



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I683831 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105115422

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : **C08F220/18 (2006.01)****C08F297/02 (2006.01)****C08L53/00 (2006.01)****G02B1/04 (2006.01)****G02B6/00 (2006.01)**

(30)優先權：2015/05/22 日本

2015-104654

2015/09/03 日本

2015-174145

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：菅原敏晃 SUGAWARA, TOSHIAKI (JP)；大島啓志 OSHIMA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

TW 201224045A1

TW 201425437A

CN 101641407A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 42 頁

(54)名稱

由丙烯酸系嵌段共聚物所構成之樹脂組成物及成形體以及光學構件

(57)摘要

本發明提供一種丙烯酸系嵌段共聚物，其係透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異。

該丙烯酸系嵌段共聚物具有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，折射率為 1.485~1.495，秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為 260℃ 以下。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

由丙烯酸系嵌段共聚物所構成之樹脂組成物及成形體以及光學構件

【中文】

本發明提供一種丙烯酸系嵌段共聚物，其係透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異。

該丙烯酸系嵌段共聚物具有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，折射率為1.485～1.495，秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為260℃以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

由丙烯酸系嵌段共聚物所構成之樹脂組成物及成形體以及光學構件

【技術領域】

【0001】本發明關於丙烯酸系嵌段共聚物及由其所構成之樹脂組成物及成形體以及光學構件。依照本發明，可提供透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異之丙烯酸系嵌段共聚物。

【先前技術】

【0002】自以往以來，具有結合有丙烯酸酯聚合物嵌段與甲基丙烯酸酯聚合物嵌段的結構之丙烯酸系嵌段共聚物，由於柔軟同時透明性、耐候性優異，已知可適用於各種的領域。如此的丙烯酸系嵌段共聚物，例如可在光學領域的薄膜/薄片以及室外建材用途等中使用。然而，上述丙烯酸系嵌段共聚物單獨，由於力學物性與苯乙烯系嵌段共聚物比較下為不充分，故在可利用的領域有限制。

【0003】作為改善丙烯酸系嵌段共聚物的透明性、成形加工性之方法，有提案各式各樣的方法。例如，專利文獻1(WO2010/055798號)提案在丙烯酸系嵌段共聚物中，混合甲基丙烯酸樹脂，而柔軟性、透明性及成形加工性優異之樹脂組成物。又，專利文獻2(WO2012/057079

號)提案在甲基丙烯酸樹脂中，混合丙烯酸系嵌段共聚物，透明性、成形性及機械物性優異之樹脂組成物。

【0004】然而，藉由此等的任一技術，皆在透明性或成形加工性有改善之餘地，而要求透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異之丙烯酸系嵌段共聚物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：WO2010/055798

專利文獻2：WO2012/057079

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】本發明之目的在於提供一種丙烯酸系嵌段共聚物，其係透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異。又，提供使用該共聚物之樹脂組成物及成形體。

[解決課題之手段]

【0007】本發明者們爲了達成上述目的而重複專心致力的檢討，結果發現藉由具有特定的聚合物嵌段及折射率之丙烯酸系嵌段共聚物，將秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)限定於特定範圍，可解決上述問題。

【0008】即，本發明關於：

[1]：一種丙烯酸系嵌段共聚物，其係具有以甲基丙烯酸酯單元爲主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元

為主體的聚合物嵌段(a2)，折射率為1.485～1.495，秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為260℃以下。

[2]：如[1]記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其中以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)係50～90質量%的丙烯酸烷酯與50～10質量%的丙烯酸芳香族酯之共聚物嵌段。

[3]：如[1]或[2]記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其係具有至少1個於以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)之兩末端分別結合有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)之結構。

[4]：如[1]～[3]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其中以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)及以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)的折射率分別為1.485～1.495。

[5]：如[1]～[4]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其重量平均分子量為10,000～150,000。

[6]：如[1]～[5]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其拉伸彈性模數為1～1500MPa。

[7]：如[1]～[6]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，其中前述丙烯酸系嵌段共聚物係包含聚合物嵌段(a1)之含量為40質量%以上的丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與聚合物嵌段(a1)之含量少於40質量%的丙烯酸系嵌段共聚物(A2)，該丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與該丙烯酸系嵌段共聚物(A2)之質量比[(A1)/(A2)]為10/90～90/10。

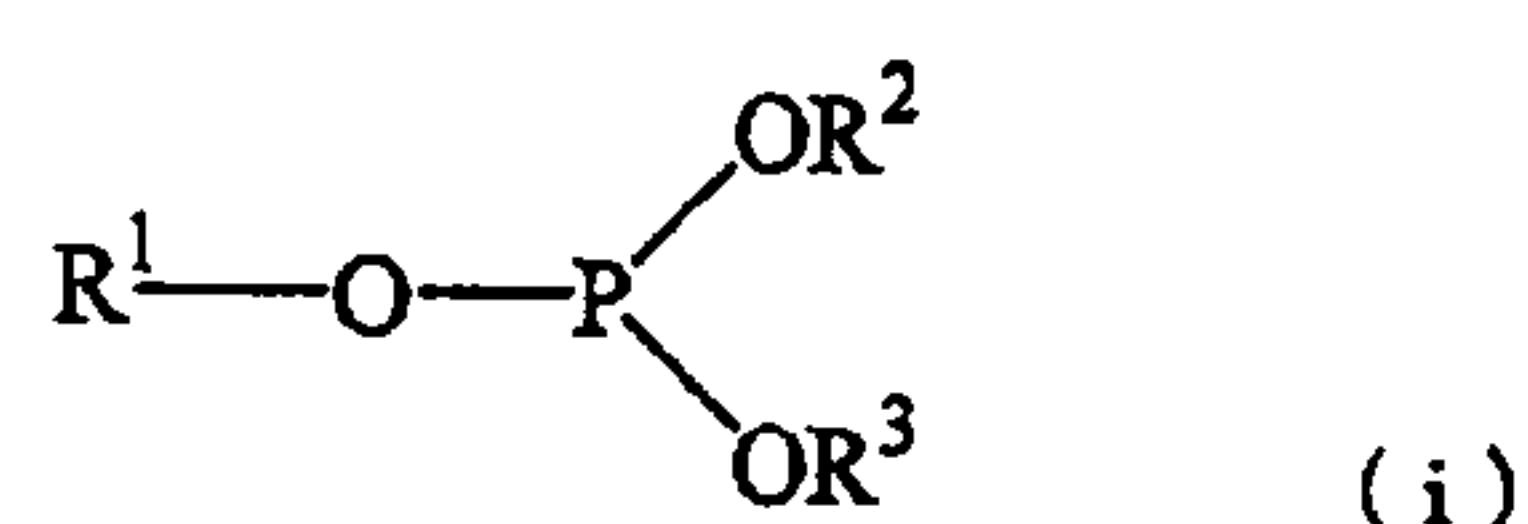
[8]：一種樹脂組成物，其係含有如[1]～[7]中任一

項記載之丙烯酸系嵌段共聚物。

[9]：如[8]記載之樹脂組成物，其係以超過90質量%之比例含有如[1]～[7]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物。

[10]：如[8]或[9]記載之樹脂組成物，其中相對於100質量份的如[1]～[7]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，以0.01～1質量份之比例含有下述式所示的亞磷酸酯系化合物；

【0009】



(式(i)中， R^1 表示取代或非取代的芳香族基， R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或有機基， R^1 與 R^2 或 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環； R^2 與 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環)。

[11]：如[8]～[10]中任一項記載之樹脂組成物，其中相對於如[1]～[7]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，以0.1～4ppm之比例含有最大吸收波長為590～610nm之範圍的藍色著色劑。

[12]：如[8]～[11]中任一項記載之樹脂組成物，其中相對於如[1]～[7]中任一項記載之丙烯酸系嵌段共聚物，以0.1～10ppm之比例含有最大吸收波長為510～530nm之範圍的紫色著色劑。

[13]：一種成形體，其係包含如[1]～[7]中任一項記

載之丙烯酸系嵌段共聚物或如[8]～[12]中任一項記載之樹脂組成物。

[14]：一種光學構件，其係包含如[13]記載之成形體。

[15]：一種導光體，其係包含如[14]記載之光學構件。

[發明之效果]

【0010】依照本發明，藉由採取上述構成，可提供透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，且導光性優異之丙烯酸系嵌段共聚物。

【圖式簡單說明】

【0011】

第1圖係顯示製造例2所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A2)的溫度與儲存彈性模數 G' 之關係的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0012】以下，詳細說明本發明。

【0013】本發明之丙烯酸系嵌段共聚物(A)係具有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，折射率為 $1.485 \sim 1.495$ ，秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為 260°C 以下。

【0014】上述丙烯酸系嵌段共聚物(A)中之以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)，係主要由甲基丙烯酸酯單元所構成之聚合物嵌段。再者，此處所言的「為主體」，就是指以聚合物嵌段(a1)的合計質量為基礎，包含50質量%以上的來自甲基丙烯酸酯的結構單元。聚合物嵌段(a1)中所含有的甲基丙烯酸酯單元之比例，

係在聚合物嵌段(a1)中較佳為60質量%以上，更佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上，亦可為100質量%。作為用於形成聚合物嵌段(a1)的甲基丙烯酸酯，例如可舉出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸異酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯等。

【0015】於此等甲基丙烯酸酯之中，從提高透明性、耐熱性之觀點來看，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異酯等之甲基丙烯酸烷酯，更佳為甲基丙烯酸甲酯。聚合物嵌段(a1)係可由此等甲基丙烯酸酯的1種所構成，也可由2種以上所構成。

【0016】上述丙烯酸系嵌段共聚物(A)中之丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，係主要由丙烯酸酯單元所構成之聚合物嵌段。再者，此處所言的「為主體」，就是指以聚合物嵌段(a2)的合計質量為基礎，包含50質量%以上的來自丙烯酸酯的結構單元。聚合物嵌段(a2)中所含有的丙烯酸酯單元之比例，係在聚合物嵌段(a2)

中較佳爲60質量%以上，更佳爲80質量%以上，尤佳爲90質量%以上，亦可爲100質量%。作爲用於形成聚合物嵌段(a2)的丙烯酸酯，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸異酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯等。

【0017】於此等丙烯酸酯之中，從提高柔軟性之觀點來看，較佳爲丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯等之丙烯酸烷酯，更佳爲丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。聚合物嵌段(a2)係可由此等丙烯酸酯的1種所構成，也可由2種以上所構成。

【0018】又，於不妨礙本發明之目的及效果之範圍內，聚合物嵌段(a2)亦可包含具有反應基的丙烯酸酯單元，例如丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯，或丙烯酸酯單元以外的其它聚合性單體單元，例如下述甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、芳香族乙烯基化合物、丙烯腈、甲基丙烯腈、烯烴等之單體作爲共聚合成分。此等具有反應基的丙烯酸酯單元或其它聚合性單體單元，從展現本發明的效果之觀點來看，較佳爲少量，更佳爲10質量%以下，尤佳爲2質量%以下。

【0019】從使丙烯酸系嵌段共聚物(A)的折射率成為合適的範圍之觀點來看，以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)較佳為上述丙烯酸烷酯與丙烯酸芳香族酯之共聚物嵌段。又，作為與丙烯酸烷酯共聚合之丙烯酸芳香族酯，從提高透明性或導光性之觀點來看，較佳為丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸苯氧基二乙二醇、丙烯酸苯氧酯-聚乙二醇、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯等，更佳為丙烯酸苄酯。

【0020】上述以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，從使折射率成為合適的範圍，使秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)成為260℃以下之觀點來看，較佳為50～90質量%的丙烯酸烷酯與50～10質量%的丙烯酸芳香族酯之共聚物嵌段，更佳為60～80質量%的丙烯酸烷酯與40～20質量%的丙烯酸芳香族酯之共聚物嵌段。

【0021】丙烯酸系嵌段共聚物(A)的折射率為1.485～1.495。若折射率在上述之範圍，則所得之樹脂組成物的透明性升高，所得之成形體的導光性升高。

【0022】上述丙烯酸系嵌段共聚物(A)之分子鏈形態係沒有特別的限定，例如可為線狀、分支狀、放射狀等之任一者，較佳為在分子內具有至少1個由2個以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與1個以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)所成之(a1)-(a2)-(a1)結構。其中，更佳為使用(a1)-(a2)-(a1)所示的三嵌段體。此處，(a2)之兩端的(a1)之分子量、組成等係可相同或互相不同。又，作為丙烯酸系嵌段共聚物(A)的分子鏈形態，

亦較佳的是(a1)-(a2)所示的二嵌段體。

【0023】又，以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)的折射率較佳的是分別成為1.485~1.495之範圍。

【0024】上述丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量，由使秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)成為260℃以下之觀點來看，較佳為10,000~150,000，從提高本發明之樹脂組成物及成形體以及光學構件的柔軟性、成形加工性等之觀點來看，較佳為30,000~120,000，更佳為50,000~100,000。丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量若為10,000以上，則於熔融擠出成形中可保持充分的熔融張力，得到良好的成形體。又，所得之成形體的斷裂強度等之力學物性優異。另一方面，若為150,000以下，則在熔融擠出成形所得的成形體之表面上難以發生因微細的皺縮狀凹凸或未熔融物(高分子量體)所造成的突起點，有得到良好的成形體之傾向。

【0025】又，從使秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)成為260℃以下之觀點來看，丙烯酸系嵌段共聚物(A)的數量平均分子量(M_n)與重量平均分子量(M_w)之比(M_w/M_n)較佳在1.01以上1.50以下之範圍內，更佳在1.01以上1.35以下之範圍內。藉由採取如此的範圍，可由本發明之樹脂組成物所成的成形體中之成為突起點的發生原因之未熔融物之含量成為極少量。

【0026】本發明中的丙烯酸系嵌段共聚物(A)之拉伸彈性模數較佳為1~1500MPa，更佳為10~1000MPa。由

於拉伸彈性模數為上述範圍，可得到力學強度與柔軟性之平衡優異的特性。

【0027】本發明中的丙烯酸系嵌段共聚物(A)之秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為 260°C 以下。由於ODTT為 260°C 以下，因而加工性提高，異形擠出性良好，所得之成形體係表面平滑性優異。又，由於成形溫度下降，可防止因成形時的熱著色所致之透明性降低。ODTT更佳為 250°C 以下，尤佳為 230°C 以下。ODTT之下限係沒有特別的限定，但例如為 100°C 以上。

【0028】再者，丙烯酸系嵌段共聚物(A)之秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)，係可藉由將丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量或分子量分布(M_w/M_n)、或以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)之構成比例予以調整等，而成為所欲之值。丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量或分子量分布愈大，ODTT愈高，以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)中的丙烯酸烷酯之構成比例愈大，ODTT愈高。又，ODTT係可藉由實施例中記載之方法測定。

【0029】作為丙烯酸系嵌段共聚物(A)之製造方法，並沒有特別的限定，可採用依據眾所周知的手法之方法。例如，一般使用將構成各嵌段的單體予以活性聚合之方法。作為如此的活性聚合之手法，例如可舉出：以有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑，於鹼金屬或鹼土類金屬之鹽等的礦酸鹽之存在下進行陰離子聚合之方法(參照日本特公平7-25859號公報)；以有機鹼金屬化合物作為聚合

起始劑，於有機鋁化合物之存在下進行陰離子聚合之方法(參照日本特開平11-335432號公報)；以有機稀土類金屬錯合物作為聚合起始劑而聚合之方法(參照日本特開平6-93060號公報)；以 α -鹵化酯化合物作為起始劑，於銅化合物之存在下進行自由基聚合之方法(參照巨分子化學物理(Macromol. Chem. Phys.)201卷，1108～1114頁(2000年))等。又，亦可舉出使用多價自由基聚合起始劑或多價自由基鏈轉移劑，使構成各嵌段的單體聚合，製造含有本發明之丙烯酸系嵌段共聚物(A)的混合物之方法等。於此等之方法中，特別是從以高純度得到丙烯酸系嵌段共聚物，且分子量或組成比的控制為容易，而且較為經濟的觀點來看，可推薦以有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑，在有機鋁化合物之存在下進行陰離子聚合之方法。

【0030】製造上述以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)時，所用之丙烯酸酯亦可成為預先混合有2種以上的混合單體，從使折射率成為合適的範圍，使秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)成為260度以下之觀點來看，較佳為丙烯酸烷酯與丙烯酸芳香族酯之混合單體。此時，較佳為50～90質量%的丙烯酸烷酯與50～10質量%的丙烯酸芳香族酯之混合單體，更佳為60～80質量%的丙烯酸烷酯與40～20質量%的丙烯酸芳香族酯之混合單體。

【0031】本發明之樹脂組成物含有丙烯酸系嵌段共聚物(A)，較佳為以超過90質量%之比例含有丙烯酸系嵌段共聚物(A)，更佳為以91質量%以上99質量%以下之比例含有，尤佳為以92質量%以上98質量%以下之比例含有。

由於丙烯酸系嵌段共聚物(A)成爲上述比例，故可得到透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性皆優異，而且導光性優異之樹脂組成物。

【0032】丙烯酸系嵌段共聚物(A)係可單獨1種使用，也可混合2種以上使用。混合2種以上使用時，從滿足柔軟性或異形擠出性之觀點來看，丙烯酸系嵌段共聚物(A)較佳爲包含聚合物嵌段(a1)之含量爲40質量%以上的丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與聚合物嵌段(a1)之含量少於40質量%的丙烯酸系嵌段共聚物(A2)，該丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與該丙烯酸系嵌段共聚物(A2)之質量比[(A1)/(A2)]較佳爲10/90～90/10，更佳爲20/80～80/20。

【0033】本發明中的樹脂組成物係除了丙烯酸系嵌段共聚物(A)，還可包含其它的聚合物。作爲上述其它的聚合物，例如可舉出甲基丙烯酸樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降烯等之烯烴系樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、高衝擊聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等之苯乙烯系樹脂；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚乳酸等之聚酯樹脂；尼龍6、尼龍66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺樹脂；酯系聚胺基甲酸酯彈性體、醚系聚胺基甲酸酯彈性體、無黃變酯系聚胺基甲酸酯彈性體、無黃變碳酸酯系聚胺基甲酸酯彈性體等之聚胺基甲酸酯樹脂；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚縮醛、聚偏二氟

乙烯、改性聚苯醚、聚苯硫、聚矽氧橡膠改性樹脂、苯氧樹脂等。於此等之中，從與本發明之樹脂組成物中所含有的丙烯酸系嵌段共聚物(A)之相溶性的觀點來看，較宜使用甲基丙烯酸樹脂。上述其它的聚合物之含量係在樹脂組成物中較佳為10質量%以下。

【0034】上述甲基丙烯酸樹脂較佳為甲基丙烯酸酯的均聚物或以甲基丙烯酸酯單元為主體的共聚物。作為構成甲基丙烯酸樹脂的主要成分之甲基丙烯酸酯，例如可舉出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸異酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯等。於此等之中，從與本發明之樹脂組成物中所含有的丙烯酸系嵌段共聚物之相溶性的觀點及樹脂組成物之透明性、成形加工性的觀點來看，較佳為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異酯等之甲基丙烯酸烷酯，更佳為甲基丙烯酸甲酯。可使用此等之甲基丙烯酸酯的1種或2種以上。

【0035】於不妨礙本發明之目的及效果之範圍內，作

為上述構成甲基丙烯酸樹脂的甲基丙烯酸酯單元，可以少量、較佳20質量%以下、更佳10質量%以下包含具有反應基的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等之單體來作為構成成分。

【0036】當上述甲基丙烯酸樹脂係以甲基丙烯酸酯單元為主體的共聚物時，作為能與構成共聚物的上述甲基丙烯酸酯共聚合之其它的單體，並沒有特別的限定，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸異酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯等之丙烯酸酯；甲基丙烯酸、丙烯酸、馬來酸酐等之不飽和羧酸；乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-辛烯等之烯烴；1,3-丁二烯、異戊二烯、香葉烯等之共軛二烯化合物；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯等的芳香族乙烯基化合物；乙酸乙烯酯、乙烯基吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等，其中較佳為丙烯酸酯，更佳為丙烯酸甲酯。可使用此等單體的1種或2種以上。再者，上述甲基丙烯酸樹脂中以甲基丙烯酸酯單元為主體，係意指包含80質量%以上的甲基丙烯酸酯單元。

【0037】當上述甲基丙烯酸樹脂為共聚物時，共聚合之形態係沒有特別的限制，一般使用無規共聚合、嵌段共聚合、交替共聚合等。

【0038】又，上述甲基丙烯酸樹脂之立體規則性係沒有特別的限制，可使用同排、雜排或對排者。

【0039】上述甲基丙烯酸樹脂的重量平均分子量係沒有特別的限制，但一般較佳為30,000～500,000，更佳為70,000～200,000。又，用於本發明的甲基丙烯酸樹脂係可單獨1種使用，也可使用重量平均分子量等不同的2種以上之甲基丙烯酸樹脂的混合物。

【0040】本發明可用的甲基丙烯酸樹脂亦可使用市售品。作為如此市售的甲基丙烯酸樹脂，例如可舉出「Parapet GF」、「Parapet H1000B」、「Parapet EH」、「Parapet HRL」[皆商品名，KURARAY股份有限公司製]等。

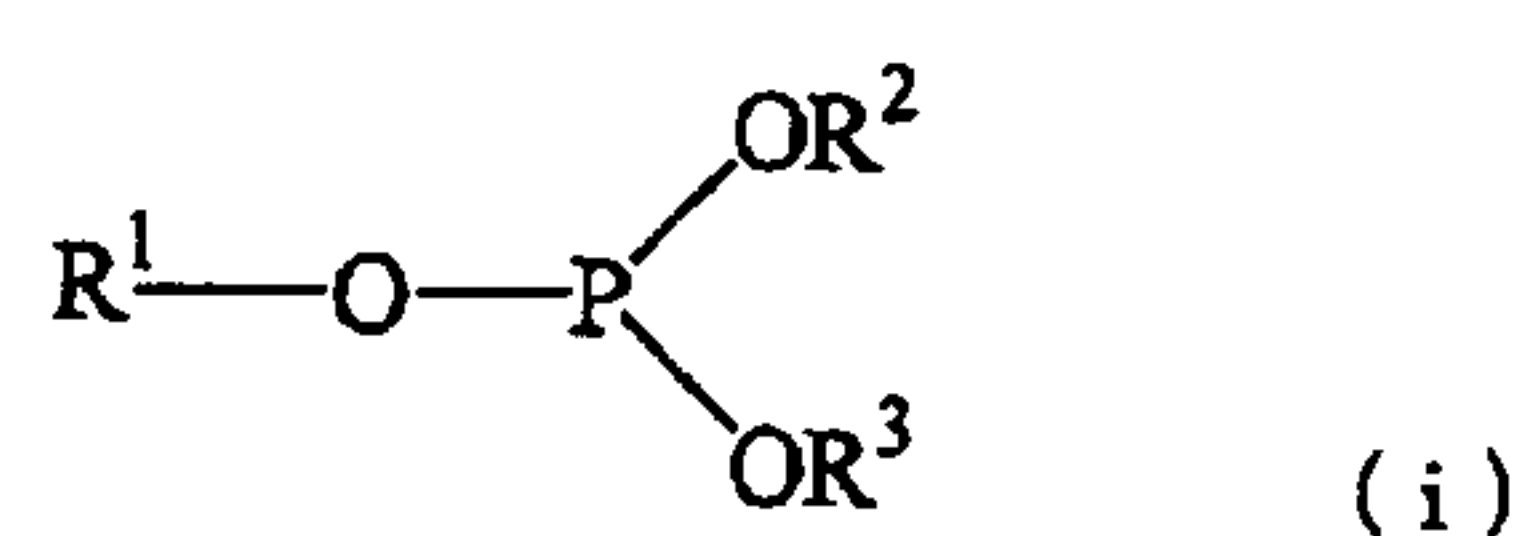
【0041】又，於不損害本發明的效果之範圍內，亦可包含眾所周知的各種添加劑(例如，橡膠、滑劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、著色劑、染色劑、抗靜電劑、難燃劑、光擴散劑等)、填料(例如，玻璃纖維等的纖維補強劑、無機填充劑等)等。例如，作為可配合的橡膠之具體例，可混合丙烯酸系橡膠，聚矽氧系橡膠，SEPS、SEBS、SIS等之苯乙烯系熱塑性彈性體，IR、EPR、EPDM等之烯烴系橡膠等，可使用1種以上的此等。作為可配合的其它添加劑或填料之例，可舉出用於使成形加工時的流動性升高之石蠟系油、環烷系油等之礦物油

軟化劑，以耐熱性、耐候性等之提高或增量等為目的之碳酸鈣、滑石、碳黑、氧化鈦、矽石、黏土、硫酸鋇、碳酸鎂等之無機填充劑，補強用的玻璃纖維、碳纖維等之無機纖維或有機纖維，熱安定劑，抗氧化劑，紫外線吸收劑，光安定劑，黏著劑，增黏劑，可塑劑，抗靜電劑，發泡劑，著色劑，染色劑，光擴散劑等。於此等添加劑之中，為了使透明性、導光性、耐熱性、耐候性、耐光性成為更良好，實用上較佳為添加抗氧化劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、光安定劑、著色劑、染色劑等。

【0042】作為本發明可用的抗氧化劑，可舉出亞磷酸酯系化合物、酚系化合物、硫系化合物等。其中，從提高透明性、導光性、色度、明亮度之觀點來看，較宜使用亞磷酸酯系化合物或酚系化合物。特佳為單獨使用亞磷酸酯系化合物作為抗氧化劑。

【0043】於本發明的樹脂組成物中，相對於100質量份的丙烯酸系嵌段共聚物(A)，較佳為以0.01～1質量份之比例含有下述式(i)所示的亞磷酸酯系化合物(i)，更佳為以0.02～0.5質量份之比例含有。

【0044】



(式(i)中， R^1 表示取代或非取代的芳香族基， R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或有機基， R^1 與 R^2 或 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環； R^2 與 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原

子一起形成環)。

作為上述式(i)的 R^1 中之取代或非取代的芳香族基，例如可舉出苯基、具有取代基的苯基、伸苯基、具有取代基的伸苯基等。又，上述式(i)中， R^2 及 R^3 各自獨立地係氫原子或有機基。當 R^2 及/或 R^3 為有機基時，只要是不損害亞磷酸酯系化合物(i)的機能之有機基，則可為任一者。作為該有機基，例如可舉出烷基、具有取代基的烷基、苯基、具有取代基的苯基、伸烷基等。又，於亞磷酸酯系化合物(i)中， R^1 與 R^2 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環， R^1 與 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環，或 R^2 與 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環。

【0045】作為亞磷酸酯系化合物(i)之具體例，可舉出亞磷酸三苯酯、亞磷酸三(2,4-二第三丁基苯基)酯、亞磷酸三(2,5-二第三丁基苯基)酯、亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三(二壬基苯基)酯、亞磷酸三(單、二混合壬基苯基)酯、雙(2-第三丁基-4,6-二甲基苯基)·乙基亞磷酸酯、酸性亞磷酸二苯酯、亞磷酸二苯基癸酯、亞磷酸苯基二異癸酯、亞磷酸2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛酯、亞磷酸2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)十八酯、亞磷酸2,2'-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛酯、2,2'-亞乙基雙(4,6-二第三丁基苯基)氟亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,5-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基

苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二異丙基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、苯基-4,4'-亞異丙基二苯酚·季戊四醇二亞磷酸酯、四(C12~15混合烷基)·雙酚A二亞磷酸酯、四(2,4-二第三丁基苯基)伸聯苯基二亞磷酸酯、四(十三基)-4,4'-亞丁基雙(2-第三丁基-5-甲基苯酚)二亞磷酸酯、雙[2,2'-亞甲基雙(4,6-二戊基苯基)]·亞異丙基二苯基亞磷酸酯、氫化-4,4'-亞異丙基二苯酚聚亞磷酸酯、雙(辛基苯基)·雙[4,4'-正亞丁基雙(2-第三丁基-5-甲基苯酚)]·1,6-己二醇·二亞磷酸酯、六(十三基)·1,1,3-三(2-甲基-5-第三丁基-4-羥基苯基)丁烷·三亞磷酸酯、2-丁基-2-乙基丙二醇·2,4,6-三第三丁基苯酚單亞磷酸酯、三(2-[(2,4,8,10-四第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜環磷-6-基)氧基]乙基)胺(tris(2-[(2,4,8,10-tetrakis-tert-butyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphopin-6-yl)oxy]ethyl)amine)等。此等亞磷酸酯系化合物(i)係可單獨1種或2種以上組合使用。

【0046】本發明可用的亞磷酸酯系化合物(i)亦可使用市售品。作為如此市售的亞磷酸酯系化合物(i)，例如可舉出「Adkstab PEP-36」、「Adkstab PEP-36A」、「Adkstab 2112」[皆商品名，ADEKA股份有限公司製]等。

【0047】於本發明的樹脂組成物中，從減小光通過成形體時的色度變化之觀點來看，較佳為相對於丙烯酸系嵌段共聚物(A)之含量，以0.1~4ppm之比例含有最大吸收波長為590~610nm之範圍的藍色著色劑，更佳為以0.3~4ppm之比例含有。又，從與上述同樣之觀點來看，較

佳為相對於丙烯酸系嵌段共聚物(A)之含量，以0.1～10ppm之比例含有最大吸收波長為510～530nm之範圍的紫色著色劑，更佳為以0.3～7ppm之比例含有。為了進一步減小色度變化，較佳為合併使用該藍色著色劑及該紫色著色劑，具體而言，各自之含量更佳為0.3～2ppm及0.5～7ppm。另外，從減小色度變化之觀點來看，更佳為同時含有該藍色著色劑及/或該紫色著色劑、與亞磷酸酯系化合物(i)。再者，前述最大吸收波長係可使用紫外可見分光光度計，將含有著色劑的樹脂組成物之成形片當作樣品，藉由測定分光透過率之方法算出。

【0048】作為本發明可用的著色劑，可舉出無機顏料、有機顏料、染料等，惟沒有特別的限定。

【0049】本發明可用的著色劑亦可使用市售品。作為如此市售的著色劑，例如可舉出藍色顏料「BPA-5500A」、紫色顏料「TV-4M」[皆商品名，日本PIGMENT股份有限公司製]等。經由前述算出方法所界定的著色劑之最大吸收波長，係藍色顏料「BPA-5500A」為600nm，紫色顏料「TV-4M」為520nm。

【0050】本發明中的丙烯酸系嵌段共聚物及樹脂組成物之拉伸彈性模數較佳為1～1500MPa，更佳為10～1000MPa。由於拉伸彈性模數成為上述範圍，可得到力學強度與柔軟性之平衡優異的特性。

【0051】調製本發明之樹脂組成物的方法係沒有特別的限制，但為了提高構成上述樹脂組成物的各成分之分散性，推薦熔融混煉而混合之方法。作為調製方法，例

如可舉出熔融混煉丙烯酸系嵌段共聚物(A)及甲基丙烯酸樹脂等之方法，但視需要亦可同時混合此等與上述其它聚合物及添加劑，也可將丙烯酸系嵌段共聚物(A)與上述其它聚合物及添加劑一起混合後，與甲基丙烯酸樹脂等混合。混合操作例如可使用捏合機、擠壓機、混合輥、班百里混合機等已知的混合或混煉裝置來進行。特別是從提高丙烯酸系嵌段共聚物(A)與甲基丙烯酸樹脂等之混煉性、相溶性之觀點來看，較佳為使用雙軸擠壓機。混合/混煉時的溫度係可按照所使用的丙烯酸系嵌段共聚物(A)、甲基丙烯酸樹脂等之熔融溫度等來適宜調節，通常可在110～300℃之範圍內之溫度進行混合。由於採取如此的方法，可以顆粒、粉末等之任意形態得到本發明之樹脂組成物。顆粒、粉末等之形態的樹脂組成物係適合作為成形材料來使用。

【0052】本發明之丙烯酸系嵌段共聚物及樹脂組成物，係可使用對於熱塑性聚合物所一般使用的成形加工方法或成形加工裝置進行成形加工，得到由本發明之丙烯酸系嵌段共聚物或樹脂組成物所成的成形體。例如，可藉由擠出成形、射出成形、壓縮成形、吹塑成形、壓延成形、真空成形等之經過加熱熔融的成形加工法、溶液澆鑄方法等，製造成形體。特別是本發明之丙烯酸系嵌段共聚物及樹脂組成物，由於異形擠出性或熔融流動性優異，而適合擠出成形，可得到表面平滑性優異之擠出成形體。

【0053】藉由上述成形加工方法，可得到纖維、模製

物、管、薄片、薄膜、纖維狀物、積層體等之任意形狀的成形體。又，亦可得到具有芯-包層結構之成形體。

【0054】本發明之丙烯酸系嵌段共聚物或樹脂組成物及由其所構成之成形體之用途係沒有特別的限定，但可在光學領域、食品領域、醫療領域、民生領域、汽車領域、電器/電子領域等之多方面的用途中利用。特別是本發明中所得之成形體，從透明性或異形擠出性/表面平滑性皆優異，而且導光性優異之觀點來看，可適用於光學構件。作為如此的光學構件，例如可舉出以具有芯-包層結構的光導為代表之導光體或各種罩蓋、各種端子板、印刷配線板、揚聲器、顯微鏡、雙筒望遠鏡、照相機、時鐘；作為映像/光記錄/光通訊/資訊機器關聯零件之照相機、VTR、投影TV等之取景器、濾光片、稜鏡、菲涅爾透鏡、各種光碟(VD、CD、DVD、MD、LD等)基板保護薄膜、光開關、光連接器、液晶顯示器；液晶顯示器用導光薄膜/薄片、平面顯示器、平面顯示器用導光薄膜/薄片、電漿顯示器、電漿顯示器用導光薄膜/薄片、相位差薄膜/薄片、偏光薄膜/薄片、偏光板保護薄膜/薄片、波長板、光擴散薄膜/薄片、稜鏡薄膜/薄片、反射薄膜/薄片、抗反射薄膜/薄片、視角擴大薄膜/薄片、防眩薄膜/薄片、亮度提升薄膜/薄片、液晶或電致發光用途之顯示元件基板、觸控面板、觸控面板用導光薄膜/薄片、各種前面板與各種模組間之間隔物等。又，從耐候性、柔軟性等優異之觀點來看，例如亦可適用於建築用內/外裝用構件、幕牆、屋頂用構件、屋頂材、窗用構件、

雨水溝、外部材類、壁材、地板材、修建材、道路建設用構件、再度返回反射薄膜/薄片、農業用薄膜薄片、照明罩、招牌、透光性隔音牆等、眾所周知的建材用途。

[實施例]

【0055】以下，藉由實施例具體地說明本發明，惟本發明不受以下的實施例所限定。

【0056】以下記載實施例及比較例所用的測定機器及測定方法。

(1)重量平均分子量(M_w)及分子量分布(M_w/M_n)

丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量(M_w)係藉由凝膠滲透層析術(以下簡稱GPC)以聚苯乙烯換算分子量求得。

- ・裝置：東曹股份有限公司製GPC裝置「HLC-8020」
- ・分離管柱：串聯連接東曹股份有限公司製「TSKgel GMHXL」、「G4000HXL」及「G5000HXL」
- ・洗提劑：四氫呋喃
- ・洗提劑流量：1.0ml/分鐘
- ・管柱溫度：40℃
- ・檢測方法：示差折射率(RI)

(2)各聚合物嵌段之構成比例

丙烯酸系嵌段共聚物(A)中的各聚合物嵌段之構成比例及各聚合物嵌段之組成比係藉由 $^1\text{H-NMR}$ (^1H -核磁共振)測定而求得。

- ・裝置：日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「JNM-LA400」

- 重溶劑：重氫化氫仿

(3) 折射率

使丙烯酸系嵌段共聚物(A)在230℃熔融，使用超小型射出成形機(CSI公司製 mini max molder)，製作長度32mm、寬度6mm、厚度3mm之成形體。自所得之成形體切出試料(8mm×8mm×12mm的直角三角形，厚度3mm)，於測定溫度25℃，下述裝置/條件下，藉由V塊法測定折射率。

- 裝置：Carl Zeiss JENA公司製「折射計PR-2」
- 測定波長：587.562nm(d線)

丙烯酸系嵌段共聚物(A)及聚合物嵌段(a1)的折射率係藉由上述方法求得，聚合物嵌段(a2)的折射率係自丙烯酸系嵌段共聚物(A)與聚合物嵌段(a1)之值，藉由下述之計算式求得。

- 計算式：聚合物嵌段(a2)的折射率={丙烯酸系嵌段共聚物(A)的折射率-(聚合物嵌段(a1)的折射率×聚合物嵌段(a1)的體積分率)}÷聚合物嵌段(a2)的體積分率

惟，所謂的體積分率，就是自下述的計算式所求得之值。

【0057】 • 計算式：

$$\begin{aligned} \text{聚合物嵌段(a1)的體積分率} &= \frac{\frac{\text{聚合物嵌段(a1)的構成比例[質量\%]}}{\text{聚合物嵌段(a1)的比重}}}{\frac{\text{聚合物嵌段(a1)的構成比例[質量\%]}}{\text{聚合物嵌段(a1)的比重}} + \frac{\text{聚合物嵌段(a2)的構成比例[質量\%]}}{\text{聚合物嵌段(a2)的比重}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{聚合物嵌段(a2)的} & \frac{\text{聚合物嵌段(a2)的}}{\text{構成比例[質量\%]}} \\ \text{體積分率} &= \frac{\text{聚合物嵌段(a2)的比重}}{\frac{\text{聚合物嵌段(a1)的}}{\text{構成比例[質量\%]}} + \frac{\text{聚合物嵌段(a2)的}}{\text{構成比例[質量\%]}}} \end{aligned}$$

(4)柔軟性(拉伸彈性模數)

使用丙烯酸系嵌段共聚物(A)，藉由射出成形機(日精樹脂工業股份有限公司製「UH1000-80」)；於下述之料筒溫度及模具溫度，作成啞鈴形狀(ISO B type)的成形體，依據ISO 527-2測定拉伸彈性模數。

- ・料筒溫度：220℃(製造例1)、230℃(製造例2)
- ・模具溫度：50℃(製造例1、2)

(5)秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)

將丙烯酸系嵌段共聚物(A)在230℃加壓成形，得到厚度1mm的薄片狀成形體。將所得之成形體衝壓成直徑25mm的圓盤狀，用依據JIS K7244-10之方法，於以下的裝置/條件下，測定100～280℃的溫度範圍之儲存彈性模數G'。

由其結果所得之數據，將縱軸當作儲存彈性模數G'(Pa)的對數刻度，將橫軸當作溫度(℃)，作成圖表(α)。

一般而言，將圖表(α)中G'急遽降低的溫度視為秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)。

具體的值係對於所得之圖表(α)，依據JIS B0103-5113求得交會點，將其溫度斷定為秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)(參照第1圖)。

- 裝置：Rheometric Scientific公司製「ARES黏彈性測定系統」

- 測定模式：平行平板
- 振動頻率：6.28弧度/秒
- 施加應變：0.5%
- 升溫速度：3℃/分鐘

(6)透明性

使用以下實施例或比較例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，藉由射出成形機(住友重機械工業股份有限公司製「SE18DU」)，於下述的料筒溫度及模具溫度，製作長度5cm、寬度5cm、厚度3mm的薄片狀成形體，藉由直讀霧度計(日本電色製)，依據ISO 14782測定霧值，依據ISO 13468-1測定全光線透過率。

- 料筒溫度：220℃(實施例1～4)、230℃(實施例5、6、比較例1～3)、240℃(實施例7)
- 模具溫度：50℃(實施例1～4、比較例1)、60℃(實施例5～7、比較例2、3)

(7)異形擠出性

使用以下實施例或比較例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，以設置有直徑0.5mm及2.0mm的二孔模頭之下述裝置，於料筒溫度及模頭溫度180℃進行擠出成形。測定從各自的模頭所吐出的樹脂之重量60秒，藉由下述計算式求得吐出速度比。此吐出速度比愈小，吐出不均愈少，即使為厚度不齊之形狀，也可說是形狀安定性高。將此當作異形擠出性之指標。

- ・裝置：東洋精機製作所股份有限公司製「Capilograph C1」

- ・活塞速度：20mm/秒

- ・計算式：吐出速度比=(自直徑2.0mm模頭的吐出速度)÷(自直徑0.5mm模頭的吐出速度)

(8)表面平滑性

使用以下實施例或比較例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，於料筒溫度及模頭溫度220℃，藉由具有L字形的口之模頭(L字的縱向最大長度5mm×L字的橫向最大長度5mm)進行擠出成形。藉由光學顯微鏡，觀察評價所得之L字型的棒狀成形體之相當於L字型內側之直線面的表面狀態，將此當作表面平滑性之指標。

【0058】○：表面為平滑，在表面上看不到筋條狀或皺縮狀的凹凸。

【0059】△：表面大致平滑，但在一部分的表面上看到筋條狀或皺縮狀的凹凸。

【0060】×：表面因筋條狀及皺縮狀的凹凸而不平滑。

- ・裝置：東洋精機製作所股份有限公司製「Capilograph C1」

- ・活塞速度：100mm/秒

(9)耐熱性

使用以下實施例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，藉由射出成形機(住友重機械工業股份有限公司製「SE18DU」)，於下述的料筒溫度及模具溫度，製作長度10cm、寬度1cm、厚度4mm的角柱狀成

形體，於 $75^{\circ}\text{C} \times 16$ 小時之條件下退火處理後，依據 ISO 75-1 測定荷重撓曲溫度。

- ・料筒溫度： 220°C (實施例 1、4)、 230°C (實施例 5、6)、 240°C (實施例 7)
- ・模具溫度： 50°C (實施例 1、4)、 60°C (實施例 5～7)
- ・測定裝置：東洋精機製作所股份有限公司製「HDT VSPT TESTER S-3M」
- ・測定方法：Flatwise(ISO)
- ・彎曲應力： 0.45MPa
- ・最大撓曲量： 0.34mm
- ・開始溫度： 40°C
- ・升溫速度： 120°C/h

(10) 導光性

使用以下實施例或比較例所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A)，將於下述溫度所擠出成形的直徑 3.3mm 之圓棒狀成形體的兩端面予以垂直地切斷，得到長度 1m 的成形體。使用所得之成形體，測定光路長度 1m 的分光透過率，求得在光波長 $400 \sim 700\text{nm}$ 的平均光線透過率。

- ・裝置：日本分光股份有限公司製「V-670」
- ・光源：重氫燈(D2)及鹵素燈(WI)
- ・擠出溫度： 185°C (實施例 1)、 200°C (比較例 1)

(11) 色特性(明亮度/色度)

使用以下實施例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，藉由射出成形機(住友重機械工業股份有限公司製「SE18DU」)，於料筒溫度 220°C 及模具溫

度 50℃，製作長度 5cm、寬度 5cm、厚度 3mm 的薄片狀成形體，測定 $L^*a^*b^*$ 表色系中的色特性(明亮度/色度)。 L^* 值(明亮度)愈大，且 a^* 值及 b^* 值(色度)愈接近 0，則作為光學構件愈優異。

- ・裝置：日本電色工業股份有限公司製「SD5000」
- ・光源：D65
- ・視野：2°

(12)導光體之色度/色度變化率

使用以下實施例所得之包含丙烯酸系嵌段共聚物(A)的樹脂組成物，將於 185℃ 所擠出成形的直徑 3.3mm 之圓棒狀成形體的兩端面予以垂直地切斷，得到長度 1m 的成形體。於所得之成形體的端面上設置白色 LED 光源，使導光，在離光源 10cm 及 90cm 的位置測定 xy 色度。再者，以 10cm 位置作為基準，藉由下式算出在 90cm 位置的 xy 色度之變化率(絕對值)，當作色度變化之指標。此變化率愈小，作為導光體愈優異，變化率較佳為 4% 以下。又，基於色度的絕對數值之觀點，在與光源距離 10cm 的位置及 90cm 的位置，x 色度較佳為 0.304～0.334 之範圍內，y 色度較佳為 0.300～0.332 之範圍內。

- ・裝置：TOPCON TECHNOHOUSE 股份有限公司製「SR-3A」

- ・光源：白色 LED 光源(光束 1351m，指向特性 120°)
- ・色度變化率(%)=|[(與光源距離 90cm 的色度)-(與光源距離 10cm 的色度)]÷(與光源距離 10cm 的色度)×100|

《製造例 1》[丙烯酸系嵌段共聚物(A1)之合成]

將20公升的反應槽內部脫氣，以氮氣置換後，於室溫添加10.29kg乾燥甲苯、0.019kg六甲基三仲乙基四胺、0.35kg含有0.17mol的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，進一步添加0.077mol的第二丁基鋰。於其中添加0.50kg甲基丙烯酸甲酯，在室溫反應1小時。接著，將聚合液的內部溫度冷卻至-25℃，費1小時滴下1.21kg丙烯酸正丁酯與0.48kg丙烯酸苄酯之混合液。接下來，添加1.23kg甲基丙烯酸甲酯，使反應液回到室溫，攪拌8小時。接著，於反應液中添加0.30kg甲醇而停止聚合。將此聚合停止後的反應液注入大量的甲醇中，回收所析出的沈澱物，得到由聚合物嵌段(a1-1)-聚合物嵌段(a2)-聚合物嵌段(a1-2)所成之三嵌段結構的丙烯酸系嵌段共聚物(A1)。(a1-1)：(a2)：(a1-2)之質量比為14.6：49.5：35.9。表1中顯示評價結果。

《製造例2》[丙烯酸系嵌段共聚物(A2)之合成]

除了於實施例1中，將丙烯酸正丁酯之量變更為1.69kg，不添加丙烯酸苄酯以外，藉由與實施例1相同之方法，得到由聚合物嵌段(a1-1)-聚合物嵌段(a2)-聚合物嵌段(a1-2)所成之三嵌段結構的丙烯酸系嵌段共聚物(A2)。(a1-1)：(a2)：(a1-2)之質量比為14.6：49.5：35.9。表1中顯示評價結果。

【0061】 [表 1]

	製造例1	製造例2
丙烯酸系嵌段共聚物(A)	A1	A2
嵌段共聚物的種類	三嵌段	三嵌段
聚合物嵌段(a1-1)成分(質量%)	MMA 100/0	MMA 100/0
聚合物嵌段(a2)成分(質量%)	nBA/BzA 71.4/28.6	nBA 100/0
聚合物嵌段(a1-2)成分(質量%)	MMA 100/0	MMA 100/0
嵌段共聚物(A)的重量平均分子量(Mw)	62600	61300
嵌段共聚物(A)的分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.14
嵌段共聚物(A)中的聚合物嵌段(a1)之含量(質量%)	50.5	50.5
嵌段共聚物(A)的折射率	1.493	1.479
聚合物嵌段(a1)的折射率	1.492	1.492
聚合物嵌段(a2)的折射率	1.494	1.467
嵌段共聚物(A)的拉伸彈性模數(MPa)	612	950
嵌段共聚物(A)的ODTT(°C)	207	263

MMA：甲基丙烯酸甲酯
nBA：丙烯酸正丁酯
BzA：丙烯酸苄酯

《實施例1、比較例1》

對於上述製造例1及製造例2所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A1)及(A2)，進行作為丙烯酸系嵌段共聚物及樹脂組成物的評價。表2及表3中顯示評價結果。

《實施例2～7》

以下述表2中所示的配合比例，藉由料筒溫度200℃的雙軸擠壓機，熔融混煉上述製造例1所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與甲基丙烯酸樹脂「Parapet GF」[商品名

， KURARAY股份有限公司製：重量平均分子量100,000] 之後，擠出、切斷而製作樹脂組成物之顆粒。表2中顯示此樹脂組成物之評價結果。

《比較例2、3》

以下述表2中所示的配合比例，藉由料筒溫度200℃的雙軸擠壓機，熔融混煉上述製造例2所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A2)與甲基丙烯酸樹脂「Parapet GF」[商品名， KURARAY股份有限公司製：重量平均分子量100,000] 之後，擠出、切斷而製作樹脂組成物之顆粒。表2中顯示此樹脂組成物之評價結果。

【0062】[表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
丙烯酸系嵌段共聚物(A)							
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)	100	98	95	92	70	50	20
丙烯酸系嵌段共聚物(A2)(質量份)							
甲基丙烯酸樹脂							
Parapet GF(質量份)		2	5	8	30	50	80
透明性							
霧度(%)	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.8
全光線透過率(%)	92.7	92.7	92.8	92.8	92.5	92.3	91.9
異形擠出性							
吐出速度比	39	39	37	39	40	39	52
表面平滑性	○	○	○	○	△	△	△
耐熱性							
荷重撓曲溫度(℃)	78	-	-	85	91	92	93

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
丙烯酸系嵌段共聚物(A)			
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)			
丙烯酸系嵌段共聚物(A2)(質量份)	100	92	70
甲基丙烯酸樹脂			
Parapet GF(質量份)		8	30
透明性			
霧度(%)	0.5	0.6	0.7
全光線透過率(%)	93.0	92.9	92.2
異形擠出性			
吐出速度比	61	46	49
表面平滑性	×	×	×



【0063】 [表 3]

	實施例 1	比較例 1
丙烯酸系嵌段共聚物(A)		
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)	100	
丙烯酸系嵌段共聚物(A2)(質量份)		100
導光性		
光路長度 1m 在光波長 400~700nm 下之平均光線透過率(%)	23	17

由表 2 及表 3 之結果可知，折射率為 1.485~1.495 且秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為 260℃ 以下之丙烯酸系嵌段共聚物(A1)，係透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性、導光性的任一項目皆優異(實施例 1)。又，可知包含丙烯酸系嵌段共聚物(A1)之樹脂組成物，係透明性與異形擠出性、成形體的表面平滑性優異，丙烯酸系嵌段共聚物(A1)之比例超過 90 質量%的樹脂組成物，尤其表面平滑性優異(實施例 2~4)。另外，可知包含丙烯酸系嵌段共聚物(A1)之樹脂組成物，與丙烯酸系嵌段共聚物(A1)單獨相比，係荷重撓曲溫度較高，耐熱性亦較優異。

【0064】相對於其，可知包含折射率及秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為上述範圍外的丙烯酸系嵌段共聚物(A2)之樹脂組成物，係異形擠出性與導光性差，表面平滑性亦顯著地降低(比較例 1~3)。

《實施例 8~12》

以下述表 4 中所示的配合比例，藉由料筒溫度 200℃ 的雙軸擠壓機，熔融混煉上述製造例 1 所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與亞磷酸酯系化合物(i)「Adkstab PEP36/36A」[商品名，ADEKA 股份有限公司製]之後，擠出、切斷而製作樹脂組成物之顆粒。表 4 中顯示此樹脂組

成物之評價結果。

《實施例 13～16》

以下述表 4 中所示的配合比例，藉由料筒溫度 200℃ 的雙軸擠壓機，熔融混煉上述製造例 1 所得之丙烯酸系嵌段共聚物 (A1) 與亞磷酸酯系化合物 (i) 「Adkstab PEP36/36A」及酚系化合物 (ii) 「Adkstab AO60」、酚系化合物 (iii) 「Adkstab AO20」[皆商品名，ADEKA 股份有限公司製]之後，擠出、切斷而製作樹脂組成物之顆粒。表 4 中顯示此樹脂組成物之評價結果。

【0065】[表 4]

	實施例 1	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
丙烯酸系嵌段共聚物(A)						
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)	100	100	100	100	100	100
抗氧化劑						
亞磷酸酯系化合物(i)(質量份)		0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
酚系化合物(ii)(質量份)						
酚系化合物(iii)(質量份)						
色特性(明亮度/色度)						
L*	97.1	97.1	97.1	97.1	97.1	97.1
a*	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
b*	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
丙烯酸系嵌段共聚物(A)				
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)	100	100	100	100
抗氧化劑				
亞磷酸酯系化合物(i)質量份)	0.1	0.1	0.1	0.1
酚系化合物(ii)(質量份)	0.02	0.05	0.1	
酚系化合物(iii)(質量份)				0.02
色特性(明亮度/色度)				
L*	97.1	97.1	97.1	97.1
a*	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1
b*	0.4	0.4	0.4	0.4

由表4之結果可知，本發明之含有丙烯酸系嵌段共聚物(A)及亞磷酸酯系化合物(i)及/或酚系化合物(ii)之樹脂組成物，係作為光學構件顯示更優異的色度(實施例8～16)。特別是可知單獨含有亞磷酸酯系化合物(i)作為抗氧化劑之樹脂組成物，係a*值及b*值接近0，作為光學構件顯示更優異的色度(實施例8～12)。

《實施例17～21》

以下述表5中所示的配合比例，藉由料筒溫度200℃的雙軸擠壓機，熔融混煉上述製造例1所得之丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與亞磷酸酯系化合物(i)「Adkstab PEP36/36A」[商品名、ADEKA股份有限公司製]及藍色顏料「BPA-5500A」[商品名，日本PIGMENT股份有限公司製]、紫色顏料「TV-4M」[商品名，日本PIGMENT股份有限公司製]之後，擠出、切斷而製作樹脂組成物之顆粒。表5中顯示此樹脂組成物之評價結果。

【0066】 [表 5]

	實施例 10	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21
丙烯酸系嵌段共聚物(A)						
丙烯酸系嵌段共聚物(A1)(質量份)	100	100	100	100	100	100
抗氧化劑						
亞磷酸酯系化合物(i)(質量份)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
著色劑						
藍色著色劑(ppm)		1	1	2	5	10
紫色著色劑(ppm)		1	5			
導光體的色度(與光源的距離 10cm)						
x	0.329	0.314	0.317	0.320	0.314	0.301
y	0.329	0.315	0.318	0.315	0.309	0.297
導光體的色度(與光源的距離 90cm)						
x	0.370	0.320	0.327	0.308	0.265	0.201
y	0.375	0.327	0.314	0.319	0.270	0.190
導光體的色度變化率(%)[絕對值]						
x	12	2	3	4	16	33
y	14	4	1	1	13	36

由表 5 之結果可知，本發明之含有丙烯酸系嵌段共聚物 (A) 及著色劑之樹脂組成物，係 xy 色度滿足合適的範圍，而且由於使導光時的色度變化率小，故作為導光體更優異 (實施例 17 ~ 21)。特別是可知含有丙烯酸系嵌段共聚物 (A)、藍色著色劑、紫色著色劑及亞磷酸酯系化合物 (i) 之樹脂組成物，由於使導光時的色度變化率小，故作為導光體更優異 (實施例 17、18)。

【符號說明】

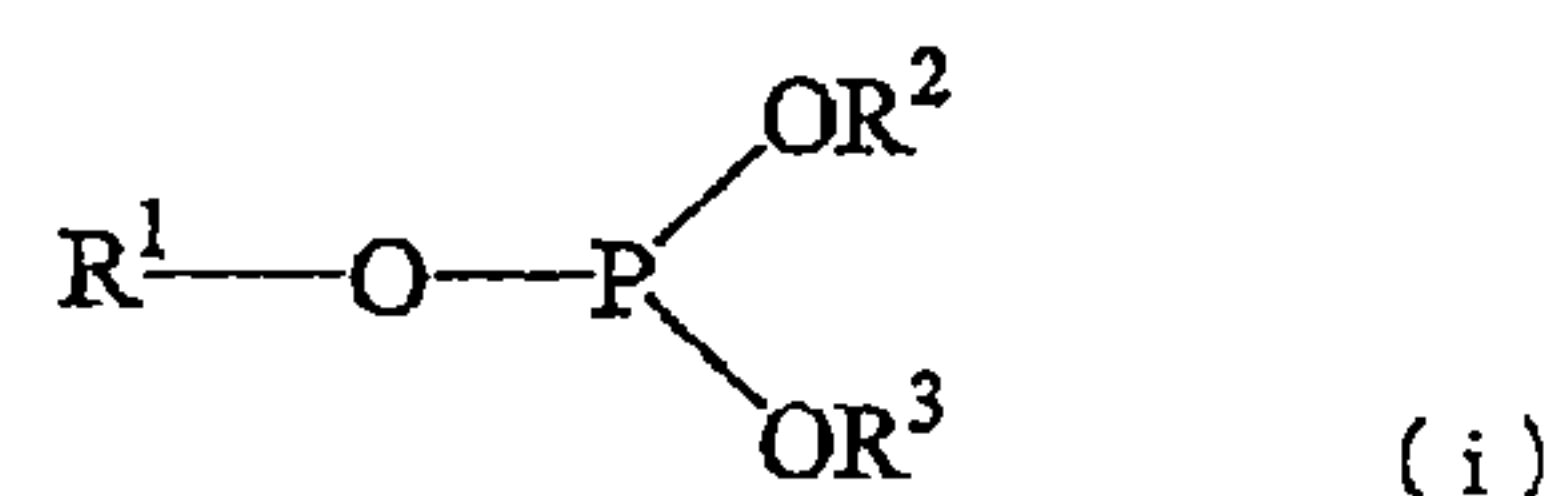
無。

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其係含有丙烯酸系嵌段共聚物(A)、與丙烯酸系嵌段共聚物(A)以外之其它的聚合物，該丙烯酸系嵌段共聚物(A)係具有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)與以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)，折射率為1.485～1.495，秩序-無秩序轉移溫度(ODTT)為260℃以下，其係以超過90質量%之比例含有丙烯酸系嵌段共聚物(A)。
2. 如請求項1之樹脂組成物，其中以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)係50～90質量%的丙烯酸烷酯與50～10質量%的丙烯酸芳香族酯之共聚物嵌段。
3. 如請求項1或2之樹脂組成物，其係具有至少1個於以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)之兩末端分別結合有以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)之結構。
4. 如請求項1或2之樹脂組成物，其中以甲基丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a1)及以丙烯酸酯單元為主體的聚合物嵌段(a2)的折射率分別為1.485～1.495。
5. 如請求項1或2之樹脂組成物，其中丙烯酸系嵌段共聚物(A)的重量平均分子量為10,000～150,000。
6. 如請求項1或2之樹脂組成物，其中丙烯酸系嵌段共聚物(A)的拉伸彈性模數為1～1500MPa。
7. 如請求項1或2之樹脂組成物，其中該丙烯酸系嵌段共聚物(A)係包含聚合物嵌段(a1)之含量為40質量%以上的丙烯酸系嵌段共聚物(A1)與聚合物嵌段(a1)之含量

少於 40 質量 % 的丙烯酸系嵌段共聚物 (A2)，該丙烯酸系嵌段共聚物 (A1) 與該丙烯酸系嵌段共聚物 (A2) 之質量比 [(A1)/(A2)] 為 10/90 ~ 90/10。

8. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中丙烯酸系嵌段共聚物 (A) 以外之其它的聚合物係甲基丙烯酸樹脂。
9. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中相對於 100 質量份的丙烯酸系嵌段共聚物 (A)，以 0.01 ~ 1 質量份之比例含有下述式所示的亞磷酸酯系化合物；



(式 (i) 中， R^1 表示取代或非取代的芳香族基， R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或有機基， R^1 與 R^2 或 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環； R^2 與 R^3 亦可互相結合而與構成亞磷酸酯的磷原子及氧原子一起形成環)。

10. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中相對於丙烯酸系嵌段共聚物 (A)，以 0.1 ~ 4 ppm 之比例含有最大吸收波長為 590 ~ 610 nm 之範圍的藍色著色劑。
11. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中相對於丙烯酸系嵌段共聚物 (A)，以 0.1 ~ 10 ppm 之比例含有最大吸收波長為 510 ~ 530 nm 之範圍的紫色著色劑。
12. 如請求項 1 或 2 之樹脂組成物，其中相對於丙烯酸系嵌段共聚物 (A)，以 0.3 ~ 2 ppm 之比例含有最大吸收波長為 590 ~ 610 nm 之範圍的藍色著色劑，且以 0.5 ~ 7 ppm 之比例含有最大吸收波長為 510 ~ 530 nm 之範圍的紫

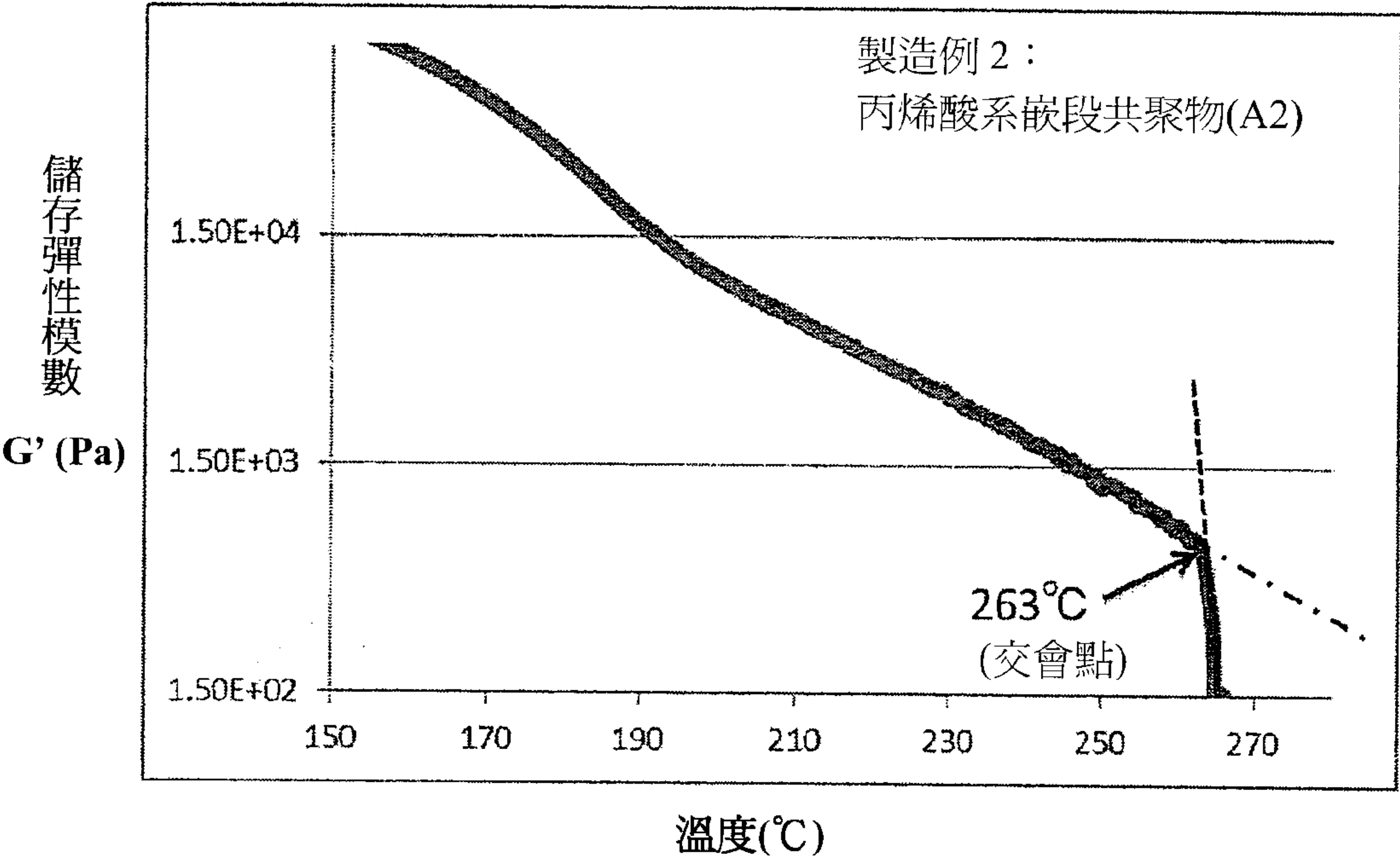
色著色劑。

13.一種成形體，其係包含如請求項1至12中任一項之樹脂組成物。

14.一種光學構件，其係包含如請求項13之成形體。

15.一種導光體，其係包含如請求項14之光學構件。

圖式



第1圖