



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201625731 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：104137432

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 13 日

(51) Int. Cl. :

C08L33/10 (2006.01)

C08L33/12 (2006.01)

C08L71/10 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

G02B5/30 (2006.01)

G02F1/13363(2006.01)

G02B1/14 (2015.01)

(30) 優先權：2014/11/14 日本

2014-231756

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

日本

(72) 發明人：平岡伸崇 HIRAOKA, NOBUTAKA (JP)；阿部達 ABE, TORU (JP)；中原淳裕
NAKAHARA, ATSUHIRO (JP)；高須賀悠貴 TAKASUKA, YUUKI (JP)；大串真
康 OGUSHI, MASAYASU (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 59 頁

(54) 名稱

甲基丙烯酸樹脂組成物及成形體

(57) 摘要

提供一種透明性高、厚度方向的相位差小、熱收縮率小、強度大而且黏合性優異的甲基丙烯酸樹脂組成物及由包含其之薄膜，該甲基丙烯酸樹脂組成物係含有甲基丙烯酸樹脂與苯氧基樹脂而成。一種包含間規性(rr)為 58% 以上的甲基丙烯酸樹脂、與苯氧基樹脂之甲基丙烯酸樹脂組成物，其係相對於前述甲基丙烯酸樹脂 100 質量份之前述苯氧基樹脂的含量為 0.1 質量份以上 8 質量份以下，且含有將前述甲基丙烯酸樹脂與前述苯氧基樹脂合計之物 80 質量% 以上的甲基丙烯酸樹脂。

201625731

發明摘要

※ 申請案號：104 137,432

※ 申請日：104.11.13

※IPC 分類：

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

C08L 69/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

G02F 1/13363 (2006.01)

G02B 1/14 (2015.01)

【發明名稱】(中文/英文)

甲基丙烯酸樹脂組成物及成形體

【中文】

提供一種透明性高、厚度方向的相位差小、熱收縮率小、強度大而且黏合性優異的甲基丙烯酸樹脂組成物及由包含其之薄膜，該甲基丙烯酸樹脂組成物係含有甲基丙烯酸樹脂與苯氧基樹脂而成。一種包含間規性(rr)為58%以上的甲基丙烯酸樹脂、與苯氧基樹脂之甲基丙烯酸樹脂組成物，其係相對於前述甲基丙烯酸樹脂100質量份之前述苯氧基樹脂的含量為0.1質量份以上8質量份以下，且含有將前述甲基丙烯酸樹脂與前述苯氧基樹脂合計之物80質量%以上的甲基丙烯酸樹脂。

【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)

甲基丙烯酸樹脂組成物及成形體

【技術領域】

【0001】本發明係關於甲基丙烯酸樹脂組成物。更詳而言之，本發明係關於含有甲基丙烯酸樹脂與苯氧基樹脂之甲基丙烯酸樹脂組成物。又，關於包含該甲基丙烯酸樹脂組成物之成形體。

【先前技術】

【0002】於液晶顯示裝置使用各種的樹脂製薄膜。其中，於偏光板保護薄膜主要使用三乙醯纖維素。包含三乙醯纖維素的薄膜由於透濕度高，所以會因進行薄膜化而有引起偏光板之品質降低的傾向。偏光板保護薄膜的改良在液晶顯示裝置的薄型化中正成爲課題。

【0003】於是，作爲新的偏光板保護薄膜的材料而甲基丙烯酸樹脂被研究中。已知將包含甲基丙烯酸樹脂的薄膜延伸處理時，韌性會提高(參照專利文獻1)。然而，將通常的甲基丙烯酸樹脂薄膜延伸時，相位差會變大，且會在IPS液晶方式中引起畫面的品質降低。

【0004】作爲減小甲基丙烯酸樹脂的相位差之手法，而已知有與聚碳酸酯樹脂的組成物(專利文獻2)。然而，甲基丙烯酸樹脂與聚碳酸酯樹脂的組成物係有所謂在做成薄膜時無法得到充分的接著強度之課題。

【0005】 又就其他的手法而言，已知有藉由在改質甲基丙烯酸樹脂中添加苯氧基樹脂等的樹脂，而可得到相位差小的薄膜(專利文獻3~5)。但是，此等方法所使用的改質甲基丙烯酸樹脂係爲了使耐熱性提升，而將芳香族乙烯基單體或醯亞胺系單體共聚合，所以具有所謂強度低且將其作成薄膜亦容易破裂的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特公昭57-32942號公報

[專利文獻2]日本特開2014-051649

[專利文獻3]WO2009/088240(日本專利5220129號公報)

[專利文獻4]WO2009/088237(日本專利5312479號公報)

[專利文獻5]WO2009/134097(日本專利5335070號公報)

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】 本發明的課題係提供一種甲基丙烯酸樹脂組成物，其係透明性高、耐熱性高，且即便使所得之薄膜延伸亦可減小薄膜之厚度方向的相位差。

[解決課題之手段]

【0008】 專心研究的結果，爲了解決上述課題，而發現了包含以下形態的本發明。

【0009】〔1〕：一種甲基丙烯酸樹脂組成物，其係包含間規性(rr)為58%以上的甲基丙烯酸樹脂、與苯氧基樹脂之甲基丙烯酸樹脂組成物，

相對於前述甲基丙烯酸樹脂100質量份之前述苯氧基樹脂的含量為0.1質量份以上8質量份以下，且含有將前述甲基丙烯酸樹脂與前述苯氧基樹脂合計者80質量%以上。

【0010】〔2〕：如〔1〕之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中選自包含內酯環單元、馬來酸酐單元、戊二酸酐單元、戊二醯亞胺單元、N-取代馬來醯亞胺單元、及四氫吡喃環結構單元之群組的至少一種結構單元之前述甲基丙烯酸樹脂中的含量為0.1質量%以下。

【0011】〔3〕：如〔1〕或〔2〕之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中前述甲基丙烯酸樹脂具有60000~200000的重量平均分子量，而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為92質量%以上。

〔4〕：如〔1〕至〔3〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其係進一步含有聚碳酸酯樹脂的甲基丙烯酸樹脂組成物，相對於前述甲基丙烯酸樹脂100質量份之前述聚碳酸酯樹脂的含量為0.1質量份以上8質量份以下。

〔5〕：如請求項〔1〕至〔4〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中前述甲基丙烯酸樹脂的來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為99質量%以上。

〔6〕：如〔1〕至〔5〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中前述苯氧基樹脂的數量平均分子量為10000

~ 50000。

〔 7 〕：如〔 1 〕至〔 6 〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中前述聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量為15000~28000。

【0012】〔 8 〕：一種成形體，其係由〔 1 〕至〔 7 〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物而形成。

〔 9 〕：一種薄膜，其係由〔 1 〕至〔 7 〕中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物而形成。

〔 10 〕：如〔 9 〕之薄膜，其厚度為10~50 μm 。

【0013】〔 11 〕：如〔 9 〕或〔 10 〕的薄膜，其係被單軸延伸或雙軸延伸成以面積比計為1.5~8倍。

〔 12 〕：一種偏光板保護薄膜或相位差薄膜，其係包含〔 9 〕至〔 11 〕中任一項之薄膜。

〔 13 〕：一種偏光板，其係積層有至少1片的如〔 12 〕之偏光板保護薄膜或相位差薄膜。

[發明之效果]

【0014】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物係透明性高、耐熱性高。又即便使所得之薄膜延伸，亦可減小薄膜之厚度方向的相位差。又較宜地，藉由本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，而可得到熱收縮率小、即使薄強度也高、黏合性優異的薄膜。

【圖式簡單說明】

【0015】

第1圖係表示有關本發明的較佳實施形態之偏光板的一例的圖。

第2圖係表示有關本發明的另一較佳實施形態之偏光板的一例的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0016】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，係含有甲基丙烯酸樹脂(A)及苯氧基樹脂(B)。

【0017】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，係三元組顯示之間規性(rr)的下限為58%，較佳為59%，更佳為60%，進一步較佳為61%，最佳為62%。該甲基丙烯酸樹脂(A)，係從製膜性及所得之薄膜的表面平滑性之觀點，三元組顯示之間規性(rr)的上限較佳為99%，更佳為85%，進一步較佳為77%、進一步更佳為72%、更進一步較佳為66%，最佳為65%。

【0018】三元組表示的間規性(rr)(以下，有時僅稱為「間規性(rr)」)，係具有連續的3個結構單元之鏈(三元組，triad)所具有的2個鏈(二元組，diad)，一起是外消旋(標明記載為rr)的比例。此外，將在聚合物分子中之結構單元的鏈(二元組，diad)中立體配置相同者稱為內消旋(meso)，相反的稱為外消旋(racemo)，並分別標明記載為m、r。

甲基丙烯酸樹脂的間規性(rr)(%)，係可在氘化氫仿中，以30℃測定¹H-NMR頻譜，從其頻譜測量四甲基矽烷(TMS)為0ppm時的0.6~0.95ppm區域之面積(X)與0.6~1.35ppm區域之面積(Y)，並以式： $(X/Y) \times 100$ 而算出。

【0019】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)係重量

平均分子量(以下，有時稱為「 M_w 」)，係較佳為60000～200000，更佳為70000～160000，進一步較佳為80000～120000。藉由該 M_w 為80000以上，而且間規性(rr)為58%以上，而所得之薄膜係強度高、不易破裂、容易延伸。因此，可使薄膜更薄。又藉由 M_w 為200000以下，而因甲基丙烯酸樹脂(A)的成形加工性會提高，所以成為有所得之薄膜係表面平滑性優異的傾向。

【0020】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，係 M_w 與數量平均分子量(以下，有時稱為「 M_n 」)的比(M_w/M_n ：以下，有時將該值稱為「分子量分布」)較佳為1.2～2.0，更佳為1.3～1.7。藉由分子量分布為1.2以上，而甲基丙烯酸樹脂(A)的流動性會提升，且成為有所得之薄膜係表面平滑性優異的傾向。藉由分子量分布為2.0以下，而會成為所得之薄膜有耐衝擊性及韌性優異的傾向。此外， M_w 及 M_n 係將以凝膠滲透層析(GPC)所測定的層析圖換算成標準聚苯乙烯的分子量之值。

【0021】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，係依照JIS K7210而於230℃ 3.8kg負荷的條件所測定之熔融流速較佳為0.1～5g/10分鐘，進一步較佳為0.5～4g/10分鐘，最佳為1.0～3g/10分鐘。

【0022】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，從所得之甲基丙烯酸樹脂組成物的耐熱性之觀點，來自甲基丙烯酸甲酯(A)之結構單元的含量，係以甲基丙烯酸樹脂(A)的質量為基準而為92質量%以上，更佳為95質量%以上，進一步較佳為97質量%以上，特佳為99質量%以上，

最佳為100質量%。

【0023】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，亦可包含來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元以外的結構單元，可列舉例如，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷酯、及甲基丙烯酸4-第三丁基環己酯等的甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等的丙烯酸烷基酯；丙烯酸苯酯等的丙烯酸芳基酯；丙烯酸環己酯、丙烯酸降冰片烯酯等的丙烯酸環烷基酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯等的芳香族乙烯基；丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；丙烯腈；甲基丙烯腈；等的來自一分子中僅具有一個聚合性碳-碳雙鍵之乙烯基系單體的結構單元。

【0024】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)，係較佳為主鏈含有的環骨架結構單元的含量為0.1質量%以下。具體而言，選自包含內酯環單元、馬來酸酐單元、戊二酸酐單元、戊二醯亞胺單元、*N*-取代馬來醯亞胺單元、及四氫吡喃環結構單元之群組的至少一種之結構單元的含量，係較佳為0.1質量%以下。此等結構的含有率超過0.1質量%的情形，由甲基丙烯酸樹脂組成物所得之成形體會形成脆弱的成形體。

【0025】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂(A)的玻璃轉移溫度較佳為120℃以上，更佳為122℃以上，進一步較佳為123℃以上。該甲基丙烯酸樹脂的玻璃轉移溫度的

上限通常為 131°C。玻璃轉移溫度可藉由調節分子量或間規性 (rr) 而控制。當玻璃轉移溫度在該範圍時，所得之薄膜的熱收縮等的變形係不易發生。

【0026】甲基丙烯酸樹脂 (A) 的製造方法並未被特別地限制。例如，可藉由在自由基聚合法、陰離子聚合法等的眾所周知的聚合法中，調節聚合溫度、聚合時間、鏈轉移劑的種類或量、聚合起始劑的種類或量等，而製造 Mw、間規性 (rr) 等的特性滿足本說明書規定之範圍的甲基丙烯酸樹脂。

【0027】例如，自由基聚合法的情形，較佳係將聚合溫度設為 80°C 以下，更佳係設為 70°C 以下，進一步較佳係設為 60°C 以下。若如此地調整溫度，則容易提高間規性 (rr)。

【0028】陰離子聚合法的情形，作為聚合起始劑而較佳為使用 n-丁基鋰、第二丁基鋰、異丁基鋰、第三丁基鋰等的烷基鋰。又，從生產性之觀點，較佳為使有機鋁化合物共存。就有機鋁而言，可列舉下述式所示之化合物。



(上述式中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立表示可具有取代基之烷基、可具有取代基之環烷基、可具有取代基之芳基、可具有取代基之芳烷基、可具有取代基之烷氧基、可具有取代基之芳氧基或 N,N-二取代胺基。 R^2 及 R^3 可為各自鍵結而成的可具有取代基之伸芳二氧基) 具體而言，可列異丁基雙 (2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基) 鋁、異丁基

雙(2,6-二-第三丁基苯氧基)鋁、異丁基〔2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯氧基)〕鋁等。

又，於陰離子聚合法中，亦可爲了要控制聚合反應，而使醚或含氮化合物等共存。

【0029】又，以陰離子聚合法製造甲基丙烯酸樹脂(A)的情形，係在聚合反應的途中，添加較聚合起始劑的少量的量，具體而言，相對於聚合起始劑的量而較佳爲1莫耳%~50莫耳%，更佳爲2莫耳%~20莫耳%之聚合停止劑，進一步較佳爲5莫耳%~10莫耳%的聚合停止劑；或在聚合反應的途中，相對於最初添加的聚合起始劑的量而追加添加較佳爲1莫耳%~50莫耳%，更佳爲2莫耳%~20莫耳%，進一步較佳爲5莫耳%~10莫耳%的聚合起始劑，藉此而能調整重量平均分子量。

【0030】作爲甲基丙烯酸樹脂(A)的其他製造方法，而可列舉藉由適宜混合重量平均分子量、間規性(rr)等特性的任一者爲本發明規定的範圍外之複數種的甲基丙烯酸樹脂，而得到重量平均分子量、間規性(rr)等的特性滿足本說明書規定的範圍之甲基丙烯酸樹脂的方法。該方法係步驟管理容易。複數種的甲基丙烯酸樹脂的混合，可使用眾所周知的方法，例如使用捏合擠出機(Kneader-ruder)、擠壓機、混合輥、班布瑞密閉式混煉機等的熔融混練裝置來進行。混練時的溫度可因應使用之甲基丙烯酸樹脂的熔融溫度而適宜調節，通常爲150℃~300℃。

【0031】作爲甲基丙烯酸樹脂(A)的進一步其他製造

方法，而有藉由在特性的任一者在本發明規定的範圍外之甲基丙烯酸樹脂的存在下聚合單體，以製造重量平均分子量、間規性(rr)等的特性滿足本發明規定的範圍之甲基丙烯酸樹脂的方法。該聚合係可與上述的自由基聚合法或陰離子聚合法同樣地進行。藉由在本發明的特性之任一者為規定外的甲基丙烯酸樹脂之存在下聚合單體的製造方法，相較於藉由混合複數種的甲基丙烯酸樹脂而製造的方法，由於甲基丙烯酸樹脂(A)的熱履歷變短，而甲基丙烯酸樹脂(A)的熱分解受到抑制，優點為易於得到著色或異物少的薄膜。

【0032】如上述般的甲基丙烯酸樹脂(A)的製造方法之中，從所謂透明性高的甲基丙烯酸樹脂(A)可容易地製造之觀點，較佳為藉由陰離子聚合法而製造特性滿足規定範圍之甲基丙烯酸樹脂(A)的方法；藉由混合以陰離子聚合法所製造之甲基丙烯酸樹脂、與以自由基聚合所製造之甲基丙烯酸樹脂，而製造特性滿足規定範圍之甲基丙烯酸樹脂(A)的方法；及藉由混合以陰離子聚合法所製造之甲基丙烯酸樹脂、與以其他陰離子聚合法所製造之甲基丙烯酸樹脂，而製造特性滿足本發明規定的範圍之甲基丙烯酸樹脂的方法，更佳為藉由混合以陰離子聚合法所製造之甲基丙烯酸樹脂、與以自由基聚合所製造之甲基丙烯酸樹脂，而製造特性滿足本發明規定的範圍之甲基丙烯酸樹脂的方法。

【0033】此處，就以將甲基丙烯酸樹脂(A)混合甲基丙烯酸樹脂(I)與甲基丙烯酸樹脂(II)的方法而獲得之一實

施形態加以說明。

此外，該說明係提及用於本發明之一實施形態的甲基丙烯酸樹脂(A)，本發明並不受限於此實施形態，當然，藉由其他實施形態亦可達成。

【0034】 甲基丙烯酸樹脂(I)係三元組顯示的間規性(rr)較佳為65%以上，更佳為70~90%，進一步較佳為72~85%。可藉由該間規性為65%以上，而提高本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物的玻璃轉移溫度，且易於得到表面硬度大的成形體。

【0035】 甲基丙烯酸樹脂(I)其根據以凝膠滲透層析法所得之層析圖而算出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量 Mw_1 ，係較佳為40000~150000，更佳為40000~120000，進一步較佳為50000~100000。若 Mw_1 為40000以上，則會成為有由甲基丙烯酸樹脂組成物所得之成形體的耐衝擊性或韌性提升的傾向，若為150000以下，則甲基丙烯酸樹脂組成物的流動性會提升，且成為有伴隨於此而成形加工性提升的傾向。

【0036】 甲基丙烯酸樹脂(I)其相對於根據以凝膠滲透層析法所得之層析圖而算出的聚苯乙烯換算之數量平均分子量 Mn_1 的重量平均分子量 Mw_1 比 Mw_1/Mn_1 ，係作為下限而較佳為1.01，更佳為1.05，進一步較佳為1.06，作為上限而較佳為1.2，更佳為1.15，進一步較佳為1.13。若使用 Mw_1/Mn_1 在如此之範圍內的甲基丙烯酸樹脂(I)，則變得容易獲得力學強度優異的成形體。 Mw_1 及 Mn_1 係藉由調整甲基丙烯酸樹脂(I)的製造之際使用的聚合起始劑

或鏈轉移劑等的種類、量、添加時期而能夠控制。

【0037】甲基丙烯酸樹脂(I)係玻璃轉移溫度較佳為 125°C 以上，更佳為 128°C 以上，進一步較佳為 130°C 以上。甲基丙烯酸樹脂(I)的玻璃轉移溫度的上限較佳為 140°C 。玻璃轉移溫度可藉由調節分子量或間規性(rr)等而控制。隨著甲基丙烯酸樹脂(I)的玻璃轉移溫度變高，而所得之甲基丙烯酸樹脂組成物的玻璃轉移溫度會變高，包含該甲基丙烯酸樹脂組成物的成形體之熱收縮等的變形係不易發生。

【0038】甲基丙烯酸樹脂(II)係三元組顯示的間規性(rr)較佳為 $45\sim 58\%$ ，更佳為 $49\sim 56\%$ 。藉由該間規性(rr)為 45% 以上，而會有本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物的玻璃轉移溫度變高的傾向，藉由間規性(rr)為 58% 以下，而會有本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物的成形加工性提升的傾向。

【0039】甲基丙烯酸樹脂(II)其根據以凝膠滲透層析法所得之層析圖而算出的聚苯乙烯換算之重量平均分子量 Mw_2 ，係較佳為 $40000\sim 180000$ ，更佳為 $50000\sim 150000$ ，進一步較佳為 $50000\sim 120000$ 。藉由 Mw_2 為 40000 以上，而會有由甲基丙烯酸樹脂組成物所得之成形體的耐衝擊性或韌性提升的傾向。藉由 Mw_2 為 180000 以下，而甲基丙烯酸樹脂組成物的流動性會提升，且會有伴隨於此而形成加工性提升的傾向。

【0040】甲基丙烯酸樹脂(II)其相對於根據以凝膠滲透層析法所得之層析圖而算出的聚苯乙烯換算之數量平

均分子量 Mn_2 的重量平均分子量 Mw_2 比 Mw_2/Mn_2 ，係較佳為 1.7~2.6，更佳為 1.7~2.3，進一步較佳為 1.7~2.0。若使用比 Mw_2/Mn_2 在如此之範圍內的甲基丙烯酸樹脂 (II)，則變得容易獲得力學強度優異的成形體。 Mw_2 及 Mn_2 係藉由調整甲基丙烯酸樹脂 (II) 的製造之際使用的聚合起始劑或鏈轉移劑等的種類、量、添加時期而能夠控制。

【0041】甲基丙烯酸樹脂 (II) 係玻璃轉移溫度較佳為 100℃ 以上，更佳為 110℃ 以上，進一步較佳為 115℃ 以上，最佳為 117℃ 以上。甲基丙烯酸樹脂 (II) 的玻璃轉移溫度的上限較佳為 122℃。玻璃轉移溫度係藉由調節分子量或間規性 (rr) 等而能夠控制。若甲基丙烯酸樹脂 (II) 的玻璃轉移溫度在此範圍，則甲基丙烯酸樹脂組成物的耐熱性會變高，容易得到熱收縮等的變形不易發生的成形體。

【0042】上述甲基丙烯酸樹脂 (I) 可為以任何的製造方法所獲得者。甲基丙烯酸樹脂 (I) 從所謂生產性高、耐熱分解性高、異物少、甲基丙烯酸酯的二聚物或三聚物少、成形體的外觀優異之觀點，較佳為藉由在陰離子聚合法中，調整聚合溫度、聚合時間、鏈轉移劑的種類或量、聚合起始劑的種類或量等而製造者。

【0043】上述甲基丙烯酸樹脂 (II) 可為以任何的製造方法所獲得者。甲基丙烯酸樹脂 (II) 從生產性之觀點，較佳為藉由在自由基聚合法中，調整聚合溫度、聚合時間、鏈轉移劑的種類或量、聚合起始劑的種類或量等而製造者。

該自由基聚合法，係較佳為在無溶劑或溶劑中進行

，從可獲得低不純物濃度的甲基丙烯酸樹脂(II)之觀點，較佳為在無溶劑中進行。從抑制在成形體發生銀或著色之觀點，聚合反應係較佳為降低溶解氧量而進行。又，聚合反應係較佳為在氮氣體等的惰性氣體環境中進行。

【0044】甲基丙烯酸樹脂(I)及(II)係各自獨立地，來自甲基丙烯酸酯之結構單元的含量較佳為90質量%以上，更佳為95質量%以上，進一步較佳為98質量%以上，更進一步較佳為99質量%以上，最佳為100質量%。

【0045】於本發明中，上述苯氧基樹脂(B)係具有熱塑化性之高分子量環氧樹脂，係指具有具羥基含有部之鏈及芳香族單元的聚羥基聚醚。具體而言，上述苯氧基樹脂(B)係含有1種以上的下述式(1)所示之單元，而且含有50質量%以上的來自下述式(1)所示之單元的結構單元。

【0046】上述苯氧基樹脂(B)的數量平均分子量係較佳為3000~2000000，更佳為5000~100000，最佳為10000~50000。可藉由數量平均分子量在此範圍，而獲得耐熱性高、且強度高的甲基丙烯酸樹脂組成物。上述苯氧基樹脂(B)係較佳為含有10~1000個的下述式(1)所示之單元，更佳為含有15~500個，進一步較佳為含有30~300個。

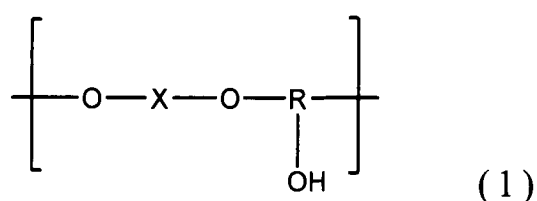
【0047】苯氧基樹脂(B)的玻璃轉移溫度係較佳為80℃以上，更佳為90℃以上，最佳為95℃以上。若苯氧基樹脂(B)的玻璃轉移溫度低，則所得之甲基丙烯酸樹脂組成物的耐熱性就會變低。苯氧基樹脂(B)的玻璃轉移溫度的上限係沒有特別地規定，但一般而言為150℃。若苯

氧基樹脂(B)的玻璃轉移溫度過高，則包含所得之甲基丙烯酸樹脂組成物的成形體就會變脆。

【0048】就苯氧基樹脂(B)的末端之構造而言，較佳為不含有環氧基。若苯氧基樹脂(B)的末端含有環氧基，則包含所得之甲基丙烯酸樹脂組成物的薄膜就會容易成為凝膠缺陷多者。

【0049】於上述苯氧基樹脂(B)含有2種以上的下述式(1)所示之單元的情形，能夠以無規、交互或嵌段的形態含有此等。

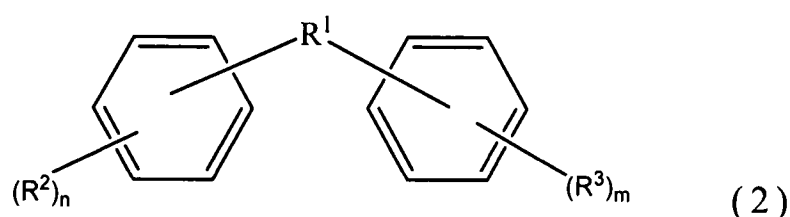
【0050】



【0051】上述式(1)中，X係含有至少一個苯環的2價基，R係碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基。

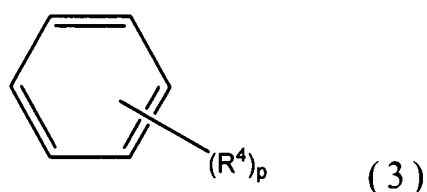
【0052】具體而言，式(1)中，X較佳為來自如下述式(2)~(4)的化合物之2價基。此外，構成2價基的2個取代基之位置只要是構造上可能者即可，沒有特別地限定，較佳為將下述式(2)~(4)中的苯環上的氫原子抽出2個而成之2價基。特佳係將下述式(2)與(4)中的不同之苯環上的氫原子合計抽出2個而形成2價基者。

【0053】



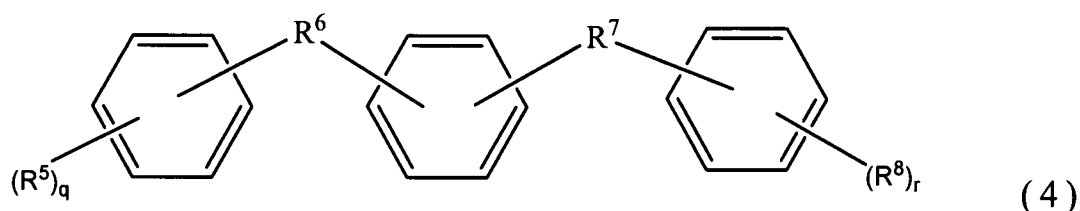
【0054】上述式(2)中， R^1 係表示碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基或是碳數3~20的環伸烷基或環亞烷基，或於 R^1 不存在原子而直接鍵結的萘構造、或聯苯基構造， R^2 及 R^3 各自獨立地為氫原子、碳數1~6的直鏈或支鏈的烷基或碳數2~6的直鏈或支鏈的烯基， n 及 m 各自獨立地為1~4的整數。

【0055】



【0056】上述式(3)中， R^4 為氫原子、碳數1~6的直鏈或支鏈的烷基或碳數2~6的直鏈或支鏈的烯基， p 為1~4的整數。

【0057】



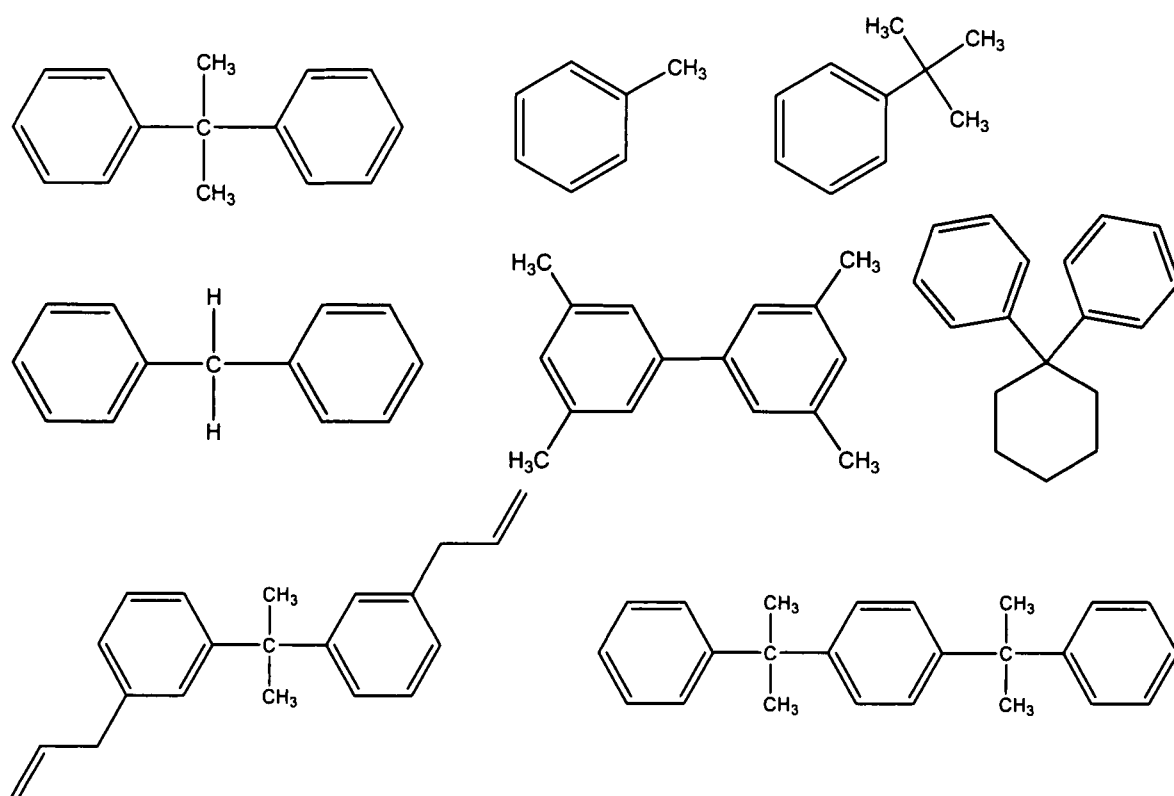
【0058】上述式(4)中， R^6 及 R^7 係各自獨立地表示碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基或碳數3~20的環伸烷基或環亞烷基，或於 R^6 、 R^7 不存在原子而直接鍵結的萘構造、或聯苯基構造， R^5 及 R^8 各自獨立地為氫原子、碳數1~6的直鏈或支鏈的烷基或碳數2~6的直鏈或支鏈的烯基， q 及 r 各自獨立地為1~4的整數。

【0059】又，上述式(1)中， X 可為來自具有3環構造之芳香族烴的2價基。就具體例而言，可例示萸構造或咪唑

構造。

【0060】來自上述式(2)至(4)所示之化合物的2價基之具體例，係來自具有下述構造之二價酚衍生物的2價基，但並非受限於此等者。較佳為將下述構造中的苯環上的氫原子抽出而成之2價基。特佳為將不同之苯環上的氫原子合計抽出2個而形成2價基者。

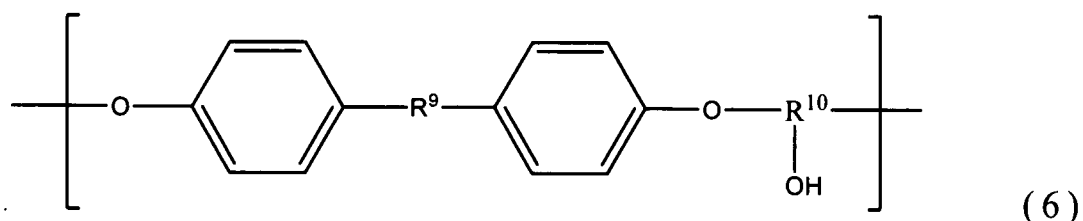
【0061】



(上述(2)~(4)的具體構造例)

【0062】上述式(1)所示之單元係特佳為下述式(6)所示之單元。又，苯氧基樹脂(B)係較佳為含有1種以上的下述式(6)所示之單元，且含有10~1000個的該單元。

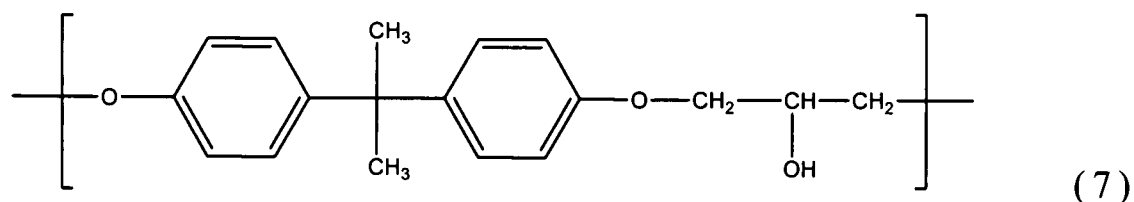
【0063】



【0064】上述式(6)中， R^9 係表示碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基或是碳數3~20的環伸烷基或環亞烷基，或於 R^1 不存在有原子而直接鍵結的萘構造、或聯苯基構造， R^{10} 係碳數1~6的直鏈或支鏈的伸烷基。

【0065】上述式(6)所示之單元，係特佳為下述式(7)所示之單元。

【0066】



【0067】就此等苯氧基樹脂(B)而言，可使用新日鐵住金化學的YP-50或YP-50S、三菱化學的jER系列、InChem公司的苯氧基樹脂之PKFE或PKHJ等。

【0068】本發明所使用的苯氧基樹脂(B)，係可由2價酚化合物與表鹵代醇的縮合反應、或是2價酚化合物與2官能環氧樹脂的加成聚合反應而獲得，可在溶液中或是無溶劑下藉由以往眾所周知的方法而獲得。

【0069】相對於本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物所含有的甲基丙烯酸樹脂(A)100質量份之苯氧基樹脂(B)的含量，係0.1質量份以上8質量份以下，較佳為1質量份以上6質量份以下。若苯氧基樹脂(B)的含量較0.1質量份小，則在空氣環境下的耐熱分解性低，且所得之薄膜的黏

合性惡劣。若苯氧基樹脂(B)的含量較8質量份大，則耐熱性會降低、或相位差會變大。

藉由苯氧基樹脂的含量在此範圍，而可得到黏合性高、耐熱分解性高，且即便使所得之薄膜延伸亦可減小薄膜之厚度方向的相位差之甲基丙烯酸樹脂組成物。如此之甲基丙烯酸樹脂組成物由於在成形時熱分解少，所以可抑制熔融成形時的模具等成形裝置的髒污。例如可抑制以擠壓成形製造薄膜之際的軋輥髒污。

【0070】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，係含有80質量%以上之將甲基丙烯酸樹脂(A)與苯氧基樹脂(B)合計者，較佳為含有90~100質量%，更佳為含有94~100質量%，進一步較佳為含有96~100質量%。

【0071】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，係在不損及本發明效果之範圍，可依照需要而含有填充劑。就填充劑而言，可列舉碳酸鈣、滑石、碳黑、氧化鈦、矽石、黏土、硫酸鋇、碳酸鎂等。本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物中能含有之填充劑的量，係較佳為3質量%以下，更佳為1.5質量%以下。

【0072】本發明所使用的甲基丙烯酸樹脂組成物中，在不損及本發明效果之範圍，可含有其他的聚合物。就其他的聚合物而言，可列舉聚碳酸酯樹脂、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降莖烯等的聚烯烴樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、耐衝擊性聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等的苯乙烯系樹脂

；甲基丙烯酸甲酯系聚合物、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等的聚酯樹脂；耐綸6、耐綸66、聚醯胺彈性體等的聚醯胺；聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚縮醛、聚偏二氟乙烯、聚胺基甲酸酯、改質聚苯醚、聚苯硫醚、聚矽氧改質樹脂；丙烯酸系核殼橡膠、丙烯酸系嵌段共聚物、聚矽氧橡膠；SEPS、SEBS、SIS等的苯乙烯系熱塑化性彈性體；IR、EPR、EPDM等的烯烴系橡膠等。作為該可被含有的之其他聚合物，而從透明性、耐熱性之觀點，係較佳為聚碳酸酯樹脂。此等聚合物之甲基丙烯酸樹脂組成物中的含量係較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下。

【0073】本發明可使用的聚碳酸酯樹脂(C)，係未被特別地限定。就聚碳酸酯樹脂(C)而言，可列舉藉由多官能羥基化合物與碳酸酯形成性化合物的反應所得之聚合物。於本發明中，則從與甲基丙烯酸樹脂(A)的相溶性、所得之薄膜的透明性係良好之觀點，較佳為芳香族聚碳酸酯樹脂。

【0074】聚碳酸酯樹脂(C)，從與甲基丙烯酸樹脂(A)的相溶性、以及所得之薄膜的透明性、表面平滑性等觀點，在300℃、1.2Kg的MVR值係較佳為1~10萬 $\text{cm}^3/10$ 分鐘，更佳為80~400 $\text{cm}^3/10$ 分鐘，進一步較佳為100~300 $\text{cm}^3/10$ 分鐘、更進一步較佳為130~250 $\text{cm}^3/10$ 分鐘，最佳為150~230 $\text{cm}^3/10$ 分鐘。

【0075】又，本發明所使用的聚碳酸酯樹脂(C)，從與

甲基丙烯酸樹脂(A)的相溶性、以及所得之薄膜的透明性、表面平滑性等觀點，將以凝膠滲透層析(GPC)測定之層析圖換算成標準聚苯乙烯之分子量所算出的重量平均分子量，係較佳為5000~75000，更佳為13000~33000，進一步較佳為14000~30000，更進一步較佳為15000~28000，最佳為18000~27000。此外，聚碳酸酯樹脂(C)的MVR值或重量平均分子量的調節係可藉由調整末端停止劑或分支劑的量而進行。

【0076】本發明所使用的聚碳酸酯樹脂(C)的玻璃轉移溫度，係較佳為130℃以上，更佳為135℃以上，進一步較佳為140℃以上。該聚碳酸酯樹脂的玻璃轉移溫度的上限通常為180℃。此處，玻璃轉移溫度係以JIS K7121(升溫速度20℃/分)所測定之中間點玻璃轉移溫度。

【0077】聚碳酸酯樹脂(C)的製造方法並未特別地被限定。可列舉例如光氣法(界面聚合法)及熔融聚合法(酯交換法)等眾所周知的方法。又，本發明中所較佳使用的芳香族聚碳酸酯樹脂，可為對以熔融聚合法製造的聚碳酸酯樹脂原料，實施用以調整末端羥基量的處理而形成者。

又，聚碳酸酯樹脂，係可由住化Styron聚碳酸酯公司、帝人公司、三菱Engineering-Plastics公司、Bayer、SABIC等取得。

【0078】本發明的較佳形態之甲基丙烯酸樹脂組成物，係相對於甲基丙烯酸樹脂(A)100質量份之前述聚碳酸酯樹脂的含量為0.1質量份以上8質量份以下，更佳為0.5

質量份以上5質量份以下。藉由在此範圍，而甲基丙烯酸樹脂(A)與苯氧基樹脂(B)及碳酸酯樹脂(C)係完全地相溶之故，可獲得透明性高、且表面平滑性良好的薄膜。又，可藉由在此範圍，而減小所得之延伸薄膜的相位差。

【0079】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物中，在不損及本發明效果之範圍，可含有抗氧化劑、熱劣化防止劑、紫外線吸收劑、光安定劑、滑劑、脫模劑、高分子加工助劑、抗靜電劑、阻燃劑、染顏料、光擴散劑、有機色素、消光劑、耐衝擊性改質劑、螢光體等的添加劑。

【0080】抗氧化劑係在氧存在下以該單體而對樹脂的氧化劣化防止有效果者。可列舉例如：磷系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等。此等之中，從著色所致之光學特性的劣化防止效果之觀點，較佳為磷系抗氧化劑或受阻酚系抗氧化劑，更佳為磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑的併用。

併用磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑的情形，較佳為以質量比計0.2/1~2/1使用磷系抗氧化劑/受阻酚系抗氧化劑，更佳係以0.5/1~1/1使用。

【0081】就磷系抗氧化劑而言，可列舉2,2-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基苯基)辛基亞磷酸鹽(ADEKA公司製；商品名：ADEKA STAB HP-10)、參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸鹽(BASF公司製；商品名：IRGAFOS168)、3,9-雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷(ADEKA公司製；商品名：ADEKA STAB PEP-36)等。

【0082】就受阻酚系抗氧化劑而言，較佳為季戊四醇-肆〔3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕(BASF公司製；商品名IRGANOX1010)、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯(BASF公司製；商品名IRGANOX1076)等。

【0083】就熱劣化防止劑而言，係在實質上無氧的狀態下藉由捕捉被暴露於高熱時所產生的聚合物自由基，而可防止樹脂的熱劣化者。

就該熱劣化防止劑而言，較佳為2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-羥基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名Sumilizer GM)、2,4-二-第三戊基-6-(3',5'-二-第三戊基-2'-羥基- α -甲基苯甲基)苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名Sumilizer GS)等。

【0084】紫外線吸收劑係具有吸收紫外線之能力的化合物，主要是所謂具有將光能變換成熱能之功能者。

就紫外線吸收劑而言，可列舉二苯甲酮類、苯并三唑類、三嗪類、苯甲酸酯類、水楊酸酯類、氰基丙烯酸酯類、草醯苯胺類、丙二酸酯類、甲脒類等。此等之中，又較佳為苯并三唑類、三嗪類、或波長380~450nm中的莫耳吸光係數之最大值 ϵ_{\max} 為 $100\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下的紫外線吸收劑。

紫外線吸收劑的含量亦取決於紫外線吸收劑的莫耳吸光係數、或欲吸收的波長，但一般而言為0.01~10質量%，更佳為0.1~5質量%，進一步較佳為0.2~2質量%。含量多的情形，長期間的劣化會受到抑制，但成形時

或使用時的滲出就會發生。若過少，則不會表現所期望的紫外線吸收。

【0085】苯并三唑類由於抑制被紫外線照射所致的著色等的光學特性降低之效果高，所以較佳作為在將本發明的薄膜用於適用於光學用途之情形使用的紫外線吸收劑。就苯并三唑類而言，較佳為2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(BASF公司製；商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)酚(BASF公司製；商品名TINUVIN234)、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-t-辛基酚](ADEKA公司製；LA-31)、2-(5-辛硫基-2H-苯并三唑-2-基)-6-第三丁基-4-甲基酚等。

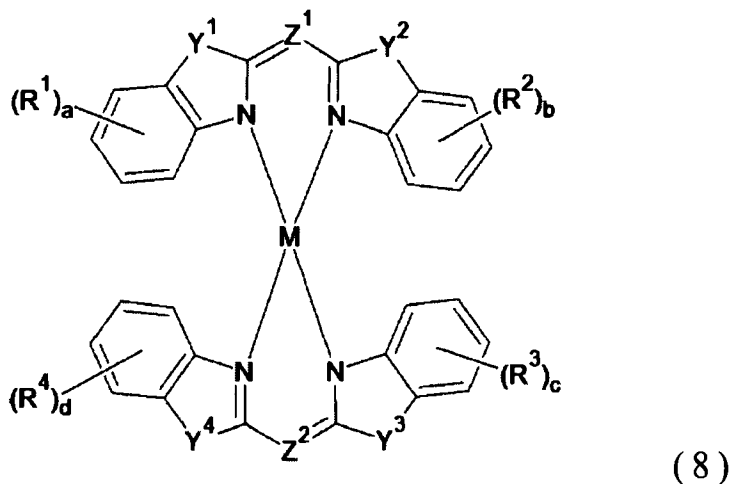
【0086】又，在波長380~450nm中的莫耳吸光係數之最大值 ϵ_{\max} 為 $1200\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下之紫外線吸收劑，係可抑制所得之薄膜的變色。就如此之紫外線吸收劑而言，可列舉2-乙基-2'-乙氧基-草醯苯胺(Clariant and Japan公司製；商品名Sandeyuboa VSU)等。

此等紫外線吸收劑之中，從被紫外線照射所致的樹脂劣化會受到抑制之觀點，較佳為使用苯并三唑類。

【0087】再者，欲特別有效地吸收380nm~400nm波長的光之情形，係較佳使用WO2011/089794A1、WO2012/124395A1、日本特開2012-012476號公報、日本特開2013-023461號公報、日本特開2013-112790號公報、日本特開2013-194037號公報、日本特開2014-62228號公報、日本特開2014-88542號公報、日本特開2014-88543

號公報等所揭露之具有雜環構造的配位子之金屬錯合物(例如，式(8)所示構造的化合物等)作為紫外線吸收劑。

【0088】



[式(8)中，M為金屬原子。

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 各自獨立地為碳原子以外的二價基(氧原子、硫原子、NH、 NR^5 等)。 R^5 各自獨立地為烷基、芳基、雜芳基、雜芳烷基、烷芳基(alaryl)等的取代基。該取代基係可在該取代基進一步具有取代基。

Z^1 及 Z^2 各自獨立地為三價基(氮原子、CH、 CR^6 等)。 R^6 各自獨立地為烷基、芳基、雜芳基、雜芳烷基、烷芳基等的取代基。該取代基係可在該取代基進一步具有取代基。

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地為氫原子、烷基、羥基、羧基、烷氧基、鹵代基、烷基磺醯基、嗎啉基磺醯基、N-哌啶基磺醯基、硫代嗎啉基磺醯基、哌嗪基磺醯基等的取代基。該取代基係可在該取代基進一步具有取代基。 a 、 b 、 c 及 d 各自表示 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之數且為1~4中任一者之整數。]

【0089】就該雜環構造的配位子而言，可列舉2,2'-亞胺基雙苯并噻唑、2-(2-苯并噻唑基胺基)苯并噻唑、2-(2-苯并噻唑基胺基)苯并咪唑、(2-苯并噻唑基)(2-苯并咪唑基)甲烷、雙(2-苯并噻唑基)甲烷、雙(2-苯并噻唑基)甲烷、雙[2-(N-取代)苯并咪唑基]甲烷等及彼等之衍生物。就如此之金屬錯合物的中心金屬而言，較佳使用銅、鎳、鈷、鋅。又，由於使用此等金屬錯合物作為紫外線吸收劑，較佳為使金屬錯合物分散於低分子化合物或聚合物等的媒介。該金屬錯合物的添加量，係相對於本發明的薄膜100質量份，而較佳為0.01質量份～5質量份，更佳為0.1～2質量份。前述金屬錯合物因為在380nm～400nm波長中的莫耳吸光係數大，所以為了得到充分的紫外線吸收效果而添加的量，係少量就足夠。若是添加量變少，則可抑制滲出等所引起的成形體外觀的惡化。又，前述金屬錯合物由於耐熱性高，所以成形加工時的劣化或分解少。再者，前述金屬錯合物由於耐光性高，所以可長時間保持紫外線吸收性能。

【0090】又，欲有效地吸收波長380nm以下的短波長之情形，較佳為使用三嗪類的紫外線吸收劑。就如此之紫外線吸收劑而言，可列舉2,4,6-參(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(ADEKA公司製；LA-F70)、或其類似物之羥基苯基三嗪系紫外線吸收劑(BASF公司製；TINUVIN477或TINUVIN460或TINUVIN479)、2,4-二苯基-6-(2-羥基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪等。

【0091】此外，紫外線吸收劑的莫耳吸光係數的最大

值 ϵ_{\max} 係如下述地進行而測定。於環己烷 1L 添加紫外線吸收劑 10.00mg，以藉由目視之觀察而使溶解至無未溶解物。將此溶液注入至 1cm×1cm×3cm 的石英玻璃比色槽，並使用日立製作所公司製 U-3410 型分光光度計，測定在波長 380~450nm、光路長 1cm 的吸光度。由紫外線吸收劑的分子量 (M_{UV})、與所測定之吸光度的最大值 (A_{\max})，藉由下式而計算，算出莫耳吸光係數的最大值 ϵ_{\max} 。

【0092】

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

【0093】 光安定劑係主要被稱為具有捕捉因光所致之氧化而生成的自由基之功能的化合物。就適合的光安定劑而言，可列舉具有 2,2,6,6-四烷基哌啶骨架之化合物等的受阻胺類。

【0094】 就滑劑而言，可列舉例如：硬脂酸、二十二酸、硬脂醯胺酸、亞甲基雙硬脂醯胺、羥基硬脂酸三甘油酯、石蠟、酮蠟、辛醇、硬化油等。

【0095】 就脫模劑而言，係具有使從成形品之模具的脫模變容易的功能之化合物。就脫模劑而言，可列舉鯨蠟醇、硬脂醯醇等的高級醇類；硬脂酸單酸甘油酯、硬脂酸二酸甘油酯等的丙三醇高級脂肪酸酯等。於本發明中，較佳為併用高級醇類與甘油脂肪酸單酯作為脫模劑。併用高級醇類與甘油脂肪酸單酯的情形，較佳為以高級醇類/丙三醇脂肪酸單酯的質量比係 2.5/1~3.5/1 的範圍來使用，更佳係以 2.8/1~3.2/1 的範圍來使用。

【0096】 就高分子加工助劑而言，通常是可藉由乳化

聚合法製造的具有 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 粒徑的聚合物粒子。該聚合物粒子可為包含單一組成比及單一極限黏度之聚合物的單層粒子，還可為包含組成比或極限黏度不同的2種以上之聚合物的多層粒子。其中，又可列舉於內層有具有低極限黏度之聚合物層、且於外層有具有 5dl/g 以上的高極限黏度之聚合物層的2層構造之粒子作為較佳者。就高分子加工助劑而言，較佳為極限黏度為 $3 \sim 6 \text{dl/g}$ 。

【0097】就耐衝擊性改質劑而言，可列舉含有丙烯酸系橡膠或是二烯系橡膠作為核層成分之核殼型改質劑；包含複數種的橡膠粒子之改質劑、丙烯酸系嵌段共聚物等。

就有機色素而言，較佳使用具有將對於樹脂而言被認為是有害的紫外線變換成可見光線之功能的化合物。

就光擴散劑或消光劑而言，可列舉玻璃微粒子、聚矽氧烷系交聯微粒子、交聯聚合物微粒子、滑石、碳酸鈣、硫酸鋇等。

作為螢光體，而可列舉螢光顏料、螢光染料、螢光白色染料、螢光增白劑、螢光漂白劑等。

【0098】此等之添加劑，可單獨1種或組合2種以上而使用。又，此等之添加劑，可添加至製造甲基丙烯酸樹脂(A)、苯氧基樹脂(B)或聚碳酸酯樹脂(C)等之際的聚合反應液，亦可添加至所製造的甲基丙烯酸樹脂(A)、苯氧基樹脂(B)或聚碳酸酯樹脂(C)等，也可在調製甲基丙烯酸樹脂組成物之際添加。本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物中所含有的添加劑之合計量，從抑制所得之薄膜的外

觀不良之觀點，相對於甲基丙烯酸樹脂(A)，係較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，進一步較佳為4質量%以下。

【0099】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物的調製方法並未特別地受限定。可列舉例如：在苯氧基樹脂(B)的存在下聚合含有甲基丙烯酸甲酯之單體混合物而生成甲基丙烯酸樹脂(A)的方法；將甲基丙烯酸樹脂(A)及苯氧基樹脂(B)熔融混練的方法等。此等之中，熔融混練法由於步驟單純而較佳。於熔融混練之際，可按照需要混合其他的聚合物或添加劑，亦可將甲基丙烯酸樹脂(A)在與其他的聚合物及添加劑混合之後與苯氧基樹脂(B)混合，也可將苯氧基樹脂(B)在與其他的聚合物及添加劑混合之後與甲基丙烯酸樹脂(A)混合，亦可為其他的方法。混練係可使用例如捏合擠出機、單軸或雙軸擠壓機、混合輥、班布瑞密閉式混煉機等已知的混合裝置或混練裝置而進行。此等之中，較佳為雙軸擠壓機。混合/混練時的溫度，可按照使用之甲基丙烯酸樹脂(A)及苯氧基樹脂(B)的熔融溫度等而適當調節，但較佳為110℃～300℃。

【0100】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，從透明性或耐熱性或薄膜化之際的厚度方向之相位差小的觀點，較佳為含有73～99質量%的甲基丙烯酸樹脂(A)，更佳為含有80～97質量%，進一步較佳為含有85～95質量%。

又，本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，從薄膜化之際的厚度方向之相位差小的觀點，較佳為含有0.1～8質量%的苯氧基樹脂(B)，更佳為含有1～6質量%。

又，本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物中含有聚碳酸酯樹脂(C)的情形，從減小所得之薄膜的厚度方向之相位差的觀點，較佳為含有0.1~8質量%的聚碳酸酯樹脂(C)，更佳為含有0.5~5質量%。

【0101】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，其玻璃轉移溫度係較佳為120℃以上，更佳為123℃以上，進一步較佳為124℃以上。甲基丙烯酸樹脂組成物的玻璃轉移溫度的上限並沒有特別地限制，但較佳為130℃。

【0102】將本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物以GPC測定所決定的Mw，係較佳為70000~200000，更佳為72000~160000，進一步較佳為75000~120000。將甲基丙烯酸樹脂組成物以GPC測定所決定的分子量分布，係較佳為1.2~2.5，更佳為1.3~2.0。若Mw或分子量分布於此範圍，則甲基丙烯酸樹脂組成物的成形加工性變得良好，且變得容易獲得耐衝擊性或韌性優異的成形體。

【0103】將本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物以230℃及3.8kg負荷的條件測定所決定的熔融流速，係較佳為0.1~6g/10分鐘，進一步較佳為0.5~5g/10分鐘，最佳為1.0~3g/10分鐘。

【0104】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，其3.2mm厚度的霧度係較佳為3.0%以下，更佳為2.0%以下，進一步較佳為1.5%以下。

【0105】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，其在空氣環境下，加熱至290℃並經過了30分鐘之時的熱重量減少率係較佳為30%以下，更佳為20%以下，進一步較佳為

15%以下。

【0106】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，爲了提高保存、運搬、或成形時的便利性，而可作成丸粒等的形態。

【0107】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物可藉由眾所周知的成形方法而作成成形體。就成形方法而言，可列舉例如T型模具法(積層法、共擠壓法等)、充氣法(共擠壓法等)、壓縮成形法、吹塑成形法、壓延成形法、真空成形法、射出成形法(嵌入法、二色法、壓合法、核-背法、夾心法等)等的熔融成形法以及溶液澆鑄法等。

【0108】成形體的一形態之本發明的薄膜，並不因其製法而特別地受限定。本發明的薄膜可藉由例如將前述甲基丙烯酸樹脂組成物以溶液澆鑄法、熔融流延法、擠壓成形法、充氣成形法、吹塑成形法等之眾所周知的方法製膜而獲得。此等之中，較佳爲擠壓成形法。若藉由擠壓成形法，則可獲得得透明性優異、具有已改善之韌性、操作性優異、韌性與表面硬度及與剛性之平衡優異的薄膜。自擠壓機被吐出的甲基丙烯酸樹脂組成物的溫度係較佳設定爲160~270℃，更佳設定爲220~260℃。

【0109】擠壓成形法之中，從可獲得良好的表面平滑性、良好的鏡面光澤、低霧度之薄膜的觀點，較佳爲包含將前述甲基丙烯酸樹脂組成物於熔融狀態自T型模具進行擠壓，接著將其以二個以上的鏡面輥或鏡面帶夾持而成形的方法。鏡面輥或鏡面帶係較佳爲金屬製。一對的鏡面輥或鏡面帶之間的線壓，係較佳爲2N/mm以上，

更佳為10N/mm以上，進一步更佳為30N/mm以上。

【0110】又，鏡面輓或鏡面帶的表面溫度係較佳為一起為130℃以下。又，一對的鏡面輓或是鏡面帶，係較佳為至少一者的表面溫度為60℃以上。若設定為如此之表面溫度，則可將自擠壓機被吐出的前述甲基丙烯酸樹脂組成物以較自然放冷還快的速度冷卻，易於製造表面平滑性優異且霧度低的薄膜。

【0111】本發明的薄膜可為施加延伸處理者。可藉由延伸處理，而獲得機械性強度提高、不易龜裂的薄膜。延伸方法並未特別地受限定，可列舉單軸延伸、同時雙軸延伸法、逐次雙軸延伸法、管狀延伸法等。延伸時的溫度，從能均勻地延伸、可獲得高強度的薄膜之觀點，較佳為100~200℃，更佳為120℃~160℃。延伸係依通常長度基準以100~5000%/分鐘來進行。延伸之後，可藉由進行熱固定，而獲得熱收縮少的薄膜。

【0112】本發明之薄膜的厚度，並未特別地受限制，但作為光學薄膜而使用的情形，其厚度係較佳為1~300μm，更佳為10~50μm，進一步較佳為15~40μm。

【0113】本發明之薄膜，其厚度40μm的霧度係較佳為0.2%以下，更佳為0.1%以下。藉此，而表面光澤或透明性優異。又，在液晶保護薄膜或導光薄膜等的光學用途中，光源的利用效率提高而為較佳。再者，由於進行表面賦形之際的賦形精度優異而為較佳。

【0114】本發明的薄膜，其對於波長590nm的光之面內方向相位差Re，係於薄膜的厚度40μm時較佳為15nm以

下，更佳為10nm以下，進一步較佳為5nm以下，特佳為3nm以下，最佳為1nm以下。

本發明的薄膜，其對於波長590nm的光之厚度方向相位差 R_{th} ，係於薄膜的厚度40 μm 時較佳為-5nm以上5nm以下，更佳為-4nm以上4nm以下，進一步較佳為-3nm以上3nm以下，特佳為-2nm以上2nm以下，最佳為-1nm以上1nm以下。

若面內相位差及厚度方向相位差在如此之範圍，則由於相位差小，而可顯著地抑制起因於相位差之對影像顯示裝置的顯示特性的影響。更具體而言，可顯著地抑制干涉不均或用於3D顯示器用液晶顯示裝置的情形之3D像的變形。

此外，面內方向相位差 R_e 及厚度方向相位差 R_{th} ，係分別為依以下的式所定義的值。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

此處， n_x 為薄膜的遲相軸方向之折射率， n_y 為薄膜的進相軸方向之折射率， n_z 為薄膜的厚度方向之折射率， $d(\text{nm})$ 為薄膜的厚度。遲相軸係所謂薄膜面內的折射率為最大的方向，進相軸係所謂在面內垂直於遲相軸的方向。

【0115】可在本發明之成形體的一形態之薄膜的表面上設置功能層。就功能層而言，可列舉硬塗層、遮光層(antiglare layer)、抗反射層、防黏層、擴散層、防眩層、抗靜電層、防污層、微粒子等的易滑性層等。功能層

可僅設置在單面，亦可設置在兩面。

【0116】本發明的薄膜由於透明性高、耐熱性高、在空氣環境下的耐熱分解性高、相位差小、又可薄化，所以適合於偏光板保護薄膜、相位差薄膜、液晶保護板、攜帶型資訊終端的表面材、攜帶型資訊終端的顯示窗保護薄膜、導光薄膜、將銀奈米線或碳奈米管塗布於表面的透明導電薄膜、各種顯示器的前面板用途等。尤其是本發明的薄膜由於相位差小，所以適合於偏光板保護薄膜。

本發明的薄膜由於透明性、耐熱性高，所以作為光學用途以外的用途，可使用於IR切割薄膜、或防犯薄膜、飛散防止薄膜、加飾薄膜、金屬加飾薄膜、太陽能電池的背板、可撓性太陽能電池用前板、收縮薄膜、模內標籤用薄膜、氣體阻隔薄膜基材用薄膜。

【0117】本發明的偏光板，係含有至少1片本發明之偏光板保護薄膜者。較佳為由聚乙烯醇系樹脂所形成之偏光板與本發明的偏光板保護薄膜隔著接著劑層而積層而成者。

【0118】本發明的較佳一實施形態之偏光板，係如第1圖所示，在偏光板11的一面上，接著劑層12、及本發明的偏光板保護薄膜14係依此順序被積層，且在偏光板11的另一面上，接著劑層15、及光學薄膜16而成者(相當於第1圖)係依此順序被積層者。在與接著劑層12相接之本發明之偏光板保護薄膜14的表面上，可設置易接著層13(相當於第2圖)，但本發明的偏光板保護薄膜14的情形，

理想是不設置易接著層 13 也能保持黏合性。設置易接著層 13 的情形，在接著劑層 12 與偏光板保護薄膜 14 的黏合性變得更為良好之點上為較佳，但在生產性與成本之點上則不佳。

【0119】由上述聚乙烯醇系樹脂所形成之偏光板，係例如藉由將聚乙烯醇系樹脂薄膜以二色性物質(典型為碘、二色性染料)染色並單軸延伸而可獲得。聚乙烯醇系樹脂薄膜係可藉由將聚乙烯醇系樹脂以任意的適當方法(例如，將於水或有機溶劑溶解了樹脂的溶液流延成膜的流延法、澆鑄法、擠壓法)製膜而得。該聚乙烯醇系樹脂，其聚合度係較佳為 100~5000，進一步較佳為 1400~4000。又，用於偏光板的聚乙烯醇系樹脂薄膜的厚度，可因應偏光板被使用的 LCD 之目的或用途而被適當設定，但典型為 5~80 μm 。

【0120】可設置於本發明之偏光板的接著劑層，係只要是光學上為透明，則未特別地受限制。可作為構成接著劑層的接著劑，而使用例如水系接著劑、溶劑系接著劑、熱熔系接著劑、UV 硬化型接著劑等。此等之中，水系接著劑及 UV 硬化型接著劑為適宜。

【0121】就水系接著劑而言，並未特別地受限定，但可例示例如乙烯聚合物系、明膠系、乙烯基系乳膠系、聚胺基甲酸酯系、異氰酸酯系、聚酯系、環氧系等。如此之水系接著劑中，亦可依照需要而摻合交聯劑或其他添加劑、酸等的觸媒。就前述水系接著劑而言，較佳為使用含有乙烯聚合物的接著劑等，就乙烯聚合物而言，

較佳為聚乙烯醇系樹脂。又，聚乙烯醇系樹脂中，可含有硼酸或硼砂、戊二醛或三聚氰胺、草酸等的水溶性交聯劑。尤其是在使用聚乙烯醇系的聚合物薄膜作為偏光板的情形，使用含有聚乙烯醇系樹脂的接著劑，從黏合性之點而言為較佳。再者，含有具有乙醯乙醯基之聚乙烯醇系樹脂的接著劑從提升耐久性之點而言更佳。前述水系接著劑，係通常作為包含水溶液的接著劑而被使用，通常含有0.5～60重量%的固體成分而成。

【0122】又，前述接著劑中，可含有金屬化合物填充劑。可藉由金屬化合物填充劑，而控制接著劑層的流動性，並使膜厚安定化而獲得具有良好的外觀、面內均一且無黏合性的偏差之偏光板。

【0123】接著劑層的形成方法並未特別地受限制。例如藉由將上述接著劑塗布於對象物，接著加熱或乾燥而可形成。接著劑的塗布係可對本發明的偏光板保護薄膜或光學薄膜進行，亦可對偏光板進行。形成接著劑層之後，可藉由將偏光板保護薄膜或是光學薄膜與偏光板按壓使合併而積層兩者。於積層時可使用輥壓機或平板壓合機等。加熱乾燥溫度、乾燥時間係依接著劑的種類而被適當決定。

接著劑層的厚度，係於乾燥狀態下，較佳為0.01～10 μm ，進一步較佳為0.03～5 μm 。

【0124】可對本發明的偏光板施加的易接著處理，係使偏光板保護薄膜與偏光板相接之面的黏合性提升者。就易接著處理而言，可列舉電暈處理、電漿處理、低壓

UV處理等的表面處理。

【0125】又，亦可設置易接著層。就易接著層而言，可列舉例如具有反應性官能基的聚矽氧層。具有反應性官能基之聚矽氧層的材料並未特別地受限制，但可列舉例如含有異氰酸酯基的烷氧基矽醇類、含有胺基的烷氧基矽醇類、含有巯基的烷氧基矽醇類、含有羧基的烷氧基矽醇類、含有環氧基的烷氧基矽醇類、含有乙烯基型不飽和基的烷氧基矽醇類、含有鹵素基的烷氧基矽醇類、含有異氰酸酯基的烷氧基矽醇類。此等之中，較佳為胺基系矽醇。可藉由將用以使矽醇有效率地進行反應的鈦系觸媒或錫系觸媒添加至上述矽醇，而使接著力牢固。又，亦可在上述具有反應性官能基的聚矽氧中添加其他的添加劑。就其他的添加劑而言，可列舉萜烯樹脂、酚醛樹脂、萜烯-酚醛樹脂、松香樹脂、二甲苯樹脂等的黏著賦予劑；紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐熱安定劑等的安定劑等。又，作為易接著層，亦可列舉包含使纖維素乙酸丁酸酯樹脂皂化者的層。

【0126】上述易接著層係藉由眾所周知的技術而塗敷、乾燥所形成。易接著層的厚度，係於乾燥狀態下，較佳為1~100nm，進一步較佳為10~50nm。塗敷之際，可將易接著層形成用藥液以溶劑稀釋。稀釋溶劑並未特別地受限制，但可列舉醇類。稀釋濃度並未特別地受限制，但較佳為1~5重量%，更佳為1~3重量%。

【0127】光學薄膜16可為本發明的偏光板保護薄膜，亦可為其他之任意的適當的光學薄膜。所使用的光學薄

膜並未被特別地限制，可列舉例如包含纖維素樹脂、聚碳酸酯樹脂、環狀聚烯烴樹脂、甲基丙烯酸樹脂等的薄膜。

【0128】纖維素樹脂，係纖維素與脂肪酸的酯。就如此之纖維素酯系樹脂的具體例而言，可列舉纖維素三乙酸酯、纖維素二乙酸酯、纖維素三丙酸酯、纖維素二丙酸酯等。此等之中，特佳為纖維素三乙酸酯。纖維素三乙酸酯係市售有許多的製品，於取得容易性或成本之點亦為有利。就纖維素三乙酸酯的市售品之例而言，可列舉富士軟片公司製的商品名「UV-50」、「UV-80」、「SH-80」、「TD-80U」、「TD-TAC」、「UZ-TAC」、或KONICA MINOLTA公司製的「KC系列」等。

【0129】環狀聚烯烴樹脂，係將環狀烯烴作為聚合單元而被聚合之樹脂的總稱，可列舉例如日本特開平1-240517號公報、日本特開平3-14882號公報、日本特開平3-122137號公報等所記載之樹脂。就具體例而言，可列舉環狀烯烴的開環(共)聚合物、環狀烯烴的加成聚合物、環狀烯烴與乙烯、丙烯等的 α -烯烴及其共聚物(典型為無規共聚物)、及將此等以不飽和羧酸或其衍生物改質的接枝聚合物、以及此等的氫化物等。就環狀烯烴的具體例而言，可列舉降莖烯系單體。

【0130】就環狀聚烯烴樹脂而言，市售有各種的製品。就具體例而言，可列舉日本ZEON股份有限公司製的商品名「ZEONEX」、「ZEONOR」、JSR股份有限公司製的商品名「ARTON」、POLYPLASTICS股份有限公司製

的商品名「TOPAS」、三井化學股份有限公司製的商品名「APEL」。

【0131】就除了本發明的薄膜外構成光學薄膜16的甲基丙烯酸樹脂而言，在不損及本發明效果之範圍內，可採用任意之適當的甲基丙烯酸樹脂。可列舉例如聚甲基丙烯酸甲酯等的聚甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸酯-(甲基)丙烯酸共聚物、(甲基)丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MS樹脂等)、具有脂環族烴基的聚合物(例如，甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸環己酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-(甲基)丙烯酸降冰片酯共聚物等)。

【0132】作為除了本發明的薄膜外構成光學薄膜16的甲基丙烯酸樹脂之具體例，可列舉例如：三菱RAYON股份有限公司製的ACRYPETVH或ACRYPETVRL20A、日本特開2013-033237或WO2013/005634號公報所記載之將甲基丙烯酸甲酯與馬來醯亞胺系單體共聚合的丙烯酸樹脂、WO2005/108438號公報所記載之於分子內具有環構造的丙烯酸樹脂、日本特開2009-197151號公報所記載之於分子內具有環構造的甲基丙烯酸樹脂、藉由分子內交聯或分子內環化反應而可獲得之高玻璃轉移溫度(T_g)甲基丙烯酸樹脂。

【0133】作為除了本發明的薄膜外構成光學薄膜16的甲基丙烯酸樹脂，亦可使用具有內酯環構造的甲基丙烯酸樹脂。係由於具有高耐熱性、高透明性、藉由雙軸延

伸之高機械性強度。

【0134】就具有內酯環構造的甲基丙烯酸樹脂而言，可列舉日本特開 2000-230016 號公報、日本特開 2001-151814 號公報、日本特開 2002-120326 號公報、日本特開 2002-254544 號公報、日本特開 2005-146084 號公報等所記載之具有內酯環構造的甲基丙烯酸樹脂。

【0135】本發明的偏光板，係可使用於影像顯示裝置。就影像顯示裝置的具體例而言，可列舉如電致發光(EL)顯示器、電漿顯示器(PD)、電場放出顯示器(FED: Field Emission Display)的自發光型顯示裝置、液晶顯示裝置。液晶顯示裝置係具有液晶胞、與被配置於該液晶胞的至少單側之上述偏光板。

此時，本發明的偏光板保護薄膜，係較佳為被設置於上述偏光板的至少液晶胞側。

[實施例]

【0136】以下，藉由實施例及比較例來具體地說明本發明，但本發明並未被限定於下述實施例。此外，物性值等的測定係藉由以下的方法而實施。

【0137】(聚合轉化率)

在島津製作所公司製氣體層析儀 GC-14A 上連接作為管柱之 GL Sciences Inc. 製 Inert Cap 1 (df=0.4 μ m、0.25mm I.D.×60m)，設定注射溫度為 180 $^{\circ}$ C、檢測器溫度為 180 $^{\circ}$ C、管柱溫度為從 60 $^{\circ}$ C (保持 5 分鐘)以升溫速度 10 $^{\circ}$ C /分鐘升溫至 200 $^{\circ}$ C 而保持 10 分鐘的條件，進行測定，並基於此結果來算出聚合轉化率。

【0138】(重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布)

各製造例、實施例及比較例所得之甲基丙烯酸樹脂及聚碳酸酯樹脂的Mw、苯氧基樹脂的Mn及各樹脂的分子量分布，係以凝膠滲透層析法(GPC)依下述的條件測定層析圖，並算出換算成標準聚苯乙烯的分子量之值。基線係設為將GPC圖表之高分子量側的峰部之斜率從保持時間較早處觀察從零變化成正數的點、與低分子量側的峰部之斜率從保持時間的較早處觀察從負數變化成零的點連結而成的線。

- GPC裝置 : TOSOH股份有限公司製，HLC-8320
 檢測器 : 示差折射率檢測器
 管柱 : 使用將TOSOH股份有限公司製的TSK gel SuperMultiporeH2M-M的2根與SuperHZ4000串聯連接者。
 溶析劑 : 四氫呋喃
 溶析劑流量 : 0.35ml/分鐘
 管柱溫度 : 40℃
 標準曲線 : 使用標準聚苯乙烯10點的數據而作成

【0139】(三元組顯示的間規性(rr))

使用核磁氣共鳴裝置(Bruker公司製 ULTRA SHIELD 400 PLUS)，使用氘化氯仿作為溶劑，以室溫、累積次數64次的條件，測定甲基丙烯酸樹脂的¹H-NMR頻譜。從其頻譜測量使TMS為0ppm之際的0.6~0.95ppm之區域的面積(X)、與0.6~1.35ppm之區域的面積(Y)，接

著，以式： $(X/Y) \times 100$ 來算出三元組顯示的間規性(rr)。

【0140】(玻璃轉移溫度 Tg)

將甲基丙烯酸樹脂、苯氧基樹脂、聚碳酸酯樹脂及甲基丙烯酸樹脂組成物，依照 JIS K7121，使用差示掃描熱量測定裝置(島津製作所製，DSC-50(商品編號))，以下述條件測定 DSC 曲線：進行第 1 次升溫至 230℃，接著冷卻至室溫，然後，從室溫至 230℃ 以 10℃ / 分鐘升溫使第 2 次升溫進行。將從第 2 次的升溫時測定的 DSC 曲線所求得之中間點玻璃轉移溫度設為本發明的玻璃轉移溫度。

【0141】(熱重量減少率)

使用熱重量測定裝置(島津製作所製，TGA-50)，在空氣環境下，測定將甲基丙烯酸樹脂組成物加熱至 290℃ 並經過 30 分鐘之時點的熱重量減少率，來評價耐熱分解性。

【0142】(熔體體積流動速率(MVR))

依照 JIS K7210，以 300℃、1.2kg 負荷、10 分鐘的條件測定了聚碳酸酯樹脂。

【0143】(未延伸薄膜的強度)

評價了用手拿著各實施例及比較例所得之未延伸薄膜的兩端而施加輕微張力時的狀態。

A：於薄膜沒有變化，且能保持所得時之原狀態。

B：薄膜脆弱，且龜裂了。

【0144】(表面平滑性)

藉由目視方式觀察各實施例及比較例所得之未延伸薄膜、雙軸延伸薄膜的表面，並依以下的基準評價了表

面平滑性。

A：表面係平滑。

B：於表面有凹凸。

【0145】(加熱收縮率)

從各實施例及比較例所得之雙軸延伸薄膜切出試驗片，在其表面畫下70mm長度的直線，在保持為110℃溫度的強制溫風循環式恆溫烘箱內加熱30分鐘後，用尺讀取畫下的直線之長度L(mm)，並藉由下述式求取加熱收縮率。

$$\text{加熱收縮率(\%)} = (70 - L) / 70 \times 100$$

【0146】(全部光線穿透率)

從各實施例及比較例所得之雙軸延伸薄膜切出試驗片，依照JIS K7361-1，使用霧度計(村上色彩研究所製，HM-150)測定了其全部光線穿透率。又，甲基丙烯酸樹脂組成物的評價，係將3.2mm厚的成形體以熱壓而成形，並同樣地進行而測定了全部光線穿透率。

【0147】(霧度)

從各實施例及比較例所得之雙軸延伸薄膜切出試驗片，依照JISK7136，使用霧度計(村上色彩研究所製，HM-150)測定了其霧度。又，甲基丙烯酸樹脂組成物的評價係將3.2mm厚的成形體以熱壓而成形，並同樣地進行而測定了霧度。

【0148】(膜厚方向的相位差(Rth))

從各實施例及比較例所得之雙軸延伸薄膜切出40mm×40mm的試驗片。將該試驗片使用自動複折射計(

王子計測股份有限公司製 KOBRA-WR)，在溫度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 5\%$ 下，自波長 590nm 、 40° 傾斜方向的相位差值求得 3 次元折射率 n_x 、 n_y 、 n_z ，並計算了厚度方向相位差 $R_{th} = ((n_x + n_y)/2 - n_z) \times d$ 。試驗片的厚度 $d(\text{nm})$ 係使用 Dejima tick indicator (Mitutoyo 股份有限公司製) 來測定，折射率 n 係以數位精密折射計 (Kalnew 光學工業股份有限公司 KPR-20) 來測定。

【0149】(面內相位差 (Re))

從各實施例及比較例所得之雙軸延伸薄膜切出 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的試驗片。將該試驗片使用自動複折射計 (王子計測股份有限公司製 KOBRA-WR)，在溫度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\pm 5\%$ 下，測定了面內相位差 R_e 。

【0150】(延伸性)

將各實施例及比較例所得之未延伸薄膜進行雙軸延伸時，依以下的基準評價了延伸性。

A：10 試樣中可取得 5 試樣以上的無破裂或裂縫的薄膜者。

B：10 試樣中僅可取得 4 試樣以下的無破裂或裂縫的薄膜者。

【0151】(黏合性)

依照以下的基準評價了各實施例及比較例所得之偏光板的偏光板保護薄膜與接著劑層之黏合性。於此基準中，接著劑層材料破壞的情形，表示偏光板保護薄膜與接著劑層的黏合性良好。

於自動繪圖儀以 $250\text{mm}/\text{分鐘}$ 的速度拉伸所製作的

偏光板之偏光板保護薄膜與偏光板，實施了90度剝離試驗。此時，依以下的基準來進行了判斷。

A：接著劑層材料破壞的薄膜，係在10試樣中為5試樣以上。

B：接著劑層材料破壞的薄膜係於10試樣中僅可取得4試樣以下。

【0152】(製造例1)

將安裝有攪拌翼與三路活栓之5L的玻璃製反應容器內以氮取代。於其中在室溫下進料1600g的甲苯、2.49g(10.8mmol)的1,1,4,7,10,10-六甲基三乙四胺、53.5g(30.9mmol)的濃度0.45M之異丁基雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁的甲苯溶液、及6.17g(10.3mmol)的濃度1.3M之第二丁基鋰的溶液(溶劑：環己烷95質量%、n-己烷5質量%)。一邊攪拌，一邊於其中在-20℃下費時30分鐘滴下550g的經蒸餾精製之甲基丙烯酸甲酯。滴下結束後，在-20℃攪拌180分鐘。溶液的顏色從黃色變成無色。此時點的甲基丙烯酸甲酯之轉化率為100%。

在所得之溶液中加入1500g的甲苯進行稀釋。接著，將該稀釋液注入100kg的甲醇中，得到沉澱物。將所得之沉澱物在80℃、140Pa下乾燥24小時，得到Mw為96100、分子量分布為1.07、間規性(rr)為83%、玻璃轉移溫度為133℃、而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元之比例為100質量%的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA1〕。

【0153】(製造例2)

將安裝有攪拌翼與三路活栓之5L的玻璃製反應容器

內以氮取代。於其中在室溫下進料 1600g 的甲苯、2.49g(10.8mmol) 的 1,1,4,7,10,10-六甲基三乙四胺、53.5g(30.9mmol) 的濃度 0.45M 之異丁基雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁的甲苯溶液、及 6.17g(10.3mmol) 的濃度 1.3M 之第二丁基鋰的溶液(溶劑：環己烷 95%、n-己烷 5%)。一邊攪拌，一邊於其中在 20℃ 下費時 30 分鐘滴下 550g 的經蒸餾精製之甲基丙烯酸甲酯。滴下結束後，在 20℃ 攪拌 90 分鐘。溶液的顏色從黃色變成無色。在該時點的甲基丙烯酸甲酯之聚合轉化率為 100%。

在所得之溶液中加入 1500g 的甲苯進行稀釋。接著，將稀釋液注入 100kg 的甲醇中，得到沉澱物。將所得之沉澱物在 80℃、140Pa 下乾燥 24 小時，以得到 Mw 為 81400、分子量分布為 1.08、間規性(rr)為 73%、玻璃轉移溫度為 131℃、而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為 100 質量%的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA2〕。

【0154】(製造例 3)

將安裝有攪拌機及採取管的高壓釜內以氮取代。於其中加入經精製之 100 質量份的甲基丙烯酸甲酯、0.0052 質量份的 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈(吸氫能：1%，1 小時半衰期溫度：83℃)、及 0.225 質量份的 n-辛基硫醇，進行攪拌，而得到原料液。於該原料液中進料氮，去除原料液中的溶解氧。

在以配管被連接於高壓釜的槽型反應器中加入原料液至容量的 2/3。將溫度維持在 140℃，而首先以批式方式使聚合反應開始。在聚合轉化率成爲 55 質量%時，以

平均滯留時間成爲150分鐘的流量，將原料液從高壓釜供給至槽型反應器，而且以相當於原料液的供給流量之流量，從槽型反應器抽出反應液，維持在溫度140℃，切換成連續流通方式的聚合反應。切換之後，穩定狀態下的聚合轉化率爲55質量%。

【0155】將從成爲穩定狀態的槽型反應器所抽出的反應液，以平均滯留時間成爲2分鐘的流量供給至內溫230℃的多管式熱交換器後加溫。接著將被加溫的反應液導入至閃蒸蒸發器，去除以未反應單體爲主成分的揮發分，而獲得熔融樹脂。將揮發分被去除的熔融樹脂供給至內溫260℃的雙軸擠壓機而吐出成股線狀，以製粒機進行切割，而得到丸粒狀之 M_w 爲103600、分子量分布爲1.81、間規性(rr)爲52%、玻璃轉移溫度爲120℃、而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量爲100質量%的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA3〕。

【0156】(製造例4)

混合57質量份的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA2〕及43質量份的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA3〕，以雙軸擠壓機(Technovel(股)製，商品名：KZW20TW-45MG-NH-600)在250℃下混練擠壓而製造甲基丙烯酸樹脂〔PMMA4〕。

【0157】將SUMIPEX MHF(住友化學公司製)當成甲基丙烯酸樹脂〔PMMA5〕。

【0158】將LG PMMA IH830HR(LGMMA公司製)的聚(N-環己基馬來醯亞胺-co-甲基丙烯酸甲酯)當成甲基丙烯酸樹脂〔PMMA6〕。

【0159】將上述〔PMMA1〕～〔PMMA6〕的物性示於表1。

【0160】 [表1]

甲基丙烯酸樹脂	PMMA1	PMMA2	PMMA3	PMMA4	PMMA5	PMMA6
MMA 單元[wt%]	100	100	100	100	98.7	93.5
重量平均分子量 [g/mol]	96100	81400	103600	88,600	86600	97,000
分子量分布	1.07	1.08	1.81	1.32	1.78	2.11
rr [%]	83	73	52	62	46	57
玻璃轉移溫度 [°C]	133	131	120	126	116	125

【0161】將使用的苯氧基樹脂記載於下，並將物性示於表2。

Phenoxy1：新日鐵住金化學公司製，YP-50S(商品編號)

Phenoxy2：新日鐵住金化學公司製，YP-50(商品編號)

Phenoxy3：InChem公司製，PKFE(商品編號)

【0162】 [表2]

苯氧基樹脂	Phenoxy1	Phenoxy2	Phenoxy3
數量平均分子量 [g/mol]	22,000	19,600	16,000
分子量分布	2.5	4.64	3.75
玻璃轉移溫度 [°C]	95.6	95.6	98

【0163】將使用的聚碳酸酯樹脂記載於下，並將物性示於表3。

PC1：住化 Styron 聚碳酸酯公司製，Caliber 301-40(商品編號)、MVR(300°C，1.2Kg)=40cm³/10分鐘

PC2：三菱 Engineering-Plastics 公司製，IupilonHL-4000(商品編號)；MVR(300°C，1.2Kg)=60cm³/10分鐘

PC3：住化 Styron 聚碳酸酯公司製，SD POLYCA TR-2001(商品編號)、MVR(300°C，1.2Kg)=200cm³/10分鐘

PC4：住化 Styron 聚碳酸酯公司製，SD POLYCA SD-2201W(商品編號)、MVR(300℃，1.2Kg)=115cm³/10分鐘

【0164】[表 3]

聚碳酸酯樹脂	PC1	PC2	PC3	PC4
MVR	40	60	200	115
重量平均分子量 [g/mol]	33300	28100	22100	27200
分子量分布	1.91	1.91	1.81	1.9
黏度平均分子量	16,200	15,100	11,400	13,000
玻璃轉移溫度 [°C]	148	145	141	144

【0165】將使用的高分子加工助劑記載於下。此外，此處的 MMA 係意指來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元，BA 係意指來自丙烯酸丁基之結構單元。

B1：三菱 RAYON 股份有限公司製 MetablenP550A(平均聚合度：7734，MMA88質量%/BA12質量%)

B2：KUREHA 股份有限公司製 PARALOIDK125P(平均聚合度：19874，MMA79質量%/BA21質量%)

【0166】作為紫外線吸收劑而使用了 2,4,6-參(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(ADEKA 公司製；LA-F70)。

【0167】<實施例 1>

混合 100 質量份的甲基丙烯酸樹脂〔PMMA4〕、2.8 質量份的苯氧基樹脂〔Phenoxy1〕、1 質量份的聚碳酸酯樹脂〔PC1〕及 2.1 質量份的加工助劑〔B1〕，以雙軸擠壓機(Technovel(股)製，商品名：KZW20TW-45MG-NH-600)在 250℃ 混練擠壓而製造甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕。將所得之甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕熱壓成形而成形

50mm×50mm×3.2mm的板狀成形體，並測定全部光線穿透率、霧度及玻璃轉移溫度。又，測定甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕的熱重量減少率。將甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕的物性示於表4。

【0168】使甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕在80℃下乾燥12小時。使用20mmφ單軸擠壓機(OCS公司製)，在樹脂溫度260℃，從150mm寬的T型模具擠出甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕，將其用表面溫度85℃的軋輥捲收，得到寬110mm、厚度160μm的未延伸薄膜。將針對所製造之未延伸薄膜的表面平滑性與強度的評價結果示於表4。

【0169】將以前述的手法所得之未延伸薄膜切出100mm×100mm，並藉由縮放(pantograph)式雙軸延伸試驗機(東洋精機(股)製)，以玻璃轉移溫度+10℃的延伸溫度、一方向1000%/分鐘的延伸速度、一方向2倍的延伸倍率進行逐次雙軸延伸(面積比為4倍)，保持10秒鐘，接著在室溫下取出以進行急冷，而獲得厚度40μm的雙軸延伸薄膜。將針對所得之雙軸延伸薄膜的表面平滑性、加熱收縮率、全部光線穿透率、霧度、延伸性及相位差(Re、Rth)的測定結果示於表4。

【0170】<實施例2~10、比較例1~9>

除了使成爲表4及表5所示的配方以外，以與實施例1相同的方法製造甲基丙烯酸樹脂組成物〔2〕~〔19〕，並進行測定。將甲基丙烯酸樹脂組成物〔2〕~〔19〕的物性示於表4及5。

除了使用甲基丙烯酸樹脂組成物〔2〕至〔19〕取代

甲基丙烯酸樹脂組成物〔1〕以外，以與實施例1相同的方法得到未延伸薄膜以及雙軸延伸薄膜。將評價結果示於表4及表5。

【0171】<用於黏合性評價之偏光板及接著劑的製造>
將平均聚合度2400、皂化度99.9莫耳%、厚度75 μm 的聚乙烯醇薄膜在30 $^{\circ}\text{C}$ 的溫水中浸漬60秒鐘使之膨潤。接著，在0.3重量%(重量比：碘/碘化鉀=0.5/8)之30 $^{\circ}\text{C}$ 的碘溶液中染色1分鐘，並一邊延伸至3.5倍。然後，在65 $^{\circ}\text{C}$ 的4重量%之硼酸水溶液中浸漬0.5分鐘，並一邊延伸至總合延伸倍率為6倍。延伸後，在70 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱進行乾燥3分鐘，獲得厚度22 μm 的偏光板。

【0172】混合38.3質量份的N-羥基乙基丙烯酸醯胺(興人公司製)、19.1質量份的三丙二醇二丙烯酸酯(商品名：ARONIXM-220，東亞合成公司製)、38.3份的丙烯酸醯基嗎啉(興人公司製)、及1.4質量份的光聚合起始劑(商品名：KAYACURE DETX-S，二乙基噻噸酮，日本化藥公司製)，在50 $^{\circ}\text{C}$ 攪拌1小時而獲得活性能量線硬化型接著劑。

【0173】對實施例、比較例所得之雙軸延伸薄膜(以下，稱為薄膜a)施加電暈放電處理。將前述活性能量線硬化型接著劑塗布至薄膜a的電暈處理面，使乾燥後的厚度為500nm，而使接著劑層形成。

為了評價接著強度，使接著劑層朝向偏光板側，使用小型積層機使前述薄膜a重疊至偏光板的單面。從兩面使用IR加熱器加熱至50 $^{\circ}\text{C}$ ，對兩面照射累積照射量1000mJ/cm²的紫外線，而使活性能量線硬化型接著劑硬

化，獲得於偏光板的單面積層薄膜 a 而成之偏光板。

將所得之偏光板切出 100mm×10mm，使用自動繪圖儀而進行黏合性的評價。將結果示於表 4 及表 5。

【0174】 [表 4]

	實施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
甲基丙烯酸樹脂組成物	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
PMMA1 [質量份]									100	
PMMA2 [質量份]								100		
PMMA3 [質量份]										
PMMA4 [質量份]	100	100	100	100	100	100	100			100
PMMA5 [質量份]										
PMMA6 [質量份]										
Phenoxy1 [質量份]	2.8	1.9	2.8	1.5	4.2	4.2		4.2	4.2	1.3
Phenoxy2 [質量份]							4.2			
Phenoxy3 [質量份]										
PC1 [質量份]	1.0	1.6	1.0	1.0	1.1					
PC2 [質量份]										
PC3 [質量份]										
PC4 [質量份]										
加工助劑 B1 [質量份]	2.1			2.1	2.1					2.1
加工助劑 B2 [質量份]										
紫外線吸收劑 [質量份]	0.1			0.1	0.1					0.9
甲基丙烯酸樹脂組成物評價結果										
全部光線穿透率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
霧度 [%]	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
熱重量減少率 [%]	10	13	10	15	6	6	6	6	6	15
玻璃轉移溫度 [°C]	124	125	124	124	123	123	123	128	130	123
未延伸薄膜評價結果										
強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
雙軸延伸薄膜評價結果										
延伸薄膜的膜厚 [μm]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
加熱收縮率 [%]	1.0	0.9	1.1	1.1	1.5	1.6	1.7	0.8	0.6	1.2
Rth [nm]	0.4	0.6	0.4	-5.5	6.6	4.2	4.2	4.4	4.4	-12.0
Re [nm]	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
全部光線穿透率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
霧度 [%]	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
延伸性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
延伸溫度	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10
黏合性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0175】[表 5]

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
甲基丙烯酸樹脂組成物	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
PMMA1 [質量份]									
PMMA2 [質量份]			100						
PMMA3 [質量份]				100	100				
PMMA4 [質量份]	100	100				100			
PMMA5 [質量份]							100		
PMMA6 [質量份]								100	100
Phenoxy1 [質量份]	33.3	100			4.2				
Phenoxy2 [質量份]									
Phenoxy3 [質量份]								2	5
PC1 [質量份]									
PC2 [質量份]									
PC3 [質量份]						2.8			
PC4 [質量份]							3.1		
加工助劑 B1 [質量份]									
加工助劑 B2 [質量份]				2		2			
紫外線吸收劑 [質量份]									
甲基丙烯酸樹脂組成物 評價結果									
全部光線透過率[%]	91	90	92	92	92	92	92	92	92
霧度[%]	0.4	1.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
熱重量減少率[%]	4	2	71	57	5	65	61	14	5
玻璃轉移溫度[°C]	118	106	131	120	116	125	116	124	122
未延伸薄膜評價結果									
強度	A	A	A	A	A	A	A	B	B
表面平滑性	A	A	B	A	A	A	A	B	B
雙軸延伸薄膜評價結果									
延伸薄膜的膜厚[μm]	40	40	40	40	40	40	40	40	40
表面平滑性	A	A	B	A	A	A	A	B	B
加熱收縮率[%]	3.5	7.0	0.4	2.8	4.0	0.9	4.1	1.0	2.2
Rth [nm]	136.0	284.2	-15.8	-15.4	4.4	0.9	4.3	-10.2	5.6
Re [nm]	4.0	4.4	0.7	-0.6	0.5	2.3	0.3	-1.0	0.4
全部光線透過率[%]	91	90	92	92	92	92	92	92	92
霧度[%]	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
延伸性	A	A	B	B	A	A	B	B	B
延伸溫度	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10
黏合性	A	A	B	B	A	B	B	A	A

【0176】由實施例及比較例可知：由於使用三元組顯示的間規性(rr)為58%以上之甲基丙烯酸樹脂、與苯氧基樹脂，所以所得之甲基丙烯酸樹脂組成物或薄膜的透明性高、黏合性良好且厚度方向的相位差小。

又，可知：因含有三元組顯示的間規性(rr)為58%以上且為72%以下，重量平均分子量為60000~200000，而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為92質量%以上的甲基丙烯酸樹脂，而不僅是耐熱性高、難以收縮，薄膜的延伸性會變良好。

又，本發明的薄膜由於延伸性良好，所以可藉由延伸而得到40 μm 以下之更薄的薄膜。又，在作成偏光板時，由於黏合性良好，所以適合於製作不易剝離且耐久性高的偏光板。

【0177】本案係主張以2014年11月14日申請的日本申請特願2014-231756為基礎的優先權，並將其揭露的全部內容納入本案說明書中。

【符號說明】

【0178】

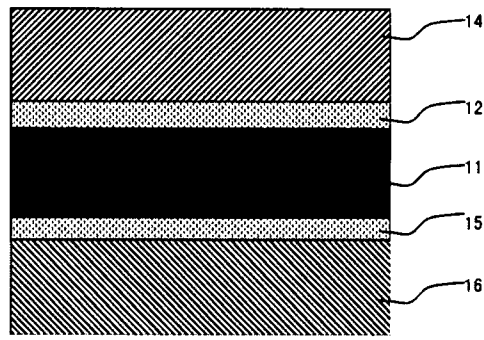
- 11 偏光板
- 12 接著劑層
- 13 易接著劑層
- 14 偏光板保護薄膜
- 15 接著劑層
- 16 光學薄膜

申請專利範圍

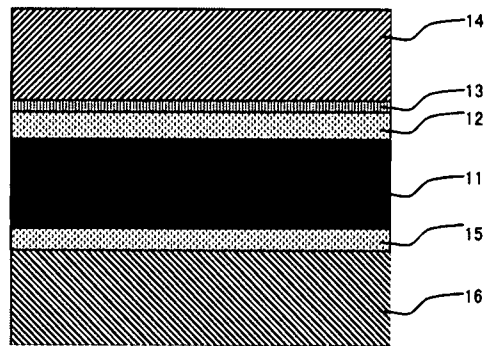
1. 一種甲基丙烯酸樹脂組成物，其係包含間規性 (rr) 為 58% 以上的甲基丙烯酸樹脂、與苯氧基樹脂之甲基丙烯酸樹脂組成物，
相對於該甲基丙烯酸樹脂 100 質量份之該苯氧基樹脂的含量為 0.1 質量份以上 8 質量份以下，且含有將該甲基丙烯酸樹脂與該苯氧基樹脂合計者 80 質量% 以上。
2. 如請求項 1 之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中選自包含內酯環單元、馬來酸酐單元、戊二酸酐單元、戊二醯亞胺單元、N-取代馬來醯亞胺單元、及四氫吡喃環結構單元之群組的至少一種結構單元之該甲基丙烯酸樹脂中的含量為 0.1 質量% 以下。
3. 如請求項 1 或 2 之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中該甲基丙烯酸樹脂具有 60000 ~ 200000 的重量平均分子量，而且來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為 92 質量% 以上。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其係進一步含有聚碳酸酯樹脂的甲基丙烯酸樹脂組成物，相對於該甲基丙烯酸樹脂 100 質量份之該聚碳酸酯樹脂的含量為 0.1 質量份以上 8 質量份以下。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中該甲基丙烯酸樹脂的來自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的含量為 99 質量% 以上。
6. 如請求項 1 至 5 中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其

- 中該苯氧基樹脂的數量平均分子量為10000～50000。
- 7.如請求項4至6中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中該聚碳酸酯樹脂的重量平均分子量為15000～28000。
 - 8.一種成形體，其係由如請求項1至7中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物而形成。
 - 9.一種薄膜，其係由如請求項1至7中任一項之甲基丙烯酸樹脂組成物而形成。
 - 10.如請求項9之薄膜，其中厚度為10～50 μm 。
 - 11.如請求項9或10之薄膜，其係被單軸延伸或雙軸延伸成以面積比計為1.5～8倍。
 - 12.一種偏光板保護薄膜或相位差薄膜，其包含如請求項9至11中任一項之薄膜。
 - 13.一種偏光板，其係積層有至少1片如請求項12之偏光板保護薄膜或相位差薄膜。

圖式



第1圖



第2圖