

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5408885号
(P5408885)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 33/00 (2006.01)	CO8L 33/00	
CO8L 51/00 (2006.01)	CO8L 51/00	
CO8F 8/32 (2006.01)	CO8F 8/32	
CO8F 265/06 (2006.01)	CO8F 265/06	
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18	CEY
請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-47036 (P2008-47036)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成20年2月28日(2008.2.28)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2009-203348 (P2009-203348A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成21年9月10日(2009.9.10)	(74) 代理人	100080791
審査請求日	平成22年12月20日(2010.12.20)		弁理士 高島 一
		(74) 代理人	100125070
			弁理士 土井 京子
		(74) 代理人	100136629
			弁理士 鎌田 光宜
		(74) 代理人	100121212
			弁理士 田村 弥栄子
		(74) 代理人	100122688
			弁理士 山本 健二
		(74) 代理人	100117743
			弁理士 村田 美由紀
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、フィルムおよび偏光板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下のアクリル系樹脂(A)及びグラフト共重合体(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

(A) グルタルイミド構造、無水グルタル酸構造またはラクトン構造を分子中の単位とし、且つガラス転移温度が120以上であり、屈折率が1.50以上であるアクリル系樹脂99~70重量%、

(B) アクリル酸2-フェノキシエチルを含むアクリル酸エステル50~100重量%、メタクリル酸エステル0~30重量%、芳香族ビニル0~30重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~20重量%(これらの合計は100重量%)とを共重合させて得られるガラス転移温度が0以下であるゴム状重合体に、ビニル基含有化合物をグラフト重合させて得られたグラフト共重合体であって、アクリル系樹脂(A)の屈折率との差が0.03以下であるグラフト共重合体1~30重量%。

【請求項2】

アクリル系樹脂(A)の屈折率が、1.52~1.56であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

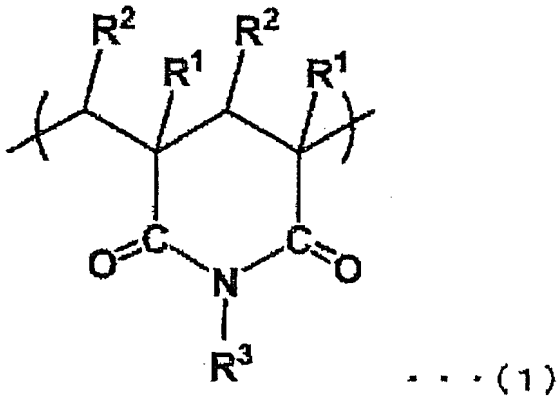
【請求項3】

アクリル系樹脂(A)が、下記一般式(1)で表される単位と、下記一般式(2)で表される単位とを有するグルタルイミドアクリル樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

10

20

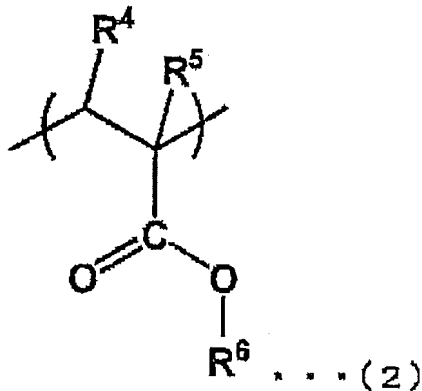
【化 1】



10

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^3 は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、または炭素数 5 ~ 15 の芳香環を含む置換基である。)

【化 2】



20

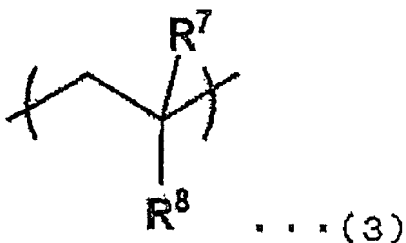
(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、または炭素数 5 ~ 15 の芳香環を含む置換基である。)

30

【請求項 4】

アクリル系樹脂が下記一般式 (3) で表される単位をさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【化 3】



40

(式中、 R^7 は、水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^8 は、炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。)

【請求項 5】

グラフト共重合体 (B) が、ゴム状重合体 50 ~ 85 重量% に、グラフト成分 50 ~ 15 重量% をグラフト共重合したものであり、

該ゴム状重合体が、アクリル酸エステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸エステル 0 ~ 30 重量%、芳香族ビニル 0 ~ 20 重量%、及びこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 20 重量% (これらの合計は 100 重量%) とを共重合したものであり、

該グラフト成分が、アクリル酸エステル 0 ~ 30 重量%、メタクリル酸エステル 30 ~

50

100重量%、芳香族ビニル0~60重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~30重量%（これらの合計は100重量%）からなることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】

グラフト共重合体(B)におけるゴム状重合体の成分が、アクリル酸2-フェノキシエチル50~99.5重量%、アクリル酸n-ブチル0~50重量%、メタクリル酸アリル0.5~2重量%（これらの合計は100重量%）からなり、かつ、グラフト共重合体(B)におけるグラフト成分が、アクリル酸n-ブチル0~20重量%、メタクリル酸メチル30~70重量%、スチレン30~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体0~20重量%（これらの合計は100重量%）からなることを特徴とする、請求項1~5

10

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とする光学用フィルム。

【請求項9】

溶融押出法により得られるフィルムであることを特徴とする請求項8に記載の光学用フィルム。

【請求項10】

延伸されたフィルムであることを特徴とする請求項8または9に記載の光学用フィルム。

20

【請求項11】

面内位相差が10nm以下であり、かつ厚み方向位相差が50nm以下であることを特徴とする請求項8~10のいずれかに記載の光学用フィルム。

【請求項12】

請求項8~11のいずれかに記載の光学用フィルムを用いた偏光子保護フィルム。

【請求項13】

請求項8~10のいずれかに記載の光学用フィルムを用いたことを特徴とする位相差フィルム。

30

【請求項14】

請求項12または13に記載されたフィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物及び該樹脂組成物からなる光学用フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

アクリル系樹脂は、優れた透明性を有するほか、加工性も容易であることから、フィルム、シートや一般成形品として用いられている。

40

【0003】

無水グルタル酸構造や、グルタリイミド構造単位などを有するアクリル樹脂は、透明性、耐熱性に優れるとともに、光弾性係数が小さいことから、光学材料としての適用が検討されている。例えば、特許文献1には、グルタリイミドアクリル樹脂からなる光学フィルムが開示されている。また、特許文献2には、グルタリイミドアクリル樹脂からなる位相差板が開示されている。ところが、グルタリイミドアクリル樹脂は、一般に機械的強度が必ずしも十分ではないという問題があった。

【0004】

グルタリイミドアクリル樹脂に対する機械的強度の改善に関しては種々検討がなされている。特に耐衝撃性改善には、“コア/シェル”型と呼ばれる、ゴム状重合体にビニル系

50

単量体などをグラフト重合させて得られる耐衝撃性改良剤が好適に用いられる。ゴム状重合体としての具体例として、ブタジエン系、アクリル系、ポリオルガノシロキサン系などが挙げられる。しかし、ブタジエン系ゴムを用いると、得られた樹脂の耐候性が著しく損なわれる問題がある。特許文献3には、ポリオルガノシロキサン系ゴムの添加による耐衝撃性の改善が開示されているが、得られた樹脂の透明性が損なわれるという問題があった。

【特許文献1】特開平6 - 256537号公報

【特許文献2】特開平6 - 11615号公報

【特許文献3】特開平1 - 75553号広報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、耐熱性を有し、しかもフィルムとしての機械的強度、とりわけ耐折り曲げ性に優れた樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を用いた光学用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】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討を行った。その結果、高耐熱、高屈折率のアクリル系樹脂に対し、“コア/シェル”型の構造を持つグラフト共重合体において、ゴム状の共重合体からなるコアの組成を調整してガラス転移温度を0以下にし、かつグラフト共重合体の屈折率をアクリル系樹脂の屈折率に近い値に設定することにより、アクリル系樹脂の透明性を維持したまま、アクリル系樹脂フィルムの機械的強度、とりわけ耐折り曲げ性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

20

【0007】

すなわち、本発明によれば、以下の組成物、フィルム及びその方法が提供される。

【0008】

1. 以下の成分(A)、(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

(A) ガラス転移温度が120以上であり、屈折率が1.50以上であるアクリル系樹脂99~70重量%、

(B) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、及びこれらと共重合可能な単量体を共重合させて得られるガラス転移温度が0以下であるゴム状重合体に、ビニル基含有化合物をグラフト重合させて得られたグラフト共重合体であって、前記アクリル系樹脂の屈折率との差が0.03以下であるグラフト共重合体1~30重量%

30

【0009】

2. アクリル系樹脂の屈折率が、1.52~1.56であることを特徴とする上記1に記載の樹脂組成物。

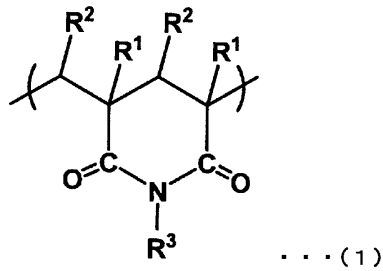
【0010】

3. アクリル系樹脂(A)が、下記一般式(1)で表される単位と、下記一般式(2)で表される単位とを有するグルタリイミドアクリル樹脂であることを特徴とする上記1あるいは2に記載の樹脂組成物。

40

【0011】

【化 1】

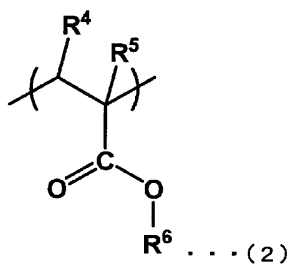


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^3 は、水素、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、または炭素数 5 ~ 15 の芳香環を含む置換基である。)

10

【0012】

【化 2】



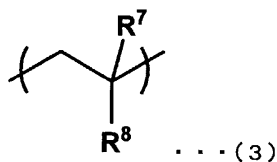
20

(式中、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^6 は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、または炭素数 5 ~ 15 の芳香環を含む置換基である。)

4. アクリル系樹脂が下記一般式(3)で表される単位をさらに含むことを特徴とする上記3に記載の樹脂組成物。

【0013】

【化 3】



30

(式中、 R^7 は、水素又は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 R^8 は、炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。)

5. グラフト共重合体(B)が、ゴム状重合体 50 ~ 80 重量%に、グラフト成分 50 ~ 15%をグラフト共重合したものであり、

該ゴム状重合体が、アクリル酸エステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸エステル 0 ~ 30 重量%、芳香族ビニル 0 ~ 20 重量%、及びこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 20 重量%(これらの合計は 100 重量%)とを共重合したものであり、

40

該グラフト成分が、アクリル酸エステル 0 ~ 30 重量%、メタクリル酸エステル 30 ~ 100 重量%、芳香族ビニル 0 ~ 60 重量%、及びこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 30 重量%(これらの合計は 100 重量%)とをグラフト共重合させて得られることを特徴とする、

上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0014】

6. グラフト共重合体(B)のゴム状重合体の成分であるアクリル酸エステルが、アクリル酸 2-フェノキシエチルを含むことを特徴とする、上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の樹

50

脂組成物

7. グラフト共重合体(B)におけるゴム状重合体の成分が、アクリル酸2-フェノキシエチル50~99.5重量%、アクリル酸n-ブチル0~50重量%、メタクリル酸アリル0.5~2重量%(これらの合計は100重量%)からなり、かつ、グラフト共重合体(B)におけるグラフト成分が、アクリル酸n-ブチル0~20重量%、メタクリル酸メチル30~70重量%、スチレン30~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体0~20重量%(これらの合計は100重量%)からなることを特徴とする、上記1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0015】

8. グラフト共重合体(B)のゴム状重合体の平均粒子径が80~400nmであることを特徴とする、上記1~7のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

【0016】

9. 上記1~8のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

【0017】

10. 上記1~9のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とする光学用フィルム。

【0018】

11. 溶融押出法により得られるフィルムであることを特徴とする上記10に記載の光学用フィルム。

【0019】

20

12. 延伸されたフィルムであることを特徴とする上記10または11に記載の光学用フィルム。

【0020】

13. 面内位相差が10nm以下であり、かつ厚み方向位相差が50nm以下であることを特徴とする上記10~12のいずれかに記載の光学用フィルム。

【0021】

14. 上記10~13のいずれかに記載の光学用フィルムを用いたことを特徴とする偏光子保護フィルム。

【0022】

15. 上記10~12のいずれかに記載の光学用フィルムを用いたことを特徴とする位相差フィルム。

30

【0023】

16. 上記14あるいは15に記載された偏光子保護フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【発明の効果】

【0024】

本発明の樹脂組成物は、透明で耐熱性があり、しかも機械的強度、とりわけフィルムの耐折り曲げ性が改良され、特に光学用フィルムの樹脂組成物として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

40

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】

本発明に用いられるアクリル系樹脂(A)は、ガラス転移温度が120以上であり、かつ屈折率が1.50以上であるアクリル系樹脂である。具体的には、グルタリイミド構造や無水グルタル酸構造、ラクトン構造を分子中の主要単位とするアクリル系樹脂が挙げられる。この中でも屈折率が1.52~1.56であるものが好ましく、さらにグルタリイミド構造を有するアクリル系樹脂(以下グルタリイミドアクリル樹脂とする)が好適に用いられる。

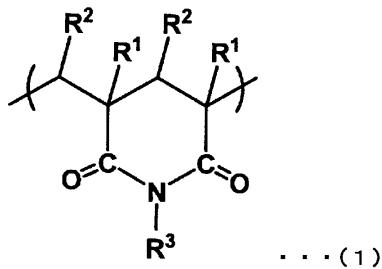
【0027】

50

より具体的には、例えば下記一般式(1)

【0028】

【化4】



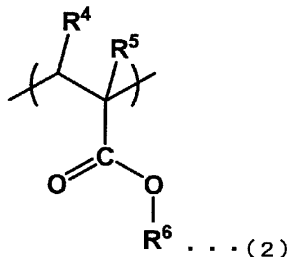
10

(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、水素または炭素数1~8のアルキル基であり、R³は、水素、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、または炭素数5~15の芳香環を含む置換基である。)

で表される単位(以下、「グルタリミド単位」ともいう)と、
下記一般式(2)

【0029】

【化5】



20

(式中、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素または炭素数1~8のアルキル基であり、R⁶は、炭素数1~18のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、または炭素数5~15の芳香環を含む置換基である。)

で表される単位(以下、「(メタ)アクリル酸エステル単位」ともいう)とを含むグルタリミド樹脂を好適に用いることができる。

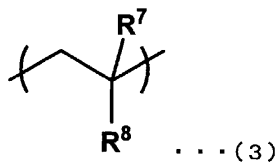
30

【0030】

また、上記グルタリミド樹脂は、必要に応じて、下記一般式(3)

【0031】

【化6】



40

(式中、R⁷は、水素又は炭素数1~8のアルキル基であり、R⁸は、炭素数6~10のアリール基である。)

で表される単位(以下、「芳香族ビニル単位」ともいう)をさらに含んでもよい。

【0032】

上記一般式(1)において、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素またはメチル基であり、R³は水素、メチル基、ブチル基、シクロヘキシル基であることが好ましく、R¹はメチル基であり、R²は水素であり、R³はメチル基であることがより好ましい。

【0033】

上記グルタリミド樹脂は、グルタリミド単位として、単一の種類のみ含んでも

50

よいし、上記一般式(1)における R^1 、 R^2 、および R^3 が異なる複数の種類を含んでいてもよい。

【0034】

なお、グルタリイミド単位は、上記一般式(2)で表される(メタ)アクリル酸エステル単位をイミド化することにより形成することができる。

【0035】

また、無水マレイン酸等の酸無水物、またはこのような酸無水物と炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の、-エチレン性不飽和カルボン酸等をイミド化することによっても、上記グルタリイミド単位を形成させることができる。

10

【0036】

上記一般式(2)において、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して、水素またはメチル基であり、 R^6 は水素またはメチル基であることが好ましく、 R^4 は水素であり、 R^5 はメチル基であり、 R^6 はメチル基であることがより好ましい。

【0037】

上記グルタリイミドアクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸エステル単位として、単一の種類のみを含んでいてもよいし、上記一般式(2)における R^4 、 R^5 および R^6 が異なる複数の種類を含んでいてもよい。

【0038】

上記グルタリイミド樹脂は、上記一般式(3)で表される芳香族ビニル単位として、スチレン、-メチルスチレン等を含むことが好ましく、スチレンを含むことがより好ましい。

20

【0039】

また、上記グルタリイミドアクリル樹脂は、芳香族ビニル単位として、単一の種類のみを含んでいてもよいし、 R^7 および R^8 が異なる複数の樹脂を含んでいてもよい。

【0040】

上記グルタリイミドアクリル樹脂において、一般式(1)で表されるグルタリイミド単位の含有量は、特に限定されるものではなく、例えば、 R^3 の構造等に依存して変化させることが好ましい。

30

【0041】

一般的には、上記グルタリイミド単位の含有量は、グルタリイミドアクリル樹脂の20重量%以上とすることが好ましく、20重量%~95重量%とすることがより好ましく、40重量%~90重量%とすることがさらに好ましく、50重量%~80重量%とすることが特に好ましい。

【0042】

グルタリイミド単位の含有量が上記範囲内であれば、得られるグルタリイミドアクリル樹脂の耐熱性および透明性が低下したり、成形加工性、およびフィルムに加工したときの機械的強度が極端に低下したりすることがない。

【0043】

一方、グルタリイミド単位の含有量が上記範囲より少ないと、得られるグルタリイミド樹脂の耐熱性が不足したり、透明性が損なわれたりする傾向がある。また、上記範囲よりも多いと、不必要に耐熱性および溶融粘度が高くなり、成形加工性が悪くなったり、フィルム加工時の機械的強度が極端に低くなったり、透明性が損なわれたりする傾向がある。

40

【0044】

上記グルタリイミドアクリル樹脂において、一般式(3)で表される芳香族ビニル単位の含有量は、特に限定されるものではないが、グルタリイミドアクリル樹脂の0~50重量%とすることが好ましく、0~20重量%とすることがさらに好ましく、0~15重量%とすることが特に好ましい。芳香族ビニル単位の含有量が上記範囲より多いと、得られるグルタリイミドアクリル樹脂の耐熱性が不足する傾向がある。

50

【0045】

上記グルタリイミドアクリル樹脂には、必要に応じ、グルタリイミド単位、(メタ)アクリル酸エステル単位、および芳香族ビニル単位以外のその他の単位がさらに共重合されていてよい。

【0046】

その他の単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリル酸単位、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド系単位、グルタル無水物単位、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、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系単位の重合体の構成単位を挙げることができる。

10

【0047】

これらのその他の単位は、上記グルタリイミド樹脂中に、直接共重合していてもよいし、グラフト共重合していてもよい。

【0048】

また、これらのその他の単位は、その単位を構成する単量体を、グルタリイミド樹脂及び/又はグルタリイミドアクリル樹脂を得る原料となる樹脂に対し、共重合成分として用いてもよいし、前記のイミド化反応を行う際に、上記その他の単位が副生して存在してもよく、また、グルタリイミドアクリル樹脂に対し、その他の単位を含む単量体等を共重合させるなどして導入してもよい。

【0049】

上記グルタリイミドアクリル樹脂の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であることが好ましい。上記範囲内であれば、成形加工性が低下したり、フィルム加工時の機械的強度が不足したりすることがない。

20

【0050】

一方、重量平均分子量が上記範囲よりも小さいと、フィルムにした場合の機械的強度が不足する傾向がある。また、上記範囲よりも大きいと、溶融押出時の粘度が高く、成形加工性が低下し、成形品の生産性が低下する傾向がある。

【0051】

また、上記グルタリイミドアクリル樹脂のガラス転移温度は120 以上であることが好ましく、130 以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が上記範囲よりも低いと、耐熱性が要求される用途においては適用範囲が制限される。

30

【0052】

上記グルタリイミドアクリル樹脂において、一般式(1)~(3)で表される単位の含有量(換言すれば、割合)は、特に限定されるものではなく、グルタリイミドアクリル樹脂に要求される物性や、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物を成形してなるフィルムに要求される特性等に応じて決定すればよい。

【0053】

例えば、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物を成形してなるフィルムを光学用途に用いる場合、得られるフィルムに要求される光学特性などに応じて決定すればよい。

【0054】

ここで、上記グルタリイミド樹脂の製造方法の一実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0055】

まず、(メタ)アクリル酸エステルを重合させることにより、(メタ)アクリル酸エステル重合体を製造する。なお、上記グルタリイミド樹脂が芳香族ビニル単位を含む場合には、(メタ)アクリル酸エステルと芳香族ビニルとを共重合させ、(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体を製造する。

【0056】

この工程において、上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリ

50

ル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルを用いることが好ましく、メタクリル酸メチルを用いることがより好ましい。

【0057】

これらの(メタ)アクリル酸エステルは、単一種を単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。複数種の(メタ)アクリル酸エステルを用いることにより、最終的に得られるグルタルイミド樹脂に複数種類の(メタ)アクリル酸エステル単位を与えることができる。

【0058】

また、上記グルタルイミド樹脂が芳香族ビニル単位を含む場合、(メタ)アクリル酸エステルと芳香族ビニルとの重合割合を調整することにより、芳香族ビニル単位の割合を調整することができる。

10

【0059】

上記(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体、および(メタ)アクリル酸エステル重合体の構造は、特に限定されるものではなく、イミド化反応が可能なものであればよい。具体的には、リニア- (線状) ポリマー、ブロックポリマー、コアシェルポリマー、分岐ポリマー、ラダーポリマー、および架橋ポリマー等のいずれであってもよい。

【0060】

ブロックポリマーの場合、A-B型、A-B-C型、A-B-A型、およびこれら以外のタイプのブロックポリマーのいずれであってもよい。コアシェルポリマーの場合、ただ一層のコアおよびただ一層のシェルのみからなるものであってもよいし、それぞれが多層からなるものであってもよい。

20

【0061】

次に、上記(メタ)アクリル酸エステル重合体または(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体に、一級アミン(すなわち、イミド化剤)を添加し、イミド化を行う。これにより、上記グルタルイミド樹脂を製造することができる。

【0062】

上記一級アミン、すなわち、イミド化剤は、特に限定されるものではなく、上記一般式(1)で表されるグルタルイミド単位を生成できるものであればよい。具体的には、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、ベンジルアミン、トリイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの脂環式炭化水素基含有アミンを挙げることができる。

30

【0063】

また、尿素、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジプロピル尿素のように、加熱により、上記例示したアミンを発生する尿素系化合物を用いることもできる。

【0064】

上記例示したイミド化剤のうち、コスト、物性の面からメチルアミン、アンモニア、シクロヘキシルアミンを用いることが好ましく、メチルアミンを用いることが特に好ましい。

40

【0065】

なお、このイミド化の工程においては、上記一級アミンに加えて、必要に応じて、閉環促進剤を添加してもよい。

【0066】

このイミド化の工程において、上記一級アミンの添加割合を調整することにより、得られるグルタルイミド樹脂におけるグルタルイミド単位および(メタ)アクリル酸エステル単位の割合を調整することができる。

【0067】

50

また、イミド化の程度を調整することにより、得られるグルタリイミド樹脂の物性や、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物を成形してなる光学用フィルムの光学特性等を調整することができる。

【0068】

上記(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体、または(メタ)アクリル酸エステル重合体をイミド化する方法は、特に限定されなく、従来公知のあらゆる方法を用いることができる。例えば、押出機や、バッチ式反応槽(圧力容器)等を用いる方法により、上記(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体、または(メタ)アクリル酸エステル重合体をイミド化することができる。

【0069】

上記グルタリイミド樹脂を押出機を用いて製造する場合、用いる押出機は特に限定されるものではなく、各種押出機を用いることができる。具体的には、例えば、単軸押出機、二軸押出機または多軸押出機等を用いることができる。

【0070】

中でも、二軸押出機を用いることが好ましい。二軸押出機によれば、原料ポリマー(すなわち、(メタ)アクリル酸エステル-芳香族ビニル共重合体、または(メタ)アクリル酸エステル重合体)に対するイミド化剤(閉環促進剤を用いる場合は、イミド化剤と閉環促進剤)の混合を促進することができる。

【0071】

二軸押出機としては、非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、および噛合い型異方向回転式等を挙げることができる。中でも、噛合い型同方向回転式を用いることが好ましい。噛合い型同方向回転式の二軸押出機は、高速回転可能であるため、原料ポリマーに対するイミド化剤(閉環促進剤を用いる場合は、イミド化剤と閉環促進剤)の混合を、より一層促進することができる。

【0072】

上記例示した押出機は単独で用いてもよいし、複数を直列につないで用いてもよい。

【0073】

また、押出機には、大気圧以下に減圧可能なベント口を装着することが好ましい。このような構成によれば、未反応のイミド化剤、もしくはメタノール等の副生物やモノマー類を除去することができる。

【0074】

また、上記グルタリイミド樹脂の製造には、押出機に代えて、例えば住友重機械(株)製のパイラックのような横型二軸反応装置やスーパーブレンドのような縦型二軸攪拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に用いることができる。

【0075】

上記グルタリイミド樹脂を、バッチ式反応槽(圧力容器)を用いて製造する場合、そのバッチ式反応槽(圧力容器)の構造は特に限定されるものでない。

【0076】

具体的には、原料ポリマーを加熱により溶融させ、攪拌することができ、イミド化剤(閉環促進剤を用いる場合は、イミド化剤と閉環促進剤)を添加することができる構造を有していればよいが、攪拌効率が良好な構造を有するものであることが好ましい。

【0077】

このようなバッチ式反応槽(圧力容器)によれば、反応の進行によりポリマー粘度が上昇し、攪拌が不十分となることを防止することができる。このような構造を有するバッチ式反応槽(圧力容器)としては、例えば、住友重機械(株)製の攪拌槽マックスブレンド等を挙げることができる。

【0078】

上説したような方法によれば、グルタリイミド単位、(メタ)アクリル酸エステル単位、および芳香族ビニル単位の比率が所望に制御されたグルタリイミド樹脂を容易に製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

次に、本発明における (B) 成分であるグラフト共重合体について述べる。

【 0 0 8 0 】

複層構造を持つグラフト共重合体は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、およびこれらと共重合可能な単量体を共重合させることにより得られるガラス転移温度が 0 以下であるゴム状重合体に、ビニル基含有化合物をグラフト重合させて得られたグラフト共重合体であって、そのグラフト共重合体の屈折率と、前記 (A) 成分であるアクリル系樹脂の屈折率との差が 0 . 0 3 以下であることを特徴とする。

【 0 0 8 1 】

(A) 成分の屈折率と (B) 成分の屈折率との差は小さいほうが透明性の観点から好ましく、0 . 0 3 以下、より好ましくは 0 . 0 1 以下である。

【 0 0 8 2 】

また、前記 (B) 成分のゴム状共重合体のガラス転移温度は 0 以下が好ましく、より好ましくは - 2 0 以下である。ガラス転移温度が 0 を上回ると、耐折り曲げ性などの機械的強度が低下し好ましくない。

【 0 0 8 3 】

(B) 成分のグラフト共重合体のゴム状共重合体を形成する単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2 - フェノキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 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、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル、及びスチレン、

メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - フェノキシエチル、メタクリル酸メチル、スチレンなどが好適に用いられる。中でも、高屈折率でかつガラス転移温度を 0 以下にするためには、アクリル酸 n - ブチルとアクリル酸 2 - フェノキシエチルが好適に用いられる。

【 0 0 8 4 】

また、これらの単量体と共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、などが挙げられる。

【 0 0 8 5 】

(B) 成分のグラフト共重合体のゴム状架橋重合体を得る手段として、前記単量体と共重合可能な、分子内に 2 個以上の重合性不飽和結合を有する単量体を用いられる。具体的には、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレートなどが挙げられる。中でもメタクリル酸アリルが好適に用いられる。

【 0 0 8 6 】

(A) 成分のアクリル系樹脂の屈折率が 1 . 5 2 以上と高い場合、樹脂組成物の透明性を確保するために (B) 成分のゴム状共重合体の屈折率を合わせるには、アクリル酸エステル 5 0 ~ 1 0 0 重量 %、メタクリル酸エステル 0 ~ 3 0 重量 %、芳香族ビニル 0 ~ 3 0 %、及びこれらと共重合可能な単量体 0 ~ 2 0 重量 % からなる単量体の混合物を共重合させるとよい。この時、アクリル酸エステルとして、アクリル酸 2 - フェノキシエチル、アクリル酸ベンジルなどを用いると、ゴム状重合体の屈折率を高く維持したまま、ゴム状共重合体のガラス転移温度を効果的に低くすることができる。好ましい具体例としては、アクリル酸 2 - フェノキシエチル 5 0 ~ 9 9 . 5 重量 %、アクリル酸 n - ブチル 0 ~ 5 0 重量 %、およびメタクリル酸アリル 0 . 5 ~ 2 重量 % (これらの合計は 1 0 0 重量 %) と混合し共重合させることが好ましく、さらにはアクリル酸 2 - フェノキシエチル 7 0 ~ 9 9

10

20

30

40

50

、5重量%、アクリル酸n-ブチル0~30重量%、およびメタクリル酸アリル0.5~2重量%(これらの合計は100重量%)と混合し共重合させることが好ましい。

【0087】

次に、(B)成分のグラフト共重合体におけるグラフト成分について述べる。グラフト成分については、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル、及びこれらと共重合可能な単量体を用いることができ、具体的には、ゴム状重合体にて列挙した単量体に加え、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸グリシジルなどが用いられる。

10

【0088】

グラフト成分のより好ましい例としては、アクリル酸エステル0~30重量%、メタクリル酸エステル30~100重量%、芳香族ビニル0~60重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~30重量%であり、より好ましい例としては、アクリル酸n-ブチル0~20重量%、メタクリル酸メチル30~70重量%、スチレン30~60重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~20重量%の単量体混合物などである。

【0089】

(B)成分のグラフト共重合体におけるゴム状重合体の平均粒子径は、80~400nmが好ましく、100~300nmがさらに好ましい。ゴム重合体の平均粒子径が80nmよりも小さいと、強度が発現しない場合があり好ましくなく、また、平均粒子径が400nmよりも大きいと、得られる樹脂組成物の透明性が損なわれることがあるので好ましくない。

20

【0090】

(B)成分のグラフト共重合体におけるゴム状重合体成分の割合は、50~85重量%が好ましく、60~80重量%がより好ましい。ゴム状重合体成分の割合が50重量%未満では、得られる樹脂組成物の機械的強度を容易に得ることができないばかりか、樹脂組成物の溶融時の粘度が上昇するため、成形性が低下したり、得られた成形体の表面の平滑性が失われたりするの好ましくない。また、ゴム状重合体成分の割合が85重量%を上回ると、(A)成分のアクリル系樹脂に対する(B)成分のグラフト共重合体の分散性が損なわれることがあり、得られた成形体の表面の平滑性が得られないことがあり好ましくない。

30

【0091】

グラフト共重合体を得る方法としては、乳化重合等の既知の方法を用いることができる。具体例として、水および乳化剤の存在下で、ゴム状重合体を形成しうる単量体成分を反応させ、その後、グラフト成分を形成しうる単量体成分を追加して重合させる。

【0092】

本発明中の樹脂組成物における(A)成分の割合は、99重量%から70重量%であり、好ましくは97重量%から80重量%である。(A)成分の割合が99重量%を上回ると、(B)成分の添加による耐折り曲げ性の改善効果が十分ではなく、70重量%を下回ると、耐熱性が低下したり、耐折り曲げ性が低下したりすることがあるので好ましくない。

40

【0093】

なお、本発明の樹脂組成物に対し、必要に応じて滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、安定剤やフィラー等の公知の添加剤やその他の樹脂を含有しても良い。

【0094】

本発明の樹脂組成物は、その耐熱性、透明性、耐折り曲げ性等の性質を利用して、フィルムとして用いることができる。具体的には、食品、医薬品等の保護・保存用フィルム、食品用成形シート、農業用の防湿や保温用、コンデンサやモータなどの電気絶縁用として、また、耐電防止、熱線遮断、紫外線遮断などの機能性フィルム、テープ、ラベル、シールなどの工業用・一般装飾用フィルム、ネガフィルムやビデオテープなどの保存媒体用フ

50

ィルム、などが挙げられる。

【0095】

また、本発明の樹脂組成物を使用して、光学用フィルムとして利用可能なフィルムを製造することができる。本発明における光学用フィルムは、上説した樹脂組成物を成形してなるものであればよいが、延伸されたフィルム、すなわち、延伸フィルムであることが好ましい。なお、延伸フィルムの場合、一軸延伸した一軸延伸フィルムであってもよいし、さらに延伸工程を組み合わせて行って得られる二軸延伸フィルムであってもよい。

【0096】

本発明の樹脂組成物からなる成形体を成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である、例えば射出成形、溶融押出フィルム成形、インフレーション成形、ブロー成形、圧縮成形、紡糸成形等が挙げられる。また、本発明の樹脂組成物を溶融可能な溶剤に溶解させた後、成形させる溶液流延法やスピコート法も可能である。その何れをも採用することができるが、溶剤を使用しない溶融押出フィルム成形法が、製造コストや溶剤による地球環境や作業環境等の影響の観点から好ましい。

【0097】

本発明にかかる光学用フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0098】

フィルムの厚みが上記範囲内であれば、光学特性が均一で、ヘーズが良好な光学用フィルムとすることができる。

【0099】

一方、フィルムの厚みが上記範囲を越えると、フィルムの冷却が不均一になり、光学的特性が不均一になる傾向がある。また、フィルムの厚みが上記範囲を下回ると、フィルムの取扱が困難になることがある。

【0100】

本発明にかかる光学用フィルムは、ヘーズが3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下が特に好ましい。

【0101】

本発明にかかる光学フィルムのヘーズが上記範囲内であれば、フィルムの透明性を高いものとすることができる。それゆえ、本発明にかかる光学用フィルムを、透明性が要求される用途に好適に用いることができる。

【0102】

本発明にかかる光学用フィルムは、全光線透過率が85%以上であることが好ましく、88%以上であることがより好ましい。

【0103】

全光線透過率が、上記範囲内であれば、フィルムの透明性を高いものとすることができる。それゆえ、本発明にかかる光学用フィルムを、透明性が要求される用途に好適に用いることができる。

【0104】

また、本発明にかかる光学用フィルムは、偏光子保護フィルムに使用する場合、光学異方性が小さいことが好ましい。特に、フィルムの面内方向（長さ方向、幅方向）の光学異方性だけでなく、厚み方向の光学異方性についても小さいことが好ましい。換言すれば、面内位相差および厚み方向位相差がともに小さいことが好ましい。

【0105】

より具体的には、面内位相差は $10\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $6\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \text{nm}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0106】

また、厚み方向位相差は $50\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $20\ \text{nm}$ 以下であることがより好ましく、 $10\ \text{nm}$ 以下であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

このような光学特性を有する構成とすれば、本発明にかかる光学用フィルムを、液晶表示装置の偏光板に備える偏光子保護フィルムとして用いることができる。

【 0 1 0 8 】

一方、フィルムの面内位相差が10 nmを超えたり、厚み方向位相差が50 nmを超えたりすると、本発明にかかる光学用フィルムを用いた偏光子保護フィルムを、液晶表示装置の偏光板として用いる場合、液晶表示装置においてコントラストが低下するなどの問題が発生する場合がある。

【 0 1 0 9 】

なお、面内位相差 (R e) および厚み方向位相差 (R t h) は、それぞれ、以下の式により算出することができる。つまり、3次元方向について完全光学等方である理想的なフィルムでは、面内位相差 R e 、厚み方向位相差 R t h とともに0となる。

【 0 1 1 0 】

$$R e = (n x - n y) \times d$$

$$R t h = | (n x + n y) / 2 - n z | \times d$$

なお、上記式中において、n x 、n y 、およびn z は、それぞれ、面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率を表す。また、dはフィルムの厚さ、| | は絶対値を表す。

【 0 1 1 1 】

また、本発明にかかる光学用フィルムは、配向複屈折の値が、 $0 \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることが好ましく、 $0 \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。

【 0 1 1 2 】

配向複屈折が上記範囲内であれば、環境の変化に対しても、成形加工時に複屈折が生じることなく、安定した光学的特性を得ることができる。

【 0 1 1 3 】

なお、本明細書において、特にことわりのない限り、「配向複屈折」とは、熱可塑性樹脂のガラス転移温度より5 高い温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折が意図される。配向複屈折 (n) は、前述のn x 、n y を用いて説明すると、 $n = n x - n y = R e / d$ で定義され、位相差計により測定することができる。

【 0 1 1 4 】

本発明にかかる光学用フィルムは、光弾性係数の絶対値が、 $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 以下であることが好ましく、 $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ 以下であることがさらに好ましい。

【 0 1 1 5 】

光弾性係数が上記範囲内であれば、本発明にかかる光学用フィルムを液晶表示装置に用いても、位相差ムラが発生したり、表示画面周辺部のコントラストが低下したり、光漏れが発生したりすることがない。

【 0 1 1 6 】

一方、光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{N}$ より大きいと、本発明にかかる光学用フィルムを液晶表示装置に用いた場合、位相差ムラが発生したり、表示画面周辺部のコントラストが低下したり、光漏れが発生しやすくなったりする傾向がある。この傾向は、高温多湿環境下において、特に顕著となる。

【 0 1 1 7 】

なお、等方性の固体に外力を加えて応力 (F) を発生させると、一時的に光学異方性を呈し、複屈折 (n) を示すようになるが、本明細書において、「光弾性係数」とは、その応力と複屈折との比が意図される。すなわち、光弾性係数 (c) は、以下の式により算出される。

【 0 1 1 8 】

$$c = n / F$$

ただし、本発明において、光弾性係数はセナルモン法により、波長515 nmにて、2

10

20

30

40

50

3、50%RHにおいて測定した値である。

【0119】

本発明にかかる光学用フィルムは、必要に応じて、表面処理が施されていてもよい。具体的には、例えば、本発明にかかる光学用フィルムを、表面にコーティング加工等の表面加工を施したり、表面に別のフィルムをラミネートしたりして用いる場合、本発明にかかる光学用フィルムに表面処理を施すことが好ましい。

【0120】

このような表面処理を施すことにより、本発明にかかる光学用フィルムと、コーティングまたはラミネートされる別のフィルムとの間の相互の密着性を向上させることができる。

10

【0121】

なお、本発明にかかる光学用フィルムに対する表面処理の目的は、作用効果を目的とするものに限定されるものではない。つまり、本発明にかかる光学用フィルムは、その用途に関係なく、表面処理が施されていてもよい。

【0122】

上記表面処理は、特に限定されるものではないが、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線照射およびアルカリ処理等を挙げることができる。中でも、コロナ処理であることが好ましい。

【0123】

また、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物によれば、上記一般式(1)~(3)で表される構造単位の組成比を変更することにより、位相差の大きなフィルムを製造することができる。つまり、本発明にかかる熱可塑性樹脂組成物は、位相差フィルム等の光学補償フィルムの製造に好適に用いることができる。

20

【0124】

本発明にかかる光学用フィルムは、上説したような特性を有するため、そのまま最終製品として各種用途に用いることができる。また、上説したような各種加工を施すことにより、用途の幅を広げることができる。

【0125】

本発明にかかる光学用フィルムの用途は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、カメラやVTR、プロジェクター用の撮影レンズやファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなどの映像分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップレンズなどのレンズ分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用の光記録分野、液晶用導光板、偏光子保護フィルムや位相差フィルムなどの液晶ディスプレイ用フィルム、表面保護フィルムなどの情報機器分野、光ファイバ、光スイッチ、光コネクタなどの光通信分野、自動車ヘッドライトやテールランプレンズ、インナーレンズ、計器カバー、サンルーフなどの車両分野、眼鏡やコンタクトレンズ、内視鏡用レンズ、滅菌処理の必要な医療用品などの医療機器分野、道路透光板、ペアガラス用レンズ、採光窓やカーポート、照明用レンズや照明カバー、建材用サイジングなどの建築・建材分野、電子レンジ調理容器(食器)等に好適に用いることができる。

30

40

【0126】

本発明にかかる光学用フィルムは、上説したように、光学的均質性、透明性等の光学特性に優れている。そのため、これらの光学特性を利用して、光学的等方フィルム、偏光子保護フィルムや透明導電フィルム等液晶表示装置周辺等の公知の光学的用途に特に好適に用いることができる。

【0127】

また、本発明の光学用フィルムは、偏光子に貼り合わせて、偏光板として用いることができる。すなわち、本発明にかかる光学用フィルムは、偏光板の偏光子保護フィルムとして用いることができる。上記偏光子は、特に限定されるものではなく、従来公知の任意の偏光子を用いることができる。具体的には、例えば、延伸されたポリビニルアルコールに

50

ヨウ素を含有させて得た偏光子等を挙げることができる。

【実施例】

【0128】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、各成分の合成例の記載における部は重量部を示す。

【0129】

イミド化率の算出は、IRを用いて下記の通り行った。すなわち、生成物のペレットを塩化メチレンに溶解し、その溶液をSensIR Technologies社製Travel IRを用いて、室温にてIRスペクトルを測定した。得られたIRスペクトルより、 1720 cm^{-1} のエステルカルボニル基に帰属される吸収強度(Abs_{ester})と、 1660 cm^{-1} のイミドカルボニル基に帰属される吸収強度(Abs_{imide})との比からイミド化率($Im\%(IR)$)を求めた。なお、ここで、「イミド化率」とは全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

10

【0130】

各組成物のガラス転移温度は、(株)島津製作所 示差走査熱量計DSC-50型を用い、窒素雰囲気下、昇温速度 20 /min で測定し、中点法により決定した。

【0131】

各組成物の屈折率は、それぞれの組成物をシート状に加工し、(株)アタゴ 精密アッベ屈折計を用いて測定した。

【0132】

フィルムのヘーズならびに全光線透過率は、(株)日本電色工業 NDH-300Aを用い、JIS K7105に記載の方法にて測定した。

20

【0133】

フィルムの延伸は、(株)柴山科学器械製作所 二軸延伸装置 SS-70を用い、 140 にて行った。

【0134】

フィルムの耐折り曲げ性は、(株)東洋精機製作所 MIT耐折疲労試験機を用い、JIS C5016の方法に従って行った。測定条件は、 $R=0.38$ 、荷重 100 g とした。

【0135】

(1) グルタルイミドアクリル樹脂(A-1)の合成

原料の樹脂としてメタクリル酸メチル-スチレン共重合体(スチレン量 $11\text{ mol}\%$)、イミド化剤としてモノメチルアミンを用いて、イミド化樹脂を製造した。

30

【0136】

使用した押出機は口径 15 mm の噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を 230 、スクリュウ回転数は 150 rpm とした。メタクリル酸メチル-スチレン共重合体(以下、「MS樹脂」ともいう)を 2 kg/hr で供給し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルから樹脂に対して 25 重量部のモノメチルアミン(三菱ガス化学株式会社製)を注入した。反応ゾーンの末端にはリバースフライトを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を -0.092 MPa に減圧して除去した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂を、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化することにより、イミド化MS樹脂(1)を得た。

40

【0137】

次いで、口径 15 mm の噛合い型同方向回転式二軸押出機にて、押出機各温調ゾーンの設定温度を 230 、スクリュウ回転数 150 rpm とした。ホッパーから得られたイミド化MS樹脂(1)を 1 kg/hr で供給し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルから樹脂に対して 8 重量部の炭酸ジメチルと 2 重量部のトリエチルアミンの混合液を注入し樹脂中のカルボキシル基の低減を行った。反応ゾーンの末端にはリバースフライトを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰の炭酸ジメ

50

チルをベント口の圧力を - 0 . 0 9 2 M P a に減圧して除去した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂を、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化し、酸価を低減したイミド化 M S 樹脂 (2) を得た。

【 0 1 3 8 】

さらに、イミド化 M S 樹脂 (2) を、口径 1 5 m m の噛合い型同方向回転式二軸押出機に、押出機各温調ゾーンの設定温度を 2 3 0 、スクリー回転数 1 5 0 r p m、供給量 1 k g / h r の条件で投入した。ベント口の圧力を - 0 . 0 9 5 M P a に減圧して再び未反応の副原料などの揮発分を除去した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた脱揮したイミド樹脂を、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化することにより、グルタリイミドアクリル樹脂 A - 1 を得た。

10

【 0 1 3 9 】

なお、得られたグルタリイミドアクリル樹脂 A - 1 は、上説の実施形態に記載した一般式 (1) で表されるグルタミルイミド単位と、一般式 (2) で表される (メタ) アクリル酸エステル単位と、一般式 (3) で表される芳香族ビニル単位とが共重合したグルタリイミドアクリル樹脂に相当する。

【 0 1 4 0 】

グルタリイミドアクリル樹脂 A - 1 について、上記の方法に従って、イミド化率、ガラス転移温度、屈折率を測定した。その結果、イミド化率は 7 0 モル %、ガラス転移温度は 1 4 0 、屈折率は 1 . 5 3 であった。

【 0 1 4 1 】

(2) グラフト共重合体 (B - 1) の合成
反応容器にイオン交換水 1 8 2 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 0 4 5 部を入れ、窒素気流中で攪拌しながら 5 0 に昇温した。続いて、アクリル酸 2 - フェノキシエチル 4 9 部、アクリル酸ブチル 2 1 部、メタクリル酸アリル 1 . 0 5 部、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 0 2 5 部からなる混合液のうち、その 2 0 % を一括して入れ、そのまま 1 0 分攪拌した。その後、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0 . 3 2 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0 . 0 0 6 部、硫酸第一鉄 7 水塩 0 . 0 0 2 部を入れ、そのまま 3 0 分攪拌した。続いてラウリル硫酸ナトリウム 0 . 1 5 部を加えて 1 0 分間攪拌し、その後、前記混合液の残り 8 0 % を 3 時間に渡って連続追加した。追加終了後、同温度で 3 0 分保持し、重合を完結させた。得られた架橋重合体ラテックス中の平均粒子径は 2 1 2 n m であり、重合転化率は 9 8 % であった。

20

30

【 0 1 4 2 】

上記により得られた架橋重合体ラテックスを窒素気流中で攪拌しながら 5 0 に保ち、ラウリル硫酸ナトリウム 0 . 1 5 部を加えて 1 0 分間攪拌した後、アクリル酸ブチル 3 部、メタクリル酸メチル 1 3 . 4 部、スチレン 1 3 . 7 部、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 1 5 部の混合液を 7 5 分間に渡り連続追加した。追加終了後、同温度で 7 5 分攪拌し、重合を完結させ、グラフト共重合体ラテックスを得た。このグラフト共重合体ラテックスは公知の方法で塩析凝固、熱処理、乾燥を行い、白色粉末状のグラフト共重合体 B - 1 を得た。得られたグラフト共重合体のガラス転移温度は - 3 2 、屈折率は 1 . 5 3 であった。

40

【 0 1 4 3 】

(3) グラフト共重合体 (B - 2、B - 3、B - 4) の合成
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの量をそれぞれ 0 . 2 0 0 部、0 . 0 1 0 部、0 . 0 0 5 部としたほかは、グラフト共重合体 B - 1 の合成方法と同様の方法で合成を行い、グラフト共重合体 B - 2、B - 3、B - 4 をそれぞれ得た。重合時の架橋重合体ラテックス中の平均粒子径はそれぞれ、1 4 6 n m、2 7 2 n m、3 0 5 n m であった。また、得られたグラフト共重合体のガラス転移温度はいずれも - 3 2 、屈折率は 1 . 5 3 であった。

【 0 1 4 4 】

(4) グラフト共重合体 (B - 5) の合成

50

グラフト共重合体 B - 1 の合成方法と同様の方法で、架橋重合体ラテックス中に連続追加する混合液の組成を、第 1 段目として、メタクリル酸メチル 6 . 9 部、スチレン 6 . 6 部、アクリロニトリル 3 . 6 部、t - ブチルヒドロパーオキシド 0 . 0 7 5 部の混合物、第 2 段目として、メタクリル酸メチル 6 . 9 部、スチレン 6 部とし、第 1、2 段目の追加時間をそれぞれ 4 2 分、3 3 分の合計 7 5 分としたほかは、グラフト共重合体 B - 1 と同じ方法にて、白色粉末状グラフト共重合体 B - 2 を得た。得られたグラフト共重合体のガラス転移温度は - 3 2 、屈折率は 1 . 5 3 であった。

【 0 1 4 5 】

(5) グラフト共重合体 (B - 6) の合成

グラフト共重合体 B - 1 の合成方法と同様の方法で、アクリル酸 2 - フェノキシエチル 4 9 部、アクリル酸ブチル 2 1 部の代わりに、アクリル酸 n - ブチル 7 0 部としたほかは、同一の操作を行い、グラフト共重合体 B - 3 を得た。得られたグラフト共重合体のガラス転移温度は - 5 4 、屈折率は 1 . 4 6 であった。

【 0 1 4 6 】

(6) グラフト共重合体 (B - 7) の合成

グラフト共重合体 B - 1 の合成方法と同様の方法で、アクリル酸 2 - フェノキシエチル 4 9 部、アクリル酸ブチル 2 1 部の代わりに、スチレン 5 1 部、アクリル酸 n - ブチル 4 9 部としたほかは、同一の操作を行い、グラフト共重合体 B - 4 を得た。得られたグラフト共重合体のガラス転移温度は 1 7 、屈折率は 1 . 5 3 であった。

【 0 1 4 7 】

(7) 実施例及び比較例

口径 3 0 m m の噛合い型同方向回転式二軸押出機を用い、押出機の温度調整ゾーンの設定温度を 2 4 0 、スクリュウ回転数 2 5 0 r p m とし、グルタルイミドアクリル樹脂 (A - 1) およびグラフト共重合体の混合物を、1 0 k g / h r の割合で供給した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂を水槽で冷却し、ペレット化でペレット化した。

【 0 1 4 8 】

得られたペレットを、出口に T ダイを接続した溶融押出機を用い、押出機の温度調整ゾーンの設定温度を 2 8 0 、スクリュウ回転数 1 0 0 r p m 、樹脂ペレットの供給量を 1 0 k g / h r の割合で供給し、溶融押出することにより厚み約 1 3 0 μ m のフィルムを得た。

【 0 1 4 9 】

上記のフィルムを 1 4 5 にて二軸延伸を実施し、延伸フィルムを得た。

【 0 1 5 0 】

各実施例および比較例における各成分の配合比と、得られたフィルムのヘーズおよび全光線透過率、ならびに延伸フィルムの耐折り曲げ性を表 1 に示す。

【 0 1 5 1 】

【表 1】

表1

	グラフト共重合体(B)		(A) 100重量部に対する(B)の配合量 (重量部)	溶融押出フィルム			二軸延伸フィルム	
	番号	屈折率		厚み (μm)	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	厚み (μm)	MIT強度
実施例1	B-1	1.53	5	131	92	0.9	41	837
実施例2	B-1	1.53	10	128	92	2.6	38	822
実施例3	B-2	1.53	10	138	92	3.0	39	735
実施例4	B-3	1.53	10	140	92	2.0	39	831
実施例5	B-4	1.53	10	128	92	1.8	39	890
実施例6	B-5	1.53	5	130	92	0.5	40	929
実施例7	B-5	1.53	10	120	92	0.6	39	1345
実施例8	B-5	1.53	15	130	92	0.7	40	1521
比較例1	B-6	1.46	10	122	89	22.3	40	901
比較例2	B-7	1.53	10	130	92	2.0	40	660
比較例3	-	-	-	131	92	0.3	40	684

10

20

30

40

50

このように、ガラス転移温度が120以上のアクリル系樹脂に対し、アクリル樹脂に近い屈折率を持ち、かつガラス転移温度が低いグラフト共重合成分を添加することにより、透明でかつ耐折り曲げ性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30

(74)代理人 100163658

弁理士 小池 順造

(74)代理人 100174296

弁理士 當麻 博文

(72)発明者 中西 直明

大阪府摂津市烏飼西5 - 1 - 1

(72)発明者 小澤 伸二

大阪府摂津市烏飼西5 - 1 - 1

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2007 - 177230 (JP, A)

特開2006 - 284882 (JP, A)

国際公開第2005 / 054311 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 6 5 / 1 0

C 0 8 J 5 / 1 8

G 0 2 B 5 / 3 0