が高く、高温多湿の条件下での耐久性が劣るという欠点を有している。

30

【0003】

一方、複屈折を利用することにより、直線偏光を円偏光に変えたり (1/4 波長板等)、液晶が持つ複屈折を補償する (位相差フィルムなどの光学補償フィルム等) ことが可能となる。このような複屈折性光学材料としてはポリカーボネートがよく知られている。最近では液晶ディスプレイが大型化し、それに伴い位相差フィルムなどの高分子光学素子の大型化も必要である。しかし、光学素子を大型化すると、外力の偏りが生じるため、光学素子が外力による複屈折変化の生じやすい材料からなる場合、複屈折の分布が生じ、コントラストが不均一となるという問題点がある。外力による複屈折変化の生じやすさは光弾性係数によって表されるが、前述のポリカーボネートは、光弾性係数が大きいため、これらに代わる光弾性係数の小さい複屈折性光学材料が切望されている。

40

【0004】

50

光弾性係数が小さく、負の複屈折性を持つ材料としてアクリル系樹脂が知られている。しかし、アクリル系樹脂は、靱性（トリミング性）に劣るため脆くて割れやすく、フィルムの破断等の際には亀裂が生じ、生産性が乏しい。この問題を解決する為にアクリル系樹脂に強靱性改良剤を含有させた組成物が開示されている（特許文献1）。しかし、強靱性改良剤を大量に用いているために、延伸されたフィルムは透明性を失うという問題がある。また、上記文献には、トリミング工程におけるマイクロクラックや亀裂発生（トリミング性）に係わる記載は全く無い。

また、機械的強度の向上を目的として、アクリル系樹脂にスチレン系エラストマー、スチレン-ブタジエンゴム等を含有させる方法が開示されている（特許文献2）。しかし、比較的スチレン系エラストマーが少量でかつ原反にも関わらず、ヘイズ値が1.0%を超える実施例が存在し、延伸したフィルムはさらにヘイズ値が高くなるという問題がある。またスチレン-ブタジエンゴムを含有したアクリル系樹脂は明細書中に記載はあるが、実施例がないためその効果は不明である。

【特許文献1】特開平5-119217号公報

【特許文献2】特開2006-284881号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高い耐熱性及び優れたトリミング性を有し、かつ、延伸時においても光学特性に優れる光学フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

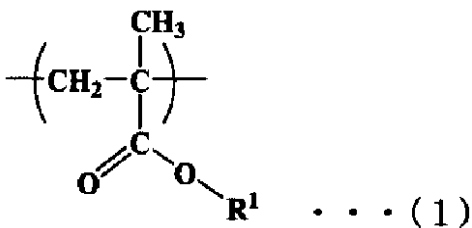
本発明は、アクリル系樹脂（A）、及びアクリル系ゴム（B）を必須成分として含む樹脂組成物を成形してなる光学フィルムにより、上記課題が解決できることを見出し完成させたものである。

すなわち、本発明は以下の通りである。

<1> アクリル系樹脂（A）、及びアクリル系ゴム（B）を含む樹脂組成物を成形してなる光学フィルムであって、

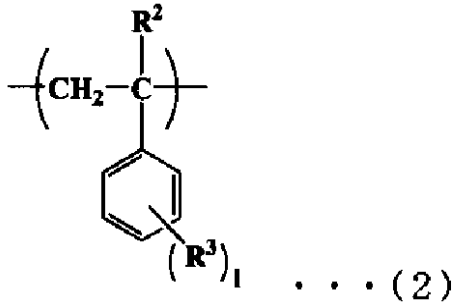
前記アクリル系樹脂（A）が、下記式（1）で表されるメタクリレート単量体由来の繰り返し単位、下記式（2）で表されるビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位、下記式（3）で表される芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位、及び下記式（4）で表される環状酸無水物繰り返し単位を含有する耐熱アクリル系樹脂（A-1）である、請求項1記載の光学フィルム。

【化1】



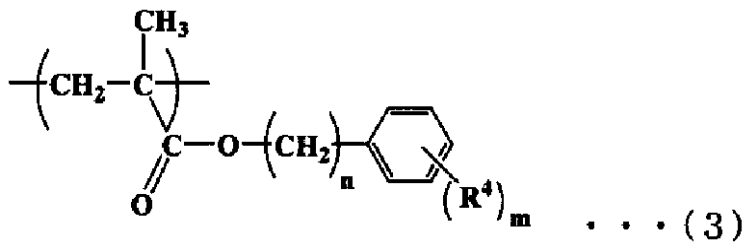
（式中：R¹は、水素、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基を表す。）

【化2】



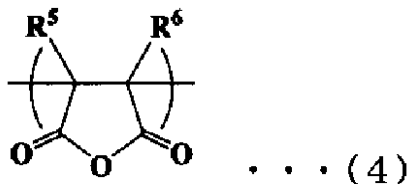
(式中：R²、R³は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基を表す。1は1～3の整数を示す。)

【化3】



(式中：R⁴は、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基を表す。mは1～3の整数、nは0～2の整数を示す。)

【化4】



(式中：R⁵、R⁶は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、直鎖状または分岐状の炭素数1～12のアルキル基を表す。)

< 2 > 前記耐熱アクリル系樹脂(A-1)が、GPC測定法による重量平均分子量で10,000～400,000、分子量分布で1.8～3.0の範囲にある< 1 >に記載の光学フィルム。

< 3 > 前記耐熱アクリル系樹脂(A-1)が、式(1)で表されるメタクリレート単量体由来の繰り返し単位：10～70重量%、式(2)で表されるビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位：5～40重量%、式(3)で表される芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位：0.1～5重量%、式(4)で表される環状酸無水物繰り返し単位：20～50重量%からなることを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の光学フィルム。

< 4 > 耐熱アクリル系樹脂(A-1)が、メタクリレート単量体由来の繰り返し単位がメタクリル酸メチル、ビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位がスチレン、芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位がメタクリル酸ベンジル、環状酸無水物繰り返し単位が無水マレイン酸からそれぞれ誘導されるものである< 1 >～< 3 >のいずれかに記載の光学フィルム。

< 5 > 前記アクリル系樹脂(A)が、さらに、芳香族ビニル系単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)を含み、アクリル系樹脂(A-2)と耐熱アクリル系樹脂(A-1)の質量比((A-2)/(A-1))が0.1/99.9～50/50

10

20

30

40

50

である< 1 >に記載の光学フィルム。

< 6 > 前記アクリル系樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、前記アクリル系ゴム (B) の含有量が 0 . 5 重量部以上 5 0 重量部以下である、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の光学フィルム。

< 7 > 前記アクリル系ゴム (B) が多層構造粒子形態である、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の光学フィルム。

< 8 > 前記樹脂組成物のガラス転移温度 (T g) が 1 2 0 以上である、< 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載の光学フィルム。

< 9 > 上記< 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の光学フィルムであって、少なくとも 1 軸方向に延伸し、かつ、その延伸倍率が 0 . 1 ~ 3 0 0 % である光学フィルム。

< 1 0 > 上記< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の光学フィルムからなる偏光板保護フィルム。

< 1 1 > 上記< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の光学フィルムからなる位相差フィルム。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によって、耐熱性、及び優れたトリミング性を有し、かつ、延伸時においても透明性が維持される光学フィルムを提供する。本発明の光学フィルムは、優れたトリミング性を有しているため、トリミング工程におけるマイクロクラックや亀裂等の発生を低減することが可能であり、光学フィルムの生産性を向上させることができる。また、本発明の光学フィルムは、一定の倍率で延伸された場合でも優れた透明性を維持するため、液晶ディスプレイ等の位相差フィルムや偏光板保護フィルムとして好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を、好ましい実施の形態とともに詳細に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

本発明の光学フィルムは、必須成分として、アクリル系樹脂 (A) 及びアクリル系ゴム (B) を含有しているものである。

[アクリル系樹脂 (A)]

本発明において、アクリル系樹脂 (A) とは、アクリル酸、メタクリル酸及び / 又はこれらの誘導体 (以下、これらを総称して「アクリル系単量体」ということがある。) を単量体成分として含む重合体を意味する。アクリル系樹脂 (A) としては、特に限定されず、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 t - ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステルより選ばれる 1 種以上の単量体を重合したものが挙げられる。

なお、アクリル系樹脂 (A) には、アクリル系単量体と他の単量体成分を共重合したものも含まれるが、このような他の単量体成分の含量 (共重合割合) は、アクリル系樹脂 (A) に対して 6 0 質量 % 未満であることが好ましく、より好ましくは 5 0 質量 % 未満、さらに好ましくは 4 0 質量 % 未満である。

アクリル系樹脂 (A) としては、メタクリル酸メチルを単量体成分として含む重合体が好ましい。

【 0 0 1 9 】

メタクリル酸メチルを単量体成分として含む重合体としては、メタクリル酸メチルの単独重合体でも、メタクリル酸メチルと他の単量体との共重合体であってもよい。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸アルキルエステル類；スチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン、2 , 4 - ジメチルスチレン、エチルスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン等のアルキル置換スチレンや - メチルスチレン、 - メチル - p - メチルスチレン等の - アルキル置換スチレン等の芳香族ビニル化合物類；アクリロニトリル

10

20

30

40

50

、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類等が挙げられる。これらの単量体は、1種又は2種以上組み合わせることもできる。このような他の単量体成分の共重合割合は、メタクリル酸メチルに対して50質量%以下である。

【0020】

これらのメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の中でも、特にアクリル酸アルキルエステル類が、これを共重合させて得られるアクリル系樹脂の耐熱分解性に優れ、成形加工時の流動性が高くなる傾向にあるため好ましい。なお、ここでの耐熱分解性とは、高温時でのアクリル系樹脂の分解のし難さを意味する。

10

メタクリル酸メチルにアクリル酸アルキルエステル類を共重合させる場合のアクリル酸アルキルエステル類の使用量は、耐熱分解性の観点から、単量体混合物全体に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から15質量%以下であることが好ましい。0.2質量%以上14質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上12質量%以下であることがさらに好ましい。

【0021】

アクリル酸アルキルエステル類の中でも、アクリル酸メチル及びアクリル酸エチルが、少量のメタクリル酸メチルと共重合させるだけでも、前述の成形加工時の流動性に関して著しい改善効果が得られるため好ましい。

アクリル系樹脂(A)の重量平均分子量は、成形体の強度の観点から、好ましくは5万以上、より好ましくは7万以上であり、成形加工性、流動性の観点から、好ましくは20万以下、より好ましくは15万以下である。なお、ここでの重量平均分子量は、アクリル系樹脂(A)が下記の2種以上の混合物である場合には、その平均値を意味する。

20

アクリル系樹脂(A)としては、組成、分子量などの異なる2種以上のアクリル系樹脂の混合物であってもよい。

【0022】

また、アクリル系樹脂(A)として、アイソタクチックポリメタクリル酸エステルとシンジオタクチックポリメタクリル酸エステルを同時に用いることもできる。

アクリル系樹脂(A)は、市販品をそのまま用いることもでき、市販品から公知の方法で製造することもできる。アクリル系樹脂(A)を製造する方法としては、例えばキャスト重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、アニオン重合等の一般に行われている重合方法を用いることができる。中でも、光学用途としては不都合な微小異物の混入を低減することが可能であるため、懸濁剤や乳化剤を用いない塊状重合や溶液重合が好ましい。

30

【0023】

溶液重合を行う場合には、単量体の混合物をトルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素の溶媒に溶解して調製した溶液を用いることができる。塊状重合により重合させる場合には、通常行われるように加熱により生じる遊離ラジカルや電離性放射線照射により重合を開始させることができる。

重合反応に用いられる開始剤としては、ラジカル重合において用いられる任意の開始剤を使用することができ、例えば、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等の有機過酸化物を用いることができる。

40

【0024】

特に、90以上の高温下で重合を行う場合には、溶液重合が一般的であるので、10時間半減期温度が80以上で、かつ用いる有機溶媒に可溶である過酸化物、アゾビス開始剤などが好ましい。具体的には、1,1 - ビス(t - ブチルパーオキシ) - 3,3,5 - トリメチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノールパーオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノール、1,1 - アゾビス(1 - シクロヘキサノールニトリル)、2 - (カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等を挙げることができる。こ

50

これらの開始剤は、例えば、全体のモノマー 100 質量% に対して、0.005 ~ 5 質量% の範囲で用いることが好ましい。

【0025】

重合反応において、必要に応じて用いられる分子量調節剤としては、ラジカル重合において一般に用いられる任意のものが使用でき、例えば、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル等のメルカプタン化合物が特に好ましいものとして挙げられる。これらの分子量調節剤は、アクリル系樹脂 (A) の分子量が、上記の好ましい範囲内に制御されるような濃度範囲で添加する。

アクリル系樹脂 (A) の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、特公昭 63 - 1964 号公報等に記載されている方法等を用いることができる。

また、アクリル系樹脂 (A) として、メタクリル酸アルキルエステル及び / 又はアクリル酸アルキルエステルと、他の 1 種類以上の単量体とを共重合させた 3 元以上の共重合体を用いることができる。

【0026】

メタクリル酸アルキルエステル及び / 又はアクリル酸アルキルエステルと共重合させる他の単量体成分としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン及び *p*-*t*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等のマレイミド類；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-プロピルメタクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、*α*-置換アクリル酸、*β*-置換メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ)アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ)アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸 2 - クロロエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタヒドロキシヘキシル及び (メタ)アクリル酸 2, 3, 4, 5 - テトラヒドロキシペンチル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル類が挙げられる。

【0027】

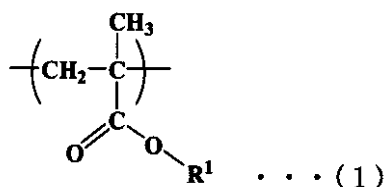
本発明の光学フィルムにおいて、アクリル系樹脂 (A) として、以下に記載する耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) を用いると光学フィルムの耐熱性が向上し、且つ、延伸時の光学特性にも優れるため特に好ましい。

<耐熱アクリル系樹脂 (A - 1)>

特に好ましい耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) は、下記式 (1) で表されるメタクリレート単量体由来の繰り返し単位、下記式 (2) で表されるビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位、下記式 (3) で表される芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位、及び下記式 (4) 又は下記式 (5) で表される環状酸無水物繰り返し単位からなる。

【0028】

【化 6】



10

20

30

40

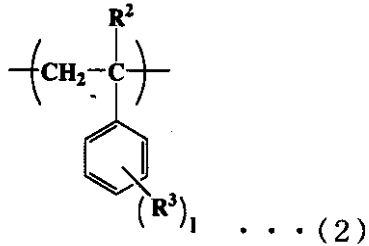
50

【 0 0 2 9 】

(式中：R¹ は、水素、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基を表す。)

【 0 0 3 0 】

【化 7】



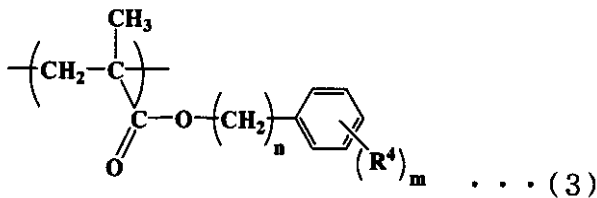
10

【 0 0 3 1 】

(式中：R²、R³ は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。1 は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【 0 0 3 2 】

【化 8】



20

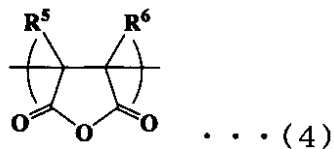
【 0 0 3 3 】

(式中：R⁴ は、水素、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。m は 1 ~ 3 の整数、n は 0 ~ 2 の整数を示す。)

30

【 0 0 3 4 】

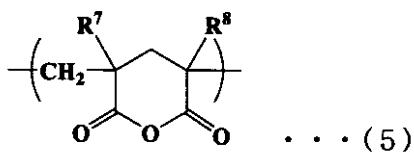
【化 9】



【 0 0 3 5 】

【化 10】

40



【 0 0 3 6 】

(式中：R⁵ ~ R⁸ は、それぞれ同一でも、異なっても良く、水素、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す。)

50

【 0 0 3 7 】

該耐熱アクリル系樹脂 (A - 1) において、式 (1) で表される繰り返し単位は、メタクリル酸、及びメタクリル酸エステル単量体から誘導される。使用されるメタクリル酸エステルとしては、例えば、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、メタクリル酸イソプロピル、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 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル；などが挙げられる。メタクリル酸、及びメタ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。

これらメタクリル酸エステルのうち、アルキル基の炭素数が 1 ~ 7 であるメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、得られた熱可塑性樹脂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。

10

【 0 0 3 8 】

式 (1) で表される繰り返し単位の含有割合は、10 ~ 70 質量%、好ましくは 25 ~ 70 質量%、より好ましくは 40 ~ 70 質量%である。

式 (2) で表される繰り返し単位は、芳香族ビニル単量体から誘導される。使用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、メチルスチレン、cis - メチルスチレン、trans - メチルスチレン、4 - メチル - メチルスチレン、4 - フルオロ - メチルスチレン、4 - クロロ - メチルスチレン、4 - プロモ - メチルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、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 - 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、2 - プロモスチレン、3 - プロモスチレン、4 - プロモスチレン、2, 4 - ジプロモスチレン、プロモスチレン、プロモスチレン、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。これらの芳香族ビニル単量体は、単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

20

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、メチルスチレンが好ましい。

【 0 0 3 9 】

式 (2) で表される繰り返し単位の含有割合は、5 ~ 40 質量%、好ましくは 5 ~ 30 質量%、より好ましくは 5 ~ 20 質量%である。

30

式 (3) で表される繰り返し単位は、芳香族基を有するメタクリレート単量体から誘導される。使用される単量体としては、例えば、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 1 - フェニルエ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、メタクリル酸ベンジルが特に好ましい。

式 (3) で示される繰り返し単位の含有割合は、0.1 ~ 5 質量%、好ましくは 0.1 ~ 4 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 3 質量%である。

式 (4) で表される環状酸無水物繰り返し単位は、無置換及び / 又は置換無水マレイン酸から誘導される。使用される単量体としては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸、ジクロロ無水マレイン酸、プロモ無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、ジフェニル無水マレイン酸などが挙げられる。これらの単量体のうち、共重合が容易なことから、無水マレイン酸が好ましい。

40

また、式 (5) で表される環状酸無水物繰り返し単位は、後述する繰り返し単位間での縮合環化反応により誘導され、例えば、無水グルタル酸単位などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

式 (4) 又は式 (5) で示される環状酸無水物繰り返し単位の含有割合は、高い耐熱性と高い光学的等方性を達成するために、20 ~ 50 質量%、好ましくは 20 ~ 45 質量%である。

50

概耐熱アクリル系樹脂(A-1)のGPC測定法によるPMMA換算の重量平均分子量(Mw)は、10,000~400,000、好ましくは40,000~300,000、より好ましくは70,000~200,000であり、その分子量分布(Mw/Mn)は1.8~3.0、好ましくは1.8~2.7、より好ましくは1.8~2.5の範囲である。

【0041】

概耐熱アクリル系樹脂(A-1)は、そのガラス転移温度(Tg)が120以上、好ましくは130以上、より好ましくは135以上であり、高い耐熱性を有している。

概耐熱アクリル系樹脂(A-1)のメルトインデックス(ASTM D1238; I条件)は、樹脂組成物成形体の強度の観点から10g/10分以下であることが好ましく、より好ましくは6g/10分以下、さらに好ましくは3g/10分以下である。

本発明の耐熱アクリル系樹脂(A-1)に対比して、例えば、特開平5-288929号公報にメタクリル酸メチル70~90wt%、無水マレイン酸5~29wt%、スチレン1~25wt%よりなるアクリル系樹脂について記載があるが、明細書においてメタクリル酸メチルが70wt%未満では光学的性能及び剛性が犠牲になると記述されていること、さらに無水マレイン酸含量が20wt%を超えるものに関して実施例もなく、光学的性質への効果に対し何ら示唆を与えるものではない。

【0042】

また、特開平8-85729号公報にメタクリル酸メチルとスチレン、メタクリル酸ベンジル、無水マレイン酸等の共重合可能な単量体のいずれかが一つ以上との共重合体の記載があるが、熱可塑性帯電防止積層体の組成物の1つとしての記載であり、一切言及していない。加えて、該共重合体に関する実施例もない。

また、特許第3521374号公報にスチレン類と無水マレイン酸類とメタクリル酸エステル類を含む共重合体に関する記載がある。メタクリル酸エステル類として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジルが挙げられているが、メタクリル酸メチルとスチレン、メタクリル酸ベンジル、無水マレイン酸からなる4元共重合体に関する実施例は記載されておらず、4元系共重合体で得られる低複屈折、及び低光弾性係数で特徴付けられる特に高い光学的等方性に関して一切言及されていない。また、メタクリル酸エステル類として、低級アルキル基からなるエステルが好ましいとの記載もある。

【0043】

さらに、特開2007-261265号公報に無水マレイン酸とアクリレートの共重合体に関する記載がある。具体的には、アクリレート単量体として(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ベンジルを併用しても良いこと、及び耐熱性を損なわない範囲でその他の単量体としてスチレン類を共重合しても良いことが記載されている。しかし、メタクリル酸メチルとスチレン、メタクリル酸ベンジル、無水マレイン酸からなる4元共重合体に関する実施例は記載されておらず、4元系共重合体で得られる低複屈折、及び低光弾性係数で特徴付けられる特に高い光学的等方性に関して一切言及されていない。

本発明の耐熱アクリル系樹脂(A-1)の重合方法として、例えば、キャスト重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、アニオン重合等の一般に行われている重合方法を用いることができるが、光学材料用途としては微小な異物の混入は出来るだけ避けるのが好ましく、この観点から懸濁剤や乳化剤を用いないキャスト重合や溶液重合を用いることが望ましい。

【0044】

また、重合形式として、例えば、バッチ重合法、連続重合法のいずれも用いることができるが、より均一組成の重合体得られる点で、連続重合法を用いることが望ましい。

重合反応時の温度や重合時間は、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、重合温度が0~150、重合時間が0.5~24時間であり、好ましくは、重合温度が80~140、重合時間が1~12時間である。

重合反応時に溶剤を使用する場合、重合溶剤としては、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

10

20

30

40

50

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。使用する溶剤の沸点が高すぎると、最終的に得られる光学材料用熱可塑性樹脂の残存揮発分が多くなることから、沸点が50～200である溶剤が好ましい。

【0045】

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、一般にラジカル重合において用いられる任意の開始剤を使用することができ、例えば、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、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；などを挙げることができる。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。

【0046】

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が、好ましくは0.005～5wt%の範囲で用いられる。重合反応に必要なに応じて用いられる分子量調節剤は、一般的なラジカル重合において用いられる任意のものが使用され、例えばブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル等のメルカプタン化合物が特に好ましいものとして挙げられる。これらの分子量調節剤は、重合度が上記の範囲内に制御されるような濃度範囲で添加される。

重合反応を行う際には、重合反応液のゲル化を抑制するために、重合反応液中に生成した熱可塑性樹脂の濃度が50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、重合反応液中に生成した熱可塑性樹脂の濃度が50質量%を超える場合には、重合溶剤を重合反応液に適宜添加して50質量%以下となるように制御することが好ましい。重合反応液中に生成した熱可塑性樹脂の濃度は、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0047】

但し、生産性の確保という観点から、重合反応液中に生成した熱可塑性樹脂の濃度は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。

重合溶剤を重合反応液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液中に生成した熱可塑性樹脂の濃度を制御することによって、反応液のゲル化をより十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種のみ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。

【0048】

本発明の耐熱アクリル系樹脂(A-1)において、式(5)で表される環状酸無水物繰返し単位を含有する熱可塑性樹脂は、式(1)、式(2)、式(3)で表される繰返し単位を含有する熱可塑性樹脂を、加熱処理することにより誘導される。

即ち、加熱処理により、式(1)、及び式(3)で表される繰返し単位間で、

- (i) カルボキシル基 + カルボキシル基 環状酸無水物 + 水、
- (ii) カルボキシル基 + エステル基 環状酸無水物 + アルコール

で表現される縮合環化反応を起こして式(5)で表される環状酸無水物繰返し単位が生じることにより誘導されるものである。

【0049】

10

20

30

40

50

この環状酸無水物繰り返し単位が形成されることにより、高い耐熱性と高い光学的等方性が付与される。この縮合環化反応の反応率が不十分であると、光学的等方性が低下したり、耐熱性が十分に向上しない。また、成形時の加熱処理によって成形途中で縮合反応が起こり、ゲル化や水又はアルコール生じ成形品中に泡やシルバーストリークとなって現れることがある。

縮合環化反応を促進するために加熱処理する方法としては、従来公知の方法、例えば、重合工程によって得られた、溶剤を含む重合反応液を、そのまま加熱処理する方法；溶剤の存在下、必要に応じて閉環触媒の共存下に加熱処理する方法；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する方法などが挙げられる。

縮合環化反応を行う際には、必要に応じて、閉環触媒として、例えば、p-トルエンスルホン酸などのエステル化触媒又はエステル交換触媒；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；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塩基性化合物、有機カルボン酸塩、炭酸塩など；有機リン化合物を用いてもよい。

【0050】

有機リン化合物としては、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（アリアル）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（アリアル）ホスフィン酸になっていてもよい）及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（アリアル）ホスフィン酸及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（アリアル）ホスホン酸及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（アリアル）亜ホスフィン酸及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、ジエステル又はトリエステル；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、ジエステル又はトリエステル；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-、ジ-又はトリ-アルキル（アリアル）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（アリアル）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-又はトリ-アルキル（アリアル）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（アリアル）ホスホニウム；などが挙げられる。

【0051】

これらの化合物はそれぞれ単独で用いても良いが、2種以上を併用することにより効果が大きい場合がある。

縮合環化反応の際に用いる触媒の使用量は、例えば、熱可塑性樹脂に対して、好ましく

10

20

30

40

50

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、得られた熱可塑性樹脂が着色することや、熱可塑性樹脂が架橋して、熔融成形が困難になることがある。

【0052】

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。

また、縮合環化反応は、溶剤の存在下で行い、かつ、縮合環化反応の際に、脱揮工程を併用することが好ましい。この場合、縮合環化反応で副生する水又はアルコールを強制的に脱揮させて除去するので、反応の平衡が縮合環化物の生成側に有利となる。

脱揮工程とは、(i)重合溶剤、残存単量体などの揮発分、及び/又は(ii)縮合環化反応により副生した水又はアルコールを、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、得られた熱可塑性樹脂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。

【0053】

脱揮工程に用いる装置としては、例えば、熱交換器と脱揮槽からなる脱揮装置；ベント付き押出機；脱揮装置と押出機を直列に配置したものが挙げられる。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。

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可能性がある。逆に、反応処理温度が350を超えると、得られた熱可塑性樹脂の着色や分解が起こることがある。

【0054】

反応処理圧力は、好ましくは931～1.33hPa(700～1mmHg)、より好ましくは798～66.5hPa(600～50mmHg)である。反応処理圧力が931hPa(700mmHg)を超えると、水又は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1.33hPa(1mmHg)未満であると、工業的な実施が困難になることがある。

反応処理時間は、縮合環化率や残存揮発分の量により適宜選択されるが、得られた熱可塑性樹脂の着色や分解を抑えるために短いほど好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂に含まれる異物数は、光学用に用いる場合少ないほど好ましい。異物数を減少させる方法としては、重合反応工程、縮合環化反応工程、脱揮工程、及び成形工程において、該熱可塑性樹脂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方法が挙げられる。

【0055】

<耐熱アクリル系樹脂(A-1)/アクリル系樹脂(A-2)組成物>

また、本発明においては、アクリル系樹脂(A)として、耐熱アクリル系樹脂(A-1)と芳香族ビニル単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)とを併用することも好ましい。

耐熱アクリル系樹脂(A-1)と芳香族ビニル系単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)の含有量は、アクリル系樹脂(A-2)と耐熱アクリル系樹脂(A-1)の質量比((A-2)/(A-1))が、0.1/99.9～50/50であることが好ましい。アクリル系樹脂(A-2)と耐熱アクリル系樹脂(A-1)の質量比を調整することにより、これらを含む樹脂組成物の光弾性係数やガラス転移温度を制御することができる。

アクリル系樹脂(A-2)と耐熱アクリル系樹脂(A-1)の質量比((A-2)/(A-1))は、より好ましくは0.1/99.9～40/60、さらに好ましくは0.1

10

20

30

40

50

/ 99.9 ~ 35 / 65 である。

【0056】

芳香族ビニル単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)中のアクリル系単量体の共重合割合は40質量%以上であることが好ましい。

芳香族ビニル単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)の具体例としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、より選ばれる1種以上の単量体を重合したものが挙げられる。

これらの中でも、メタクリル酸メチルを単量体成分として含む重合体が、耐熱アクリル系樹脂組成物(A-1)との相溶性が高いことから、特に好ましい。

10

【0057】

メタクリル酸メチルを単量体成分として含む重合体は、メタクリル酸メチルの単独重合体であっても、メタクリル酸メチルと他の単量体との共重合体であってもいずれでもよい。メタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体としては、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アルキルエステル類；アクリロニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類；無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和酸類等が挙げられる。これらは一種または二種以上組み合わせ使用することもできる。

20

【0058】

これらメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体の中でも、特に、アクリル酸アルキルエステル類は、耐熱分解性に優れ、これを共重合させて得られるメタクリル系樹脂の成形加工時の流動性が高いため好ましい。

メタクリル酸メチルにアクリル酸アルキルエステル類を共重合させる場合のアクリル酸アルキルエステル類の使用量は、耐熱分解性の観点から、0.1重量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から30重量%以下であることが好ましい。0.1重量%以上15重量%以下であることがさらに好ましく0.2重量%以上14重量%以下であることがとりわけ好ましく、1重量%以上12重量%以下であることが最も好ましい。

【0059】

アクリル酸アルキルエステル類としては、アクリル酸メチル及びアクリル酸エチルが、少量メタクリル酸メチルと共重合させても前述の成形加工時の流動性の改良効果が著しく得られるため好ましい。

30

芳香族ビニル単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)の重量平均分子量は、5万~20万であることが望ましい。重量平均分子量は成形品の強度の観点から5万以上が望ましく、成形加工性、流動性の観点から20万以下が望ましい。さらに望ましい範囲は7万~15万である。

また、本発明においてはアイソタクチックポリメタクリル酸エステルとシンジオタクチックポリメタクリル酸エステルを同時に用いることもできる。

【0060】

芳香族ビニル単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)を製造する方法として、例えばキャスト重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、アニオン重合等の一般に行われている重合方法を用いることができるが、光学用途としては微小な異物の混入はできるだけ避けるのが好ましく、この観点からは懸濁剤や乳化剤を用いない塊状重合や溶液重合が望ましい。溶液重合を行う場合には、単量体の混合物をトルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素の溶媒に溶解して調整した溶液を用いることができる。塊状重合により重合させる場合には、通常行われるように加熱により生じる遊離ラジカルや電離性放射線照射により重合を開始させることができる。

40

【0061】

重合反応に用いられる開始剤としては、一般にラジカル重合において用いられる任意の

50

開始剤を使用することができ、例えば、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物が用いられ、又特に90以上の高温下で重合を行わせる場合には、溶液重合が一般的であるので、10時間半減期温度が80以上でかつ用いる有機溶媒に可溶である過酸化物、アゾビス開始剤などが好ましく、具体的には1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサンパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等を挙げることができる。これらの開始剤は、通常、0.005~5質量%の範囲で用いられる。重合反応に必要なに応じて用いられる分子量調節剤は、一般的なラジカル重合において用いる任意のものが使用され、例えば、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル等のメルカプタン化合物が特に好ましいものとして挙げられる。これらの分子量調節剤は、重合度が上記の範囲内に制御されるような濃度範囲で添加される。

10

【0062】

アクリル系樹脂(A)として、耐熱アクリル系樹脂(A-1)と芳香族ビニル系単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)とを併用する場合、さらに別のアクリル系樹脂を併用することもできるが、さらに別のアクリル系樹脂の含有量はアクリル系樹脂(A)の合計100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは0質量部である。

20

芳香族ビニル系単量体を単量体成分として含まないアクリル系樹脂(A-2)の含有量は、アクリル系樹脂(A)の合計100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましく、0.1~40質量部であることがさらに好ましく、0.1~35質量部であることがとりわけ好ましい。

【0063】

また、樹脂組成物のガラス転移温度(耐熱性)の観点から、耐熱アクリル系樹脂(A-1)の含有量は、アクリル系樹脂(A)の合計100質量部に対して、50~99.9質量部であることが好ましく、60~99.9質量部であることがさらに好ましく、65~99.9質量部であることがとりわけ好ましい。

アクリル系樹脂(A)の23における未延伸時の光弾性係数は、 $-60 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、好ましくは $-30 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、より好ましくは $-6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以上である。アクリル系樹脂(A)の光弾性係数が上記範囲内であると、本発明の光学フィルムの光弾性係数の絶対値が小さくなる傾向にあるため好ましい。

30

【0064】

本発明における「光弾性係数」とは、外力による複屈折の変化の生じやすさを表す係数で、これに関しては種々の文献に記載があり(例えば化学総説、No.39、1998(学会出版センター発行))、下式により定義される係数である。

$$C_R [\text{Pa}^{-1}] = n / \sigma_R \quad n = n_x - n_y$$

(式中、 C_R : 光弾性係数、 σ_R : 伸張応力 Pa]、 n : 応力付加時の複屈折、 n_x : 伸張方向と平行な方向の屈折率、 n_y : 伸張方向と垂直な方向の屈折率)

40

光弾性係数の値がゼロに近いほど、外力による複屈折の変化が小さく、光学特性に優れていることを意味する。

【0065】

[アクリル系ゴム(B)]

本発明において、アクリル系ゴム(B)とは、常温でゴム状のアクリル系ポリマーであれば特に限定されないが、透明性及び強度の観点から、多層構造粒子の形態を有するゴム粒子が好ましい。多層構造粒子とは、コア-シェル構造からなる2層構造、中心硬質層、軟質層、最外硬質層からなる3層構造、軟質層と最外硬質層との間にさらに中間硬質層を有する4層構造等の多層構造を有する粒子を意味する。

2層構造のアクリル系ゴム粒子とは、ゴム状ポリマーからなるコア層と、アクリル系の

50

ガラス状ポリマーからなるシェル層からなるコア・シェル構造のゴム粒子を言う。2層構造のアクリル系ゴム粒子では、コア層にゴム状ポリマーを使用することで、該ポリマーが応力の集中点として働くため光学フィルムのトリミング性が向上する。また、シェル層にアクリル系のガラス状ポリマーを使用することで、ゴム粒子とマトリクス樹脂（アクリル系樹脂（a）及びスチレン系樹脂（b））との相溶性が向上しゴム粒子の樹脂中への分散性が高まる。

【0066】

コア層に用いられるゴム状ポリマーとしては、常温でゴム状であれば特に限定されず、例えば、ブタジエンを主成分とするゴム状重合体（例えば、ブタジエン単独重合体、ブタジエン・芳香族ビニル共重合体等）や、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム状重合体（例えば、ブチルアクリレート・スチレン共重合体、2-エチルヘキシルアクリレート・スチレン共重合体等）等を用いることができ、中でも、強度、生産性及び透明性の観点から、ブタジエン・スチレン共重合体が好ましい。

10

シェル層に用いられるガラス状ポリマーとしては、常温でガラス状のアクリル系ポリマーであれば特に限定されず、例えば、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレート・メチルアクリレート共重合体等を用いることができる。

2層構造のアクリル系ゴム粒子としては、例えば、特開昭53-58554号公報、特開昭55-94917号公報等に開示されているゴム粒子を用いることができる。

3層構造又は4層構造等のアクリル系ゴム粒子とは、ゴム状ポリマーからなる軟質層と、ガラス状ポリマーからなる硬質層が、3層以上積層した多層構造のゴム粒子を言う。これらの軟質層に用いられるゴム状ポリマー及び硬質層に用いられるガラス状ポリマーは、上記2層構造のアクリル系ゴム粒子で挙げたものと同様なものを用いることができる。

20

3層構造又は4層構造等のアクリル系ゴム粒子としては、例えば、以下の公報に開示されたゴム粒子を用いることができる。

【0067】

[例1：特公昭60-17406号公報]

(イ)メチルメタクリレート単独又はメチルメタクリレートとこれと共重合可能な単量体との混合物を乳化重合させて、25以上のガラス転移点をもつ、メチルメタクリレートを主体とした重合体の分散液を形成させる第一層形成工程、(ロ)この生成物に、単独で重合させたときにガラス転移点が25以下の共重合体を形成する、アルキルアクリレートを主体とし、さらにこれと共重合可能な単量体及び多官能性架橋剤の少なくとも一方と、混合物全重量に基づき0.1~5重量%の多官能グラフト剤を含有する混合物を加えて乳化重合させる第二層工程、及び(ハ)この生成物に、単独で重合させたときに25以上のガラス転移点をもつ重合体を形成する、メチルメタクリレート又はこれを主体とする単量体混合物に連鎖移動剤を段階的に増加させ、多段階で乳化重合させる第三層形成工程から成る、第三層の分子量が内側から外側に向かって次第に小さくなっている多層構造アクリル系樹脂成形材料の製造方法。」によって得られる多層構造のアクリル系ゴム粒子。

30

【0068】

[例2：特開平8-245854号公報]

ポリマーの溶融開始温度が235以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25以下あるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外に単独で重合した場合にT_gが50以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径212μm以下の微粉の割合が40重量%であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が単位面積当たり0.7cc以下であるアクリル系多層構造体ポリマー粉体。

40

【0069】

[例3：特公平7-68318号公報]

50

(イ)メチルメタクリレート90～99重量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート1～10重量%及び、これらと共重合可能な、不飽和カルボン酸のアリール、メタリル、またはクロチルエステルから選ばれる少なくとも1種からなるグラフト結合性単量体0.01から0.3重量%からなる単量体混合物を重合して得られる最内硬質層重合体25～45重量%、(ロ)上記最内硬質層重合体存在下に、n-ブチルアクリレート70～90重量%、スチレン10～30重量%及びこれらと共重合可能な、不飽和カルボン酸のアリール、メタリル、またはクロチルエステルから選ばれる少なくとも1種からなるグラフト結合性単量体1.5から3.0重量%からなる単量体混合物を重合して得られる軟質層重合体35～45重量%、(ハ)上記最内硬質層および軟質層からなる重合体の存在下に、メチルメタクリレート90～99重量%、アルキル基の炭素数が1～8である単量体混合物を重合して得られる最外硬質層重合体20～30重量%とからなり、(ニ)軟質層重合体/(最内硬質層重合体+軟質層重合体)の重量比が0.45～0.57であり、(ホ)平均粒子径が0.2～0.3 μm である、多層構造アクリル系重合体であって、さらに当該多層構造アクリル系重合体をアセトンにより分別した場合に、(ヘ)グラフト率が20～40重量%であり、(ト)当該アセトン不溶部の引っ張り弾性率が1000～4000 kg/m^2 、であることを特徴とする多層構造アクリル系重合体。

【0070】

その他、3層構造又は4層構造等のアクリル系ゴム粒子として、例えば、特公昭55-27576号公報、特公昭58-1694号公報、特公昭59-36645号公報、特公昭59-36646号公報、特公昭62-41241号公報、特開昭59-202213号公報、特開昭63-27516号公報、特開昭51-129449号公報及び特開昭52-56150号公報出願S50-124647号公報等に記載されたアクリル系ゴム粒子を使用することもできる。

本発明の樹脂組成物中のアクリル系ゴムの含有量は、トリミング性及び透明性の観点からアクリル系樹脂(A)の総量100重量部に対して、好ましくは0.5重量部以上50重量部以下であり、より好ましくは2重量部以上35重量部以下であり、さらに好ましくは5重量部以上19重量部以下である。アクリル系ゴムの含有量が、0.5重量部より少ないと、光学フィルムのトリミング性が劣るため、トリミング工程においてマイクロクラックや亀裂等が生じるおそれがあり、50重量部を超えると、光学フィルムを延伸した場合に透明性が悪化するおそれがある。

【0071】

なお、トリミング工程とは、光学フィルムを製造する際に、フィルムの幅を一定に揃えるために両端を切り落とす工程を意味する。この際、フィルムがトリミング性に劣っていると、該工程中にマイクロクラックや亀裂現象等が起こり、光学フィルムの生産性が著しく低下することとなる。

また、本発明においては、樹脂組成物中に、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル系樹脂(A)、アクリル系ゴム(B)以外の重合体を混合することができる。そのような重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリアミド樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂；及びフェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられ、これらの1種以上を混合することができる。混合する他の重合体の割合は、樹脂組成物100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましい。

【0072】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲内で、樹脂組成物中に、各種目的に応じて任意の添加剤を配合することができる。配合することができる添加剤としては、樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

このような添加剤としては、例えば、二酸化珪素等の無機充填剤；酸化鉄等の顔料；ス

10

20

30

40

50

テアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤；離型剤；パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤；りん系熱安定剤等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系光安定剤；難燃剤；帯電防止剤；有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤；着色剤；ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、フェノール系化合物、オキサゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物、ラクトン系化合物等の紫外線吸収剤；その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。これら添加剤の添加量は、樹脂組成物100質量部に対して0.01質量部以上50質量部以下であることが好ましい。

10

【0073】

上記各種添加剤の中でも、特に、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、フェノール系化合物、オキサゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物、ラクトン系化合物等の紫外線吸収剤は、これを添加した樹脂組成物の光弾性係数の絶対値を小さくする効果を有しているため好ましい。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物がより好ましい。これらは、単独で用いても、2種以上併用してもよい。

添加剤は、その20における蒸気圧(P)が 1.0×10^{-4} Pa以下である場合に、得られる樹脂組成物の成形加工性に優れるため好ましい。蒸気圧(P)のより好ましい範囲は 1.0×10^{-6} Pa以下であり、さらに好ましい範囲は 1.0×10^{-8} Pa以下である。ここで、成形加工性に優れるとは、例えばフィルム成形時に、添加剤のロールへの付着が少ないことなどを示す。添加剤がロールへ付着すると、例えば成形体表面へ付着し外観、光学特性を悪化させるため、光学用材料として好ましくないものとなる恐れがある。

20

【0074】

また、添加剤は、融点(Tm)が80以上である場合に、得られる樹脂組成物の成形加工性に優れるため好ましい。融点(Tm)のより好ましい範囲は130以上であり、さらに好ましい範囲は160以上である。

さらに、添加剤は、23から260まで20/分の速度で昇温した場合の重量減少率が50%以下である場合に、得られる樹脂組成物の成形加工性に優れるため好ましい。重量減少率のより好ましい範囲は15%以下であり、さらに好ましい範囲は2%以下である。

30

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、ブラベンダー、各種ニーダー等の熔融混練機を用いて、樹脂成分、必要に応じて耐加水分解抑制剤や上記その他の成分を添加して熔融混練して製造することができる。

【0075】

本発明の光学フィルムの製造方法としては、特に制限されるものではなく、例えば、上記樹脂組成物を、射出成形、シート成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、インフレーション成形、押し出し成形、発泡成形等、公知の方法で成形することによって製造することができ、圧空成形、真空成形等の二次加工成形法も用いることができる。

40

本発明の光学フィルムの好ましい製造方法として、押し出し成形、キャスト成形等の手法が用いられる。例えば、Tダイ、円形ダイ等が装着された押出機等を用いて、未延伸フィルムを押し出し成形することができる。押し出し成形により成形体を得る場合は、事前に各樹脂成分を熔融混練してもよいが、押し出し成形時に熔融混練を経て成形することもできる。一方、各樹脂成分に共通の良溶媒、例えば、クロロホルム、二塩化メチレン等の溶媒を用いてキャスト成形して、未延伸フィルム、未延伸シートを得ることも可能である。

【0076】

50

さらに必要に応じて、未延伸フィルム、未延伸シートを機械的流れ方向（MD）に縦一軸延伸、機械的流れ方向に直行する方向（TD）に横一軸延伸することもできる。例えば、工業的には、ロール延伸またはテンター延伸による1軸延伸法、ロール延伸とテンター延伸の組み合わせによる逐次2軸延伸法、テンター延伸による同時2軸延伸法、チューブラー延伸による2軸延伸法等によって延伸フィルムを製造することができる。

延伸倍率は、少なくともどちらか一方に0.1%～300%であり、好ましくは1%～300%であり、より好ましくは2%～300%である。延伸倍率が上記範囲にある場合、透明性、複屈折、強度の観点で好ましい延伸光学フィルムが得られる。ここで延伸倍率（S）は、引っ張り試験機における延伸前のチャック間距離を L_0 、延伸後のチャック間距離を L_1 としたとき、以下の式で表される値である。

$$S = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 (\%)$$

【0077】

本発明の光学フィルムは、その光学的特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。

本発明において、フィルムとは厚さが $300\mu\text{m}$ 以下のものを意味し、シートとは厚さが $300\mu\text{m}$ を超えるものを意味する。また、本発明において、フィルムの厚さは、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、シートの厚さは、好ましくは 10mm 以下、より好ましくは 5mm 以下である。

本発明の光学フィルムは、23における光弾性係数の絶対値が $3.0 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、好ましくは $2.0 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下である。光学フィルムの光弾性係数が上記範囲内であれば、外力による複屈折の変化が少ないため、これを大型の液晶表示装置等に使用した場合にコントラストや画面の均一性に優れたものとなる。光弾性係数は、樹脂成分の質量比、組成比を調整することや、上記添加剤を添加することにより、所望の範囲に調整することが可能である。

【0078】

本発明において、面内の位相差（Re）、厚み方向の位相差（Rth）は、下式により定義される値である。

$$Re = (n_x - n_y) \times d \quad Rth = (n_x + n_y) / 2 - n_z \times d$$

（式中、 n_x ：延伸方向の屈折率、 n_y ：面内で延伸方向と垂直な屈折率、 n_z ：面外で延伸方向と垂直な厚み方向の屈折率、 d ：フィルムの厚み（ μm ）である。）

本発明の光学フィルムの面内の位相差（Re）は、用途に応じて適宜決定することができる。例えば、本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとして用いる場合は、そのReの絶対値は、 0nm 以上 60nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 50nm 以下である。また、この場合、そのRthは、 -50nm 以上であることが好ましく、より好ましくは -40nm 以上であり、更に好ましくは -30nm 以上である。

【0079】

本発明の光学フィルムを $1/4$ 波長板として用いる場合、そのReの絶対値は、 100nm 以上 180nm 以下であり、好ましくは 120nm 以上 160nm 以下、より好ましくは 130nm 以上 150nm 以下である。

また、本発明の光学フィルムを $1/2$ 波長板として用いる場合、そのReの絶対値は、 240 以上 320nm 以下であり、好ましくは 260 以上 300nm 以下、より好ましくは 270 以上 290nm 以下である。

一方、本発明の光学フィルムを位相差フィルムとして用いる場合、その厚み方向のレタデーション（Rth）は、負の値であることが好ましい。具体的には、水平電界（IPS）モード液晶ディスプレイ用では、Rthが -50nm 以下であることが好ましく、より好ましくは -70nm 以下、さらに好ましくは -90nm 以下である。

【0080】

10

20

30

40

50

さらに、本発明の光学フィルムを構成する樹脂組成物のガラス転移温度は120以上であることが好ましい。ガラス転移温度が120以上であれば、通常使用される環境に耐えうる耐熱性を有する光学フィルムを製造することができる。

本発明の光学フィルムは、優れたトリミング性を有し、かつ、延伸時においても光学特性に優れるため、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のフレキシブルディスプレイに用いられる偏光板保護フィルム；1/4波長板、1/2波長板等の位相差板；視野角制御フィルム等の液晶光学補償フィルム；ディスプレイ前面板；ディスプレイ基板；ソフトレンズ等に好適に用いることができる。

本発明の光学フィルムには、例えば反射防止処理、透明導電処理、電磁波遮蔽処理、ガスバリア処理等の表面機能化処理をすることもできる。

10

【実施例】

【0081】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

本願発明に用いられる各測定値の測定方法は次のとおりである。

(a) 熱可塑性樹脂の解析

(1) 繰り返し単位

¹H-NMR測定より、(i)メタクリレート単量体由来の繰り返し単位、(ii)ビニル芳香族単量体由来の繰り返し単位、(iii)芳香族基を有するメタクリレート単量体由来の繰り返し単位、及び(iv)酸無水物繰り返し単位を同定し、その存在量を算出した。

20

測定機器：ブルーカー株式会社製 DPX-400

測定溶媒：CDCl₃、又はd⁶-DMSO

測定温度：40

【0082】

(2) ガラス転移温度

ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計(パーキンエルマージャパン(株)製 Diamond DSC)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。

30

(3) 分子量

重量平均分子量、及び数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ(東ソー(株)製 HLC-8220)を用いて、溶媒はテトラヒドロフラン、設定温度40で、市販標準PMA換算により求めた。

【0083】

(b) 光学特性評価

(1) 光学フィルムサンプルの作製

(a) プレスフィルムの成型

真空圧縮成型機((株)神藤金属工業所製 SFV?30型)を用いて、大気圧下、260、で25分間予熱後、真空下(約10kPa)、260、約10MPaで5分間圧縮してプレスフィルムを成型した。

40

(b) 延伸フィルムの成型

インストロン社製5t引張り試験機を用いて、延伸温度(T_g+20)、延伸速度(500mm/分)で一軸フリー延伸して延伸フィルムを成形した。延伸倍率は、100%、200%、及び300%で延伸した。

【0084】

(2) 複屈折の測定

大塚電子製RETS-100を用いて、回転検光子法により測定を行った。複屈折の値は、波長550nm光の値である。複屈折(n)は、以下の式により計算した。

$$n = n_x - n_y$$

50

(n : 複屈折、 n_x : 伸張方向の屈折率、 n_y : 伸張方向と垂直な屈折率)

複屈折 (n) の絶対値 ($|n|$) は、以下のように求めた。

$$|n| = |n_x - n_y|$$

【0085】

(3) 位相差の測定

< 面内の位相差 >

大塚電子 (株) 製 RETS-100 を用いて、回転検光子法により波長 400 ~ 800 nm の範囲について測定を行った。

複屈折の絶対値 ($|n|$) と位相差 (Re) は以下の関係にある。

$$Re = |n| \times d$$

10

($|n|$: 複屈折の絶対値、 Re : 位相差、 d : サンプルの厚み)

また、複屈折の絶対値 ($|n|$) は以下に示す値である。

$$|n| = |n_x - n_y|$$

(n_x : 延伸方向の屈折率、 n_y : 面内で延伸方向と垂直な屈折率)

【0086】

< 厚み方向の位相差 >

王子計測機器 (株) 製位相差測定装置 (KOBRA-21ADH) 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。

複屈折の絶対値 ($|n|$) と位相差 (Rth) は以下の関係にある。

20

$$Rth = |n| \times d$$

($|n|$: 複屈折の絶対値、 Rth : 位相差、 d : サンプルの厚み)

また、複屈折の絶対値 ($|n|$) は以下に示す値である。

$$|n| = |(n_x + n_y) / 2 - n_z|$$

(n_x : 延伸方向の屈折率、 n_y : 面内で延伸方向と垂直な屈折率、 n_z : 面外で延伸方向と垂直な厚み方向の屈折率)

(理想となる、3次元方向について完全等方的等方性であるフィルムでは、面内位相差 (Re)、厚み方向位相差 (Rth) とともに 0 となる。)

【0087】

(4) 光弾性係数の測定

30

Polymer Engineering and Science1999, 39, 2349-2357 に詳細について記載のある複屈折測定装置を用いた。レーザー光の経路にフィルムの引張り装置を配置し、23 で伸張応力をかけながら複屈折を測定した。伸張時の歪速度は 50 % / 分 (チャック間: 50 mm、チャック移動速度: 5 mm / 分)、試験片幅は 6 mm で測定を行った。複屈折の絶対値 ($|n|$) と伸張応力 (σ_R) の関係から、最小二乗近似によりその直線の傾きを求め光弾性係数 (C_R) を計算した。計算には伸張応力が 2.5 MPa σ_R 10 MPa の間のデータを用いた。傾きの絶対値が小さいほど光弾性係数が 0 に近く、光学特性に優れていることを示す。

$$C_R = |n| / \sigma_R$$

$$|n| = |n_x - n_y|$$

40

(C_R : 光弾性係数、 σ_R : 伸張応力、 $|n|$: 複屈折の絶対値、 n_x : 伸張方向の屈折率、 n_y : 伸張方向の垂直な屈折率)

【0088】

(c) トリミング性の評価

トリミング工程における、光学フィルムのマイクロクラック、亀裂及び避けの発生の有無を観察する。

マイクロクラック、亀裂及び裂けの状態を、以下の評価基準を用いて評価する。

○ : マイクロクラック、亀裂、裂けが認められない状態

× : マイクロクラック、亀裂、裂けが認められる状態

【0089】

50

(2) 原料の調製

(i) アクリル系樹脂 (A)

(i-1) 耐熱アクリル系樹脂 (A-1-1)

(メタクリル酸メチル/スチレン/無水マレイン酸/メタクリル酸ベンジル共重合体)

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素ガス導入ノズル、原料溶液導入ノズル、開始剤溶液導入ノズル、及び重合溶液排出ノズルとを備えたジャケット付ガラス反応器(容量1L)を用いた。重合反応器の圧力は、微加圧、反応温度は100に制御した。

メタクリル酸メチル(MMA)518g、スチレン(St)48g、メタクリル酸ベンジル(BzMA)9.6g、無水マレイン酸(MAH)384g、メチルイソブチルケトン240g、n-オクチルメルカプタン1.2gを混合した後、窒素ガスで置換して原料溶液を調製した。2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を0.364gをメチルイソブチルケトン12.96gに溶解した後、窒素ガスで置換して開始剤溶液を調整した。原料溶液はポンプを用いて6.98ml/minで原料溶液導入ノズルから導入した。また、開始剤溶液はポンプを用いて0.08ml/minで開始剤溶液導入ノズルから導入した。30分後、重合溶液排出ノズルから抜き出しポンプを用いて425ml/hrの一定流量でポリマー溶液を排出した。

【0090】

ポリマー溶液は、排出から1.5時間分は初流タンクに分別回収した。排出開始から、1.5時間後から2.5時間のポリマー溶液を本回収した。得られたポリマー溶液を、品溶媒であるメタノールに滴下し、沈殿、精製した。真空下、130で2時間乾燥して目的とする熱可塑性樹脂を得た。得られた共重合体の組成は、メタクリル酸メチル単位61重量%、スチレン単位12重量%、メタクリル酸ベンジル単位1重量%、無水マレイン酸単位27重量%であり、共重合体のメルトフローレート値(ASTM-D1238;230、3.8kg荷重)は0.5g/10分であった。固有複屈折は正であり、光弾性係数(未延伸)は $-0.6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。

このものの¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

【0091】

(i-2) 耐熱アクリル系樹脂 (A-1-2)

(メタクリル酸メチル/スチレン/無水マレイン酸共重合体)

特公昭63-1964号公報の実施例に記載の方法を参考として、スチレン/メタクリル酸メチル/無水マレイン酸共重合体を得た。得られた共重合体の組成は、メタクリル酸メチル単位74質量%、スチレン単位10質量%、無水マレイン酸単位16質量%であり、共重合体のメルトフローレート値(ASTM-D1238;230、3.8kg荷重)は1.3g/10分であった。固有複屈折は負であり、光弾性係数(未延伸)は $-2.8 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ であった。

【0092】

(i-3) アクリル系樹脂 (A-2)

メタクリル酸メチル89.2重量部、アクリル酸メチル5.8重量部、及びキシレン5重量部からなる単量体混合物に、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,3-トリメチルシクロヘキサノール0.0294重量部、及びn-オクチルメルカプタン0.115重量部を添加し、均一に混合した。この溶液を内容積10リットルの密閉耐圧反応器に連続的に供給し、攪拌下に平均温度130、平均滞留時間2時間で重合した後、反応器に接続された貯層に連続的に送り出し、一定条件下で揮発分を除去し、さらに押出機に連続的に熔融状態で移送し、メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル共重合体ペレットを得た。得られた共重合体のアクリル酸メチルの共重合割合は6.0質量%であり、重量平均分子量は145,000、ASTM-D1238に準拠して測定した230、3.8kg荷重のメルトフローレート値は1.0g/10分であった。

【0093】

(ii) アクリル系ゴム (B) 攪拌機、コンデンサーを備えた10Lビーカーに蒸留水5.7L、乳化剤としてジオクチルスルホコハク酸ソーダ20g、還元剤としてロンガ

リット 1.2 g を加え、均一に溶解した。これに、コア（第一層）を生成するために、メチルメタクリレート（以下、「MMA」と略す。）220 g、n-ブチルアクリレート（以下、「BA」と略す。）30 g、アリルメタクリレート（以下、「ALMA」と略す。）0.8 g、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド（以下、「PBP」と略す。）0.2 g からなる均一溶液を加え 80 で重合した。約 15 分で反応は完了した。得られた重合体の Tg は 108 であった。

【0094】

次いで、コア（第一層）に第二層（シェル）を形成するために、BA 1270 g、スチレン（以下、「ST」と略す。）320 g、ジエチレングリコールジアクリレート（以下、「DEGA」と略す。）20 g、ALMA 13.0 g、PBP 1.6 g からなる均一溶液を、前述のコア（第一層）を生成した溶液に 1 時間にわたって滴下した。滴下終了後 40 分で反応は完了した。なお、この均一溶液を単独で重合して得られた重合体の Tg は 38 であった。

10

次に、第三層 1 段を形成するため、MMA 340 g、BA 2.0 g、PBP 0.3 g、n-オクチルメルカプタン（以下、「NOM」と略す。）0.1 g からなる均一溶液を、前述の第二層を形成したコア-シェル粒子の溶液に加えた。この反応は約 15 分で完了した。なお、この均一溶液を単独で重合させて得た重合体の分子量は、1,220,000、Tg は 109 であった。

【0095】

次に、第三層 2 段を形成するために、NOM の量を 1.0 g にした他は第三層 1 段と同じ組成の均一溶液を、前述の第三層 1 段を形成したコア-シェル粒子の溶液に加えた。この段階は約 15 分で反応が完了した。なお、この均一溶液を単独で重合させて得た重合体の分子量は、117,000、Tg は 108 であった。

20

次いで、温度を 95 に上げ、1 時間保持した。得られた乳化溶液を 0.5% 塩化アルミニウム水溶液中に投入して重合体を凝集させ、温水で 5 回洗浄後、乾燥して白色フロック状の粒子を得た。

得られたアクリル系ゴム（B）の粒子の平均粒径は 0.1 μm であった。

【0096】

（3）光学フィルムの製造

[実施例 1～5、参考例、比較例 1～3]

30

表 1 に記載した配合比の樹脂組成物をテクノベル製押し出し機（KZW15TW-25MG-NH型）を用いて調製した。得られた樹脂組成物について前述の方法に従いプレスフィルムを成形した。得られた未延伸フィルムは、前述の方法に従いそれぞれ延伸し所定倍率の延伸フィルムとして加工した。

表 1 には、組成、延伸条件、樹脂組成物のガラス転移温度、面内位相差（Re）、複屈折及び光弾性係数の絶対値、及びトリミング評価を示した。

【0097】

【表 1】

No.		樹脂組成と光学フィルム特性									
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
樹脂組成物	樹脂組成 (重量部)	耐熱アクリル樹脂 (A-1-1)	100	100	100	80	70	—	100		70
		耐熱アクリル樹脂 (A-1-2)	—	—	—	—	—	100	—	100	—
		アクリル系樹脂 (A-2)	0	0	0	20	30	0	0	0	30
		アクリル系ゴム (B)	10	10	10	10	10	10	0	0	0
		ガラス転移温度	139	139	139	132	129	126	141	128	131
延伸条件	温度/℃	—	158	158	152	149	146	161	148	151	
	倍率/%	0	100	200	100	100	100	100	100	100	
フィルム特性 (100 μ m換算)	Re/nm (#550nm)	3.8	33	60	22	18	-48	3.3	-75	-8.0	
	複屈折の絶対値 ($\times 10^{-3}$ #550nm)	3.8	33	60	22	18	48	3.3	75	8.0	
	光弾性係数 / $\times 10^{-12}$ Pa ⁻¹		-0.6		-1.5	-2.0	-2.8	-0.6	-2.8	-2.0	
成形加工時のトリミング性		○	○	○	○	○	○	×	×	×	

○：マイクロクラックが認められない、×：マイクロクラックが認められる。

【0098】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 6 の光学フィルムは、優れたトリミング性を有しているため、トリミング工程においてマイクロクラックや亀裂等が発生しなかった。これに対して、比較例 1 ~ 3 の光学フィルムは、アクリル系ゴム (B) を含有していないために、トリミング性に劣り、トリミング工程において、マイクロクラック、亀裂及び裂けの発生が観察された。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明の光学フィルムは、高い耐熱性と、低複屈折、及び低光弾性係数で特徴付けられる優れた光学的等方性に加え、トリミング性に優れることから、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のフレキシブルディスプレイに用いられる偏光板保護フィルム；1/4 波長板、1/2 波長板等の位相差板；視野角制御フィルム等の液晶光学補償フィルム；ディスプレイ前面板；ディスプレイ基板；ソフトレンズ等に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0100】

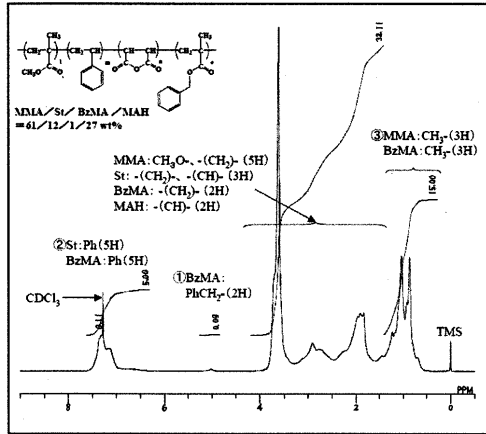
【図 1】熱可塑性樹脂 (実施例 1) の ¹H-NMR スペクトル図である。

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 F 222/04 (2006.01) C 0 8 F 222/04

(56) 参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 8 9 8 8 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 5 8 5 3 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 6 2 0 1 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 7 5 6 1 9 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 1 9 1 7 0 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 0 5 7 0 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G 0 2 B 5 / 3 0
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5 - 1 / 1 3 3 6 3