(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111607181 B
(45)授权公告日 2023.05.05

(21)申请号 202010284166.6

(22)申请日 2014.12.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111607181 A

(43)申请公布日 2020.09.01

(30)优先权数据
2013-268041 2013.12.25 JP

(62)分案原申请数据
201480069722.0 2014.12.19

(73)专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府

(72)发明人 北山史延

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 沈雪

(51)Int.Cl.
C08L 33/12(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)
C08F 265/06(2006.01)
C08F 220/14(2006.01)
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 8/32(2006.01)
C08F 20/14(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1426439 A,2003.06.25
CN 1902240 A,2007.01.24
JP S5966411 A,1984.04.14
US 2007290168 A1,2007.12.20
US 4373065 A,1983.02.08
JP 3696649 B2,2005.09.21
CN 1257209 C,2006.05.24
JP 2010096919 A,2010.04.30
JP 2009203348 A,2009.09.10
JP 2007191706 A,2007.08.02
JP 2009204860 A,2009.09.10
JP 2009293021 A,2009.12.17
TW 201107396 A,2011.03.01
CN 101040195 A,2007.09.19
JP 2008276207 A,2008.11.13
JP 特开2008-50550 A,2008.03.06 (续)

审查员 黄玥

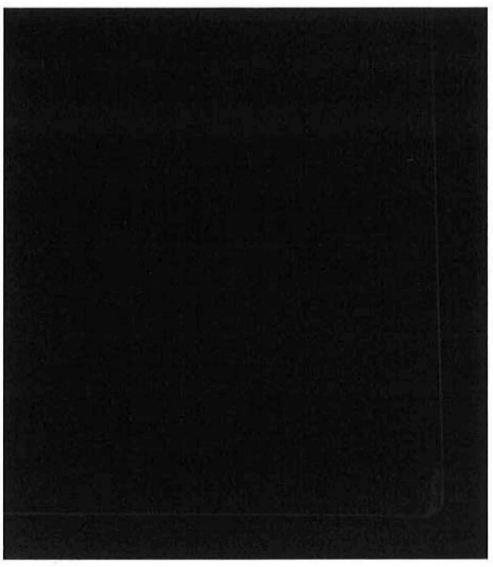
权利要求书3页 说明书43页 附图3页

(54)发明名称

光学用树脂组合物及成形体

(57)摘要

本发明的目的在于提供即使在注塑成形体等具有厚度的成形体中取向双折射和光弹性双折射这两者也均非常小,透明性优异,以Izod强度为代表的耐冲击性等机械特性、耐热性也优异的光学用树脂组合物,及其成形体、特别是注塑成形体。本发明的光学用树脂组合物含有热塑性树脂以及含交联结构聚合物,所述含交联结构聚合物的光弹性常数与所述热塑性树脂的光弹性常数为不同符号,并且,该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6%以下。



CN 111607181 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

CN 103380175 A,2013.10.30

郭宁 等.外力作用下熊猫型保偏光纤应力双折射分析.《光学与光电技术》.2008,第6卷(第5期),

Hiroto Ito et al.Zero-birefringence pressure-sensitive adhesives.《AIP Advances》.2012,

1.一种光学用树脂组合物,其含有:

丙烯酸类热塑性树脂、以及

多嵌段聚合物,

所述多嵌段聚合物是在含交联聚合物粒子的存在下使包含选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体、及能够与该单体共聚的其它单官能单体的单体混合物聚合而得到的多嵌段聚合物,

所述多嵌段聚合物满足以下的要件(c)或(d),

并且,该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6%以下,

(c)所述单体混合物中的选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体的量在选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及能够与该单体共聚的其它单官能性单体的总量100%中为44.9～99重量%,

(d)所述单体混合物中的选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体的量在选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及能够与该单体共聚的其它单官能性单体的总量100%中为38.2～99重量%,并且,所述含交联聚合物粒子具有使包含选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及多官能性单体的单体混合物聚合而形成的交联聚合物,

所述丙烯酸类热塑性树脂包含选自下组中的至少1种:马来酰亚胺丙烯酸类树脂、戊二酰亚胺丙烯酸类树脂、含内酯环的丙烯酸类聚合物、含有环状酸酐重复单元的丙烯酸类聚合物、以及含有羟基和/或羧基的丙烯酸类聚合物,

在光学用树脂组合物100重量份中,所述多嵌段聚合物所含有的含交联聚合物粒子的含量为1～60重量份,

所述丙烯酸类热塑性树脂的光弹性常数与所述多嵌段聚合物的光弹性常数为不同符号。

2.一种光学用树脂组合物,其含有:

丙烯酸类热塑性树脂、以及

多层结构聚合物,

所述多层结构聚合物是具有交联聚合物层、以及使包含选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体、及能够与该单体共聚的其它单官能单体的单体混合物聚合而得到的层的多层结构聚合物,

所述多层结构聚合物满足以下的要件(e)或(f),

并且,该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6%以下,

(e)所述单体混合物中的选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体的量在选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及能够与该单体共聚的其它单官能性单体的总量100重量%中为44.9～99重量%,

(f)所述单体混合物中的选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体的量在选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊

基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及能够与该单体共聚的其它单官能性单体的总量100％重量中为38.2～99重量％，并且，所述交联聚合物层是使包含选自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的至少1种单体及多官能性单体的单体混合物聚合而形成的交联聚合物层，

所述丙烯酸类热塑性树脂包含选自下组中的至少1种：马来酰亚胺丙烯酸类树脂、戊二酰亚胺丙烯酸类树脂、含内酯环的丙烯酸类聚合物、含有环状酸酐重复单元的丙烯酸类聚合物、以及含有羟基和/或羧基的丙烯酸类聚合物，

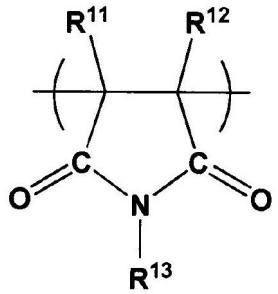
在光学用树脂组合物100重量份中，所述多层结构聚合物所含有的交联聚合物层的含量为1～60重量份，

所述丙烯酸类热塑性树脂的光弹性常数与所述多层结构聚合物的光弹性常数为不同符号。

3.根据权利要求1所述的光学用树脂组合物，其中，所述丙烯酸类热塑性树脂的取向双折射与所述多嵌段聚合物的取向双折射为不同符号。

4.根据权利要求2所述的光学用树脂组合物，其中，所述丙烯酸类热塑性树脂的取向双折射与所述多层结构聚合物的取向双折射为不同符号。

5.根据权利要求1或2所述的光学用树脂组合物，其中，所述丙烯酸类热塑性树脂包含具有下述通式(5)所示的马来酰亚胺单元和(甲基)丙烯酸酯单元的马来酰亚胺丙烯酸类树脂，



(5)

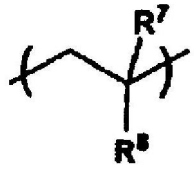
式(5)中，

R^{11}及R^{12}各自独立地为氢原子、碳原子数1～12的烷基、或碳原子数6～14的芳基，

R^{13}为氢原子、碳原子数7～14的芳烷基、碳原子数6～14的芳基、碳原子数3～12的环烷基、碳原子数1～18的烷基、或者具有选自下述A组中的至少一种取代基的碳原子数6～14的芳基或碳原子数1～12的烷基，

A组：卤原子、羟基、硝基、碳原子数1～12的烷氧基、碳原子数1～12的烷基、及碳原子数7～14的芳烷基。

6.根据权利要求5所述的光学用树脂组合物，其中，所述马来酰亚胺丙烯酸类树脂还具有下述通式(3)所示的单元，



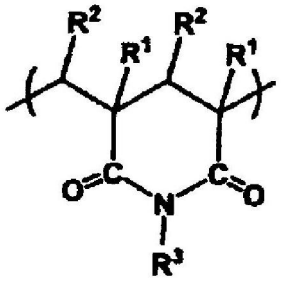
...(3)

式(3)中，

R^7为氢或碳原子数1～8的烷基，

R^8为碳原子数6～10的芳基。

7.根据权利要求1或2所述的光学用树脂组合物，其中，所述丙烯酸类热塑性树脂包含具有下述式(1)所示的单元和下述式(2)所示的单元的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂，

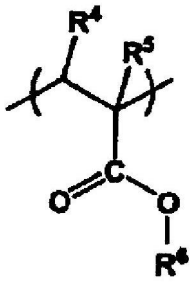


...(1)

式(1)中，

R^1及R^2各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基，

R^3为氢、碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳香环的碳原子数5～15的取代基，



...(2)

式(2)中，

R^4及R^5各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基，

R^6为碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳香环的碳原子数5～15的取代基。

8.一种成形体，其由权利要求1～7中任一项所述的光学用树脂组合物形成。

9.一种注塑成形体，其由权利要求1～7中任一项所述的光学用树脂组合物形成。

光学用树脂组合物及成形体

[0001] 本申请是申请日为2014年12月19日、优先权日为2013年12月25日、申请号为201480069722.0(国际申请号PCT/JP2014/083787)、发明名称为“光学用树脂组合物及成形体”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及光学用树脂组合物及成形体。

背景技术

[0003] 作为构成各种光学相关设备中使用的膜状、板状、透镜状等的光学构件(例如,液晶显示装置中使用的膜、基板、棱镜片、扩散板等;光盘装置的信号读取用透镜体系中的透镜、投影屏用菲涅耳透镜、双凸透镜等)的材料,常用的是透光性的树脂,这样的树脂通常被称为“光学树脂”或“光学聚合物”。

[0004] 在利用光学树脂来构成光学构件的情况下,必须要考虑的重要光学特性之一有双折射性。即,光学树脂具有大的双折射性在大多情况下是不理想的。特别是在上述例示的用途(液晶显示装置、光盘装置、投影屏等)中,如果在光路中存在具有双折射性的膜、片、透镜等,则会对图像质量、信号读取性能造成不良影响,因此,期待使用由尽可能将双折射性抑制于低水平的光学树脂制成的光学构件。另外,在照相机用透镜、眼镜透镜等中,当然也希望双折射性小者。

[0005] 另一方面,正如在本技术领域众所周知的那样,光学聚合物所显示的双折射包括主要原因在于聚合物主链的取向的“取向双折射”和由应力引起的“光弹性双折射”。取向双折射及光弹性双折射的符号取决于聚合物的化学结构,是各个聚合物固有的性质。

[0006] 即,取向双折射通常是因链状的聚合物的主链(聚合物链)发生取向而表现出的双折射,该主链的取向是在例如制造聚合物膜时的挤出成形或拉伸的工艺、或者在制造各种形状的光学构件时常被采用的注塑成形的工艺等伴随材料流动的工艺中产生的,其被固定而残留在光学构件中。其中,将在与聚合物链的取向方向平行的方向上折射率变大的情况表述为“取向双折射为正”,将在与聚合物链的取向方向垂直的方向上折射率变大的情况表述为“取向双折射为负”。

[0007] 另一方面,光弹性双折射是伴随聚合物的弹性变形(应变)而引发的双折射。在使用了聚合物的光学构件中,例如,由于从该聚合物的玻璃化转变温度附近冷却至其以下的温度时产生的体积收缩,会在材料中产生并残留弹性变形(应变),而这将成为光弹性双折射的原因。另外,材料也会由于例如光学构件在固定于在通常温度(玻璃化转变温度以下)使用的设备的状态下受到的外力而发生弹性变形,这也会引起光弹性双折射。光弹性常数如下式所示地被定义为在因应力差Δσ而产生双折射差Δn时的Δσ的系数γ。

[0008] $\Delta n = \gamma \Delta \sigma$

[0009] 其中,将在与施加拉伸应力的方向平行的方向上折射率变大的情况表述为“光弹性双折射为正”、将在与施加拉伸应力的方向正交的方向上折射率变大的情况表述为“光弹

性双折射为负”。

[0010] 已探讨了各种抑制上述双折射的方法。

[0011] 例如，专利文献1中公开了一种通过将取向双折射的符号彼此相反且完全相容的2种高分子树脂共混而得到的非双折射性的光学树脂材料。然而，很难使该专利中记载的2种高分子树脂均匀混合而得到整体上均匀地显示低取向双折射的实用性高分子树脂，凝聚的高分子树脂可能会成为异物缺陷的原因。另外，这些共混的高分子树脂由于固有的折射率不同，会因折射率的不均匀性而引发光散射，无法获得透明性优异的光学材料。另外，尽管没有关于光弹性双折射的记载，但根据实施例的聚合物组成可以预想，其光弹性双折射会变得相当大。进而，会存在机械强度、特别是耐冲击性未必充分、引发裂纹等问题等实用上的问题。特别是，对于在用于注塑成形体等具有厚度的成形体时的透明性、色调也没有记载，可以设想透明性、色调差等问题。

[0012] 专利文献2中公开了一种通过向由透明的高分子树脂形成的基质中添加倾向于消除上述高分子树脂材料所具有的取向双折射性的显示取向双折射性的低分子物质而得到非双折射性的光学树脂材料的方法。该低分子物质的分子量为5000以下，尽管所得成形体的透明性是良好的，但并没有关于改善光弹性双折射、耐冲击性等机械强度的记载。另外，还存在导致耐热性降低的情况。特别是，对于在用于注塑成形体等具有厚度的成形体时的透明性、色调也没有记载，可以设想透明性、色调差等问题。

[0013] 专利文献3中公开了一种通过向透明的高分子树脂中配合微细的无机物质而获得低取向双折射的光学树脂材料的方法，所述微细的无机物质伴随上述高分子树脂由外力引起的取向、沿着与该键合链的取向方向相同的方向取向，并且具有双折射性。利用该方法也能够抑制取向双折射，但没有关于改善光弹性双折射、耐冲击性等机械强度的记载。特别是，对于在用于注塑成形体等具有厚度的成形体时的透明性、色调也没有记载，可以设想透明性、色调差等问题。

[0014] 专利文献4针对具有包含二元体系以上的共聚体系的三成分以上的复合成分体系的光学材料，公开了一种通过对这些复合成分体系的成分的组合及成分比(组成比)加以选择、以使该光学材料的取向双折射性和光弹性双折射性这两者同时相抵消，来获得取向双折射和光弹性双折射小的非双折射性光学树脂材料的方法。利用该方法，可同时使以往无法实现的取向双折射、光弹性双折射这两者同时达到极小。但是，由于为了能够使取向双折射、光弹性双折射同时相抵消，组成将在一定程度上受到限定，因此，存在导致玻璃化转变温度低至不足100℃、并且耐冲击性等机械强度也降低等的问题。另外，在假定为薄壁成形、复杂形状等精密的注塑成形等的情况下，还可以设想的是，在高温、高剪切等苛刻的成形条件下会存在聚合物发生分解等的问题。特别是，由于热稳定性低，因此可以设想的是，在注塑成形时也存在发生聚合物的分解而引起发泡等外观不良的发生、透明性、色调、耐冲击性等机械强度降低等问题。

[0015] 专利文献5中提出了一种通过将玻璃化转变温度为120℃以上的丙烯酸类树脂、和使乙烯基聚合性单体与丙烯酸类橡胶状聚合物进行接枝聚合而得到的接枝共聚物(“核/壳”型的耐冲击性改良剂、以下也记作核壳聚合物)组合，从而获得具有高耐热性，同时作为聚合物膜的机械强度、尤其是耐折曲性优异的树脂组合物以及光学膜的方法。但是，其实施例中并没有取向双折射、光弹性双折射的数据，双折射的改良效果不明。特别是关于光弹性

双折射的改善，在说明书中并无记载。另外，虽记载了为了改善机械强度而添加接枝共聚物，但在对接枝共聚物的说明中完全没有关于对双折射的影响的记载，另外，在实施例中也没有关于取向双折射、光弹性双折射的记载，因此可以明确的是，其中并不存在使接枝共聚物还具有用以调整双折射的功能的技术思想。另外，对于在用于注塑成形体等具有厚度的成形体时的透明性、色调、耐冲击性等机械强度也没有记载，可以设想透明性、色调、耐冲击性低等问题。

[0016] 专利文献6中公开了一种光学膜，其是将包含丙烯酸类树脂(A)及丙烯酸类橡胶(B)的树脂组合物成形而成的光学膜，其中，所述丙烯酸类树脂(A)是含有源自甲基丙烯酸酯单体的重复单元、源自乙烯基芳香族单体的重复单元、源自具有芳香族基团的甲基丙烯酸酯单体的重复单元、环状酸酐重复单元的耐热丙烯酸类树脂(A-1)。在该文献中，记载的是具有高耐热性及优异的修整性、并且在拉伸时也具有优异的光学特性的光学膜。需要说明的是，虽然其中存在关于改善修整性的记载，但关于膜折曲时的耐裂纹性、有关注塑成形体等具有厚度的成形体的耐冲击性等薄壁膜的修整性以外的机械强度，并没有记载，仅通过该文献是无法明确其机械强度是否达到实用上无问题的水平的。另外，在实施例中，100％拉伸时(2倍拉伸时)的双折射(取向双折射)仍然较高，没有取向双折射和光弹性系数(光弹性双折射)两者均小的实施例，双折射的改善并不充分。进一步，根据实施例的记载，该文献的丙烯酸类橡胶(B)是所谓的接枝共聚物(核壳聚合物)，是出于在保持雾度等透明性的同时改善机械强度的目的而添加的，但其中完全没有考虑到有关对双折射的影响。例如，将实施例和比较例加以比较的情况下，通过添加丙烯酸类橡胶(B)，相对于仅有丙烯酸树脂(A)的比较例而言，取向双折射反而变大，另外，光弹性系数(光弹性双折射)与仅有丙烯酸树脂(A)的比较例为同等水平。另外，耐热丙烯酸类树脂的光弹性常数为负，并且，丙烯酸类橡胶(B)的光弹性常数也可以根据其组成而推定为负，由此可以明确的是，尽管丙烯酸类橡胶(B)会导致取向双折射、光弹性双折射变差，在该文献中也并没有记载要进行调整的技术思想。另外，对于在用于注塑成形体等具有厚度的成形体时的透明性、色调也没有记载，可以设想透明性、色调差等问题。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:美国专利第4373065号说明书

[0020] 专利文献2:日本专利第3696649号公报

[0021] 专利文献3:日本专利第3648201号公报

[0022] 专利文献4:日本专利第4624845号公报

[0023] 专利文献5:日本特开2009-203348号公报

[0024] 专利文献6:日本专利第5142938号公报

发明内容

[0025] 发明要解决的问题

[0026] 本发明的目的在于提供即使在注塑成形体等具有厚度的成形体中取向双折射和光弹性双折射这两者也均非常小，透明性优异，以Izod强度为代表的耐冲击性等机械特性、耐热性也优异的光学用树脂组合物，及其成形体、特别是注塑成形体。

[0027] 解决问题的方法

[0028] 本发明发现，通过在热塑性树脂中配合具有特定的结构及组成的含交联结构聚合物，可以解决上述课题，进而完成了本发明。

[0029] 即，本发明涉及以下技术方案：

[0030] [1]一种光学用树脂组合物，其含有热塑性树脂以及含交联结构聚合物，

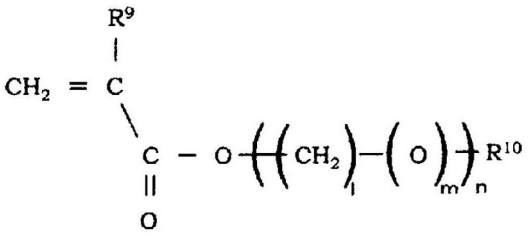
[0031] 上述含交联结构聚合物的光弹性常数与上述热塑性树脂的光弹性常数为不同符号，并且，该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6％以下。

[0032] [2]上述[1]所述的光学用树脂组合物，其中，上述含交联结构聚合物具有由硬质聚合物构成的部分。

[0033] [3]上述[1]～[2]中任一项所述的光学用树脂组合物，其中，上述含交联结构共聚物中作为交联结构而具有交联聚合物，该交联聚合物的结构单元中包含具有脂环式结构、杂环式结构或芳香族基团的乙烯基类单体。

[0034] [4]上述[1]～[3]中任一项所述的光学用树脂组合物，其中，上述含交联结构共聚物作为交联结构而具有结构单元中包含通式(4)所示的单体的交联聚合物。

[0035] [化学式1]

[0036] 

···(4)

[0037] (式中，R^9表示氢原子、或者取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或者取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团，其具有碳环式结构或杂环式结构。l表示1～4的整数。m表示0～1的整数。n表示0～10的整数。)

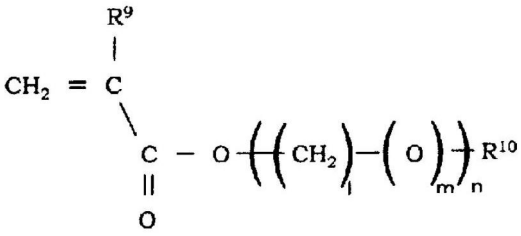
[0038] [5]上述[1]～[4]中任一项所述的光学用树脂组合物，其中，上述含交联结构共聚物具有硬质聚合物，该硬质聚合物的结构单元中包含具有脂环式结构、杂环式结构或芳香族基团的乙烯基类单体。

[0039] [6]上述[1]～[5]中任一项所述的光学用树脂组合物，其中，上述含交联结构共聚物具有结构单元中包含上述通式(4)所示的单体的硬质聚合物。

[0040] [7]上述[1]～[6]中任一项所述的光学用树脂组合物，其中，热塑性树脂的取向双折射与含交联结构聚合物的取向双折射为不同符号。

[0041] [8]一种光学用树脂组合物，其含有热塑性树脂以及多嵌段聚合物，上述多嵌段聚合物是在含交联聚合物粒子的存在下使包含下述通式(4)所示的单体及能够与该单体共聚的其它单官能单体的单体混合物聚合而得到的多嵌段聚合物，并且，该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6％以下。

[0042] [化学式2]

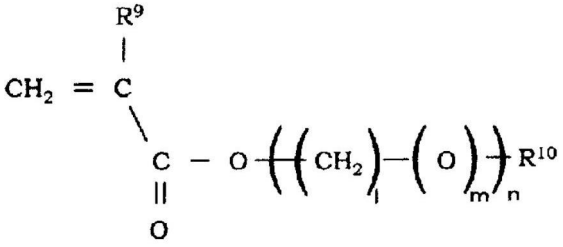
[0043] 

···(4)

[0044] (式中,R^9表示氢原子、或者取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或者取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团,其具有碳环式结构或杂环式结构。l表示1～4的整数。m表示0～1的整数。n表示0～10的整数。)

[0045] [9]上述[8]所述的光学用树脂组合物,其中,上述含交联聚合物粒子具有使包含下述通式(4)所示的单体及多官能单体的单体混合物聚合而形成的交联聚合物。

[0046] [化学式3]

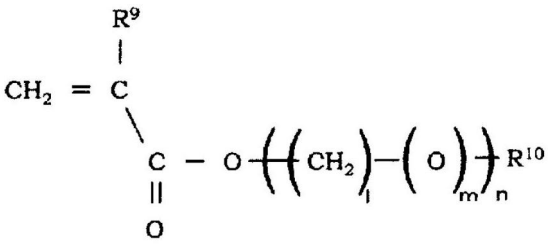
[0047] 

···(4)

[0048] (式中,R^9表示氢原子、或者取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或者取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团,其具有碳环式结构或杂环式结构。l表示1～4的整数。m表示0～1的整数。n表示0～10的整数。)

[0049] [10]一种光学用树脂组合物,其含有热塑性树脂以及多层结构聚合物,上述多层结构聚合物是具有交联聚合物层、以及使包含下述通式(4)所示的单体及能够与该单体共聚的其它单官能单体的单体混合物聚合而得到的层的多层结构聚合物,并且,该树脂组合物的厚度2mm的成形体的雾度为6%以下。

[0050] [化学式4]

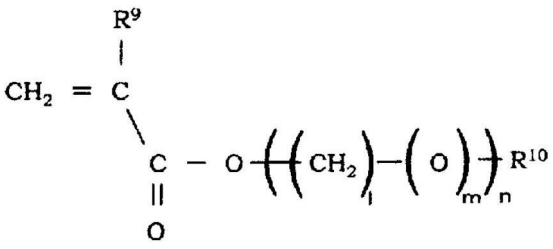
[0051] 

···(4)

[0052] (式中,R^9表示氢原子、或者取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或者取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团,其具有碳环式结构或杂环式结构。l表示1～4的整数。m表示0～1的整数。n表示0～10的整数。)

[0053] [11]上述[10]所述的光学用树脂组合物,其中,上述交联聚合物层是使包含下述通式(4)所示的单体及多官能单体的单体混合物聚合而形成的交联聚合物层。

[0054] [化学式5]

[0055] 

···(4)

[0056] (式中,R^9表示氢原子、或者取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或者取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团,其具有碳环式结构或杂环式结构。l表示1～4的整数。m表示0～1的整数。n表示0～10的整数。)

[0057] [12]上述[4]及[8]～[11]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述通式(4)所示的单体为选自下组中的至少1种:(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、及(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0058] [13]上述[8]～[12]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂的光弹性常数与上述多嵌段聚合物或上述多层结构聚合物的光弹性常数为不同符号。

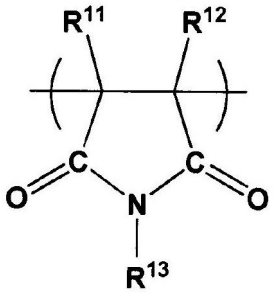
[0059] [14]上述[8]～[13]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂的取向双折射与上述多嵌段聚合物或上述多层结构聚合物的取向双折射为不同符号。

[0060] [15]上述[1]～[14]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂为丙烯酸类热塑性树脂。

[0061] [16]上述[1]～[15]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂包含选自下组中的至少1种:马来酰亚胺丙烯酸类树脂、戊二酰亚胺丙烯酸类树脂、含内酯环的丙烯酸类聚合物、对使苯乙烯单体以及能够与其共聚的其它单体聚合而得到的苯乙烯类聚合物的芳香环进行部分加氢而得到的部分氢化苯乙烯类聚合物、含有环状酸酐重复单元的丙烯酸类聚合物、以及含有羟基和/或羧基的丙烯酸类聚合物。

[0062] [17]上述[1]～[16]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂包含具有下述通式(5)所示的马来酰亚胺单元和(甲基)丙烯酸酯单元的马来酰亚胺丙烯酸类树脂。

[0063] [化学式6]

[0064] 

(5)

[0065] (式中,R^{11}及R^{12}各自独立地为氢原子、碳原子数1～12的烷基、或碳原子数6～14的芳基,

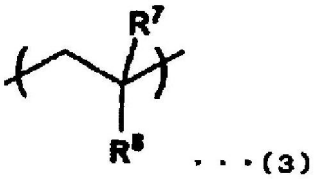
[0066] R^{13}为氢原子、碳原子数7～14的芳烷基、碳原子数6～14的芳基、碳原子数3～12的环烷基、碳原子数1～18的烷基、或者具有选自下述A组中的至少一种取代基的碳原子数6～

14的芳基或碳原子数1～12的烷基。

[0067] A组:卤原子、羟基、硝基、碳原子数1～12的烷氧基、碳原子数1～12的烷基、及碳原子数7～14的芳烷基。)

[0068] [18]上述[17]所述的光学用树脂组合物,其中,上述马来酰亚胺丙烯酸类树脂还具有下述通式(3)所示的单元。

[0069] [化学式7]

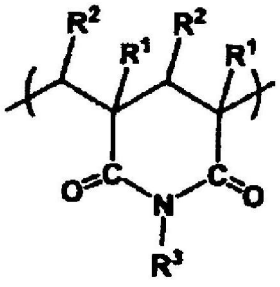
[0070] 

...(3)

[0071] (式中,R^7为氢或碳原子数1～8的烷基,R^8为碳原子数6～10的芳基。)

[0072] [19]上述[1]～[18]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,上述热塑性树脂包含具有下述式(1)所示的单元和下述式(2)所示的单元的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂。

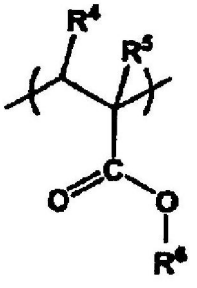
[0073] [化学式8]

[0074] 

...(1)

[0075] (式中,R^1及R^2各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基,R^3为氢、碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳香环的碳原子数5～15的取代基。)

[0076] [化学式9]

[0077] 

...(2)

[0078] (式中,R^4及R^5各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基,R^6为碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳香环的碳原子数5～15的取代基。)

[0079] [20]上述[1]～[19]中任一项所述的光学用树脂组合物,其中,在光学用树脂组合物100重量份中,上述含交联结构聚合物所含有的交联结构、上述多嵌段聚合物所含有的含交联聚合物粒子、或上述多层结构聚合物所含有的交联聚合物层的含量为1～60重量份。

[0080] [21]一种成形体,其由上述[1]～[20]中任一项所述的光学用树脂组合物形成。

[0081] [22]一种注塑成形体,其由上述[1]～[20]中任一项所述的光学用树脂组合物形成。

[0082] 发明的效果

[0083] 根据本发明，可提供即使在注塑成形体等具有厚度的成形体中取向双折射和光弹性双折射这两者也均非常小，透明性优异，以Izod强度为代表的耐冲击性等机械特性也优异的光学用树脂组合物，以及由该组合物形成的成形体、特别是注塑成形体。

附图说明

[0084] [图1]示出了实施例1中得到的平板样品的正交尼科耳试验结果的照片。

[0085] [图2]示出了实施例2中得到的平板样品的正交尼科耳试验结果的照片。

[0086] [图3]示出了比较例1中得到的平板样品的正交尼科耳试验结果的照片。

[0087] [图4]示出了比较例2中得到的平板样品的正交尼科耳试验结果的照片。

[0088] [图5]示出了比较例3中得到的平板样品的正交尼科耳试验结果的照片。

具体实施方式

[0089] 以下，对本发明的实施方式进行详细说明，但本发明并不限定于这些实施方式。

[0090] 本发明的光学用树脂组合物及其成形体含有成为基质树脂的热塑性树脂、以及成为橡胶成分的含交联结构聚合物作为必要成分。

[0091] (热塑性树脂)

[0092] 本发明中，所述热塑性树脂只要是通常具有透明性的树脂则可以使用。具体而言，可广泛列举以双酚A聚碳酸酯为代表的聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸酐树脂、苯乙烯-马来酰亚胺树脂、苯乙烯-(甲基)丙烯酸树脂、苯乙烯类热塑性弹性体等芳香族乙烯基类树脂及其加氢产物、非晶性聚烯烃、将结晶相进行微细化而成的透明的聚烯烃、乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂等聚烯烃类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂等丙烯酸类树脂、以及通过其酰亚胺环化、内酯环化、甲基丙烯酸改性等而进行了改性的耐热性的丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯或利用环己烷二亚甲基、间苯二甲酸等进行部分改性而成的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚芳酯等非晶性聚酯树脂或将结晶相进行微细化而成的透明的聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚酰胺树脂、三乙酸纤维素树脂等纤维素类树脂、聚苯醚树脂等具有透明性的热塑性树脂。考虑实际使用的情况下，优选以使所得成形体的总透光率为85％以上、优选为90％、更优选为92％以上的方式来选择树脂。

[0093] 上述树脂中，从优异的光学特性、耐热性、成形加工性等方面考虑，特别优选丙烯酸类树脂。丙烯酸类树脂只要是使包含(甲基)丙烯酸酯的乙烯基类单体聚合而成的树脂即可，更优选为使甲基丙烯酸甲酯30～100重量％以及能够与该甲基丙烯酸甲酯共聚的单体70～0重量％聚合而得到的丙烯酸类树脂。

[0094] 作为能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体，优选例如烷基残基的碳原子数1～10的(甲基)丙烯酸酯(但甲基丙烯酸甲酯除外)。作为能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体，具体可列举：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸环氧环己基甲酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯等甲基丙烯酸酯类；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环氧环己基甲酯、丙烯酸2-羟

基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯等丙烯酸酯类;甲基丙烯酸、丙烯酸等羧酸类及其酯类;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基氰类;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等乙烯基芳烃类;马来酸、富马酸及它们的酯等;氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等卤代乙烯基类;乙酸乙烯酯;乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、异丁烯等烯烃类;卤代烯烃类;甲基丙烯酸烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、单乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯等多官能性单体。这些乙烯基类单体可以单独使用或将两种以上组合使用。

[0095] 在甲基丙烯酸甲酯聚合物中,甲基丙烯酸甲酯的含量优选为30～100重量%、更优选为50～99.9重量%、进一步优选为50～98重量%,能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的单体的含量优选为70～0重量%、更优选为50～0.1重量%、进一步优选为50～2重量%。甲基丙烯酸甲酯的含量低于30重量%时,丙烯酸类树脂特有的光学特性、外观性、耐候性、耐热性存在降低的倾向。另外,从加工性、外观性的观点出发,优选不使用多官能性单体。

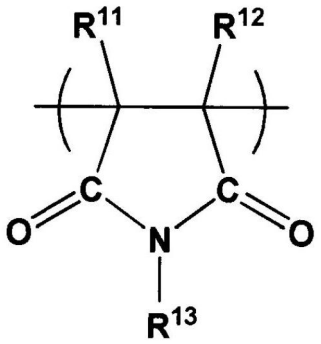
[0096] 用于本发明的热塑性树脂的玻璃化转变温度可根据使用的条件、用途来进行设定。玻璃化转变温度优选为100℃以上、更优选为110℃以上、进一步优选为115℃以上、最优选为120℃以上。

[0097] 作为玻璃化转变温度为120℃以上的丙烯酸类树脂,具体可列举:分子中包含马来酰亚胺结构、戊二酰亚胺结构、戊二酸酐结构、(甲基)丙烯酸单元、或内酯环的丙烯酸类树脂。例如,可列举:马来酰亚胺丙烯酸类树脂、戊二酰亚胺丙烯酸类树脂、戊二酸酐丙烯酸类树脂、含内酯环的丙烯酸类树脂、含有羟基和/或羧基的丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂等。作为玻璃化转变温度为120℃以上的其它树脂,可使用对使苯乙烯单体以及能够与其共聚的其它单体聚合而得到的苯乙烯类聚合物的芳环进行部分加氢而得到的部分氢化苯乙烯类聚合物、含有环状酸酐重复单元的聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂等。其中,使用以下记载的马来酰亚胺丙烯酸类树脂和/或戊二酰亚胺丙烯酸类树脂时,所得膜、片、注塑成形体等成形体的耐热性提高、并且伴随拉伸、注塑成形等的取向、存在残余应变情况下的光学特性也优异,因此特别优选。特别是,作为热塑性树脂,优选将马来酰亚胺丙烯酸类树脂和戊二酰亚胺丙烯酸类树脂组合使用。两树脂的相容性高,组合使用可保持各树脂的优异的透明性,取向双折射和光弹性双折射均小,还可以保持高热稳定性、耐溶剂性。

[0098] (马来酰亚胺丙烯酸类树脂)

[0099] 所述马来酰亚胺丙烯酸类树脂,具体而言,是具有下述通式(5)所示的马来酰亚胺单元和(甲基)丙烯酸酯单元的共聚物。

[0100] [化学式10]

[0101] 

(5)

[0102] 上述通式(5)中，R^{11}及R^{12}各自独立地为氢原子、碳原子数1～12的烷基、或碳原子数6～14的芳基，R^{13}为氢原子、碳原子数7～14的芳基烷基、碳原子数6～14的芳基、碳原子数3～12的环烷基、碳原子数1～18的烷基、或具有选自下述A组中的至少一种取代基的碳原子数6～14的芳基或碳原子数1～12的烷基。

[0103] A组：卤原子、羟基、硝基、碳原子数1～12的烷氧基、碳原子数1～12的烷基及碳原子数7～14的芳基烷基。)

[0104] 〈R^{11}及R^{12}〉

[0105] 作为R^{11}及R^{12}中的碳原子数1～12的烷基，优选为碳原子数1～6的烷基、更优选为碳原子数1～4的烷基。另外，作为R^{11}及R^{12}中的碳原子数1～12的烷基，可列举：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、壬基、癸基、月桂基等，这些中，从进一步提高透明性及耐候性的方面考虑，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基，更优选甲基。

[0106] 作为R^{11}及R^{12}中的碳原子数6～14的芳基，可列举苯基、萘基、蒽基等，这些中，从进一步提高耐热性及低双折射性等光学特性的方面考虑，优选苯基。

[0107] R^{11}及R^{12}优选为氢原子、碳原子数1～4的烷基或苯基，更优选为氢原子。

[0108] 〈R^{13}〉

[0109] 作为R^{13}中的碳原子数7～14的芳基烷基，可列举：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、6-苯基己基、8-苯基辛基，这些中，从进一步提高耐热性及低双折射性等光学特性的方面考虑，优选苄基。

[0110] 另外，作为R^{13}中的碳原子数6～14的芳基，可列举：苯基、萘基、蒽基等，这些中，从进一步提高耐热性及低双折射性等光学特性的方面考虑，优选苯基。

[0111] 另外，R^{13}也可以是具有取代基的碳原子数6～14的芳基，这里，取代基为选自下组(A组)中的基团：卤原子、羟基、硝基、碳原子数1～12的烷氧基、碳原子数1～12的烷基、及碳原子数7～14的芳基烷基。

[0112] 作为取代基的卤原子可列举：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0113] 作为取代基的碳原子数1～12的烷氧基优选为碳原子数1～10的烷氧基、更优选为碳原子数1～8的烷氧基。另外，作为取代基的碳原子数1～12的烷氧基可列举：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、2-乙基己氧基、1-癸氧基、1-十二烷氧基等。

[0114] 作为取代基的碳原子数1～12的烷基可列举：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、壬基、癸基、月桂基等，这些中，从进一步提高透明性及耐候性

的方面考虑，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基，更优选甲基。

[0115] 进一步，作为取代基的碳原子数7～14的芳基烷基可列举：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、6-苯基己基、8-苯基辛基，这些中，优选苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、3-苯基丙基。

[0116] R^{13}中，作为具有取代基的碳原子数6～14的芳基，优选为具有取代基的苯基、具有取代基的萘基。另外，作为具有取代基的碳原子数6～14的芳基，可列举：2,4,6-三溴苯基、2-氯苯基、4-氯苯基、2-溴苯基、4-溴苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、4-乙基苯基、2-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-硝基苯基、4-硝基苯基、2,4,6-三甲基苯基等，这些中，从赋予阻燃性的方面考虑，优选2,4,6-三溴苯基。

[0117] 作为R^{13}中的碳原子数3～12的环烷基，可列举：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、三环癸基、双环辛基、三环十二烷基、异冰片基、金刚烷基、四环十二烷基等，这些中，优选环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基，从进一步提高耐候性及透明性等光学特性、同时赋予低吸水性的观点出发，更优选环己基。

[0118] 另外，作为R^{13}中的碳原子数1～18的烷基，优选为碳原子数1～10的烷基，更优选为碳原子数1～8的烷基。另外，作为R^{13}中的碳原子数1～18的烷基，可列举：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十八烷基、2-乙基己基、1-癸基、1-十二烷基等，这些中，从进一步提高耐候性及透明性等光学特性的观点出发，优选甲基、乙基、异丙基。

[0119] 另外，R^{13}也可以是具有取代基的碳原子数1～12的烷基，这里，取代基为选自下组(A组)中的基团：卤原子、羟基、硝基及碳原子数1～12的烷氧基。

[0120] 作为取代基的卤原子可列举：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0121] 作为取代基的碳原子数1～12的烷氧基优选为碳原子数1～10的烷氧基、更优选为碳原子数1～8的烷氧基。另外，作为取代基的碳原子数1～12的烷氧基可列举：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、2-乙基己氧基、1-癸氧基、1-十二烷氧基等。

[0122] R^{13}中，作为具有取代基的碳原子数1～12的烷基，可列举：二氯甲基、三氯甲基、三氟乙基、羟基乙基等，这些中，优选三氟乙基。

[0123] 作为通式(5)所示的马来酰亚胺单元的具体例，可列举：无取代的马来酰亚胺单元、N-甲基马来酰亚胺单元、N-苯基马来酰亚胺单元、N-环己基马来酰亚胺单元、N-苄基马来酰亚胺单元等。

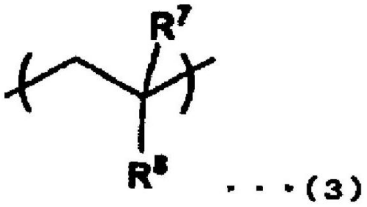
[0124] 作为马来酰亚胺单元，可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0125] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂中，马来酰亚胺单元的含量没有特殊限定，例如，可考虑到R^{13}的结构等而适当确定。但马来酰亚胺单元的含量优选在马来酰亚胺丙烯酸类树脂总量中为1.0重量％以上、更优选为1重量％～99重量％、进一步优选为1重量％～80重量％。马来酰亚胺单元的含量不在上述范围内时，存在导致光学各向同性降低的倾向。

[0126] 作为马来酰亚胺丙烯酸类树脂所具有的(甲基)丙烯酸酯单元，可使用与针对戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的后述通式(2)所示的单元相同的单元。作为该(甲基)丙烯酸酯单元，可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0127] 另外，为了调整光学特性，优选马来酰亚胺丙烯酸类树脂进一步具有下述通式(3)所示的单元。

[0128] [化学式11]

[0129] 

···(3)

[0130] (式中，R^7为氢或碳原子数1～8的烷基，R^8为碳原子数6～10的芳基。)

[0131] 作为上述通式(3)所示的芳香族乙烯基单元，没有特殊限定，可列举苯乙烯单元、α-甲基苯乙烯单元，优选苯乙烯单元。

[0132] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂中，作为上述通式(3)所示的单元，可以仅包含单一种类，也可以包含R^7及R^8中的任意一者或两者不同的多个单元。

[0133] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂中，通式(3)所示的单元的含量没有特殊限定，但优选在马来酰亚胺丙烯酸类树脂总量中为0～40重量％、更优选为0～20重量％、特别优选为0～15重量％。

[0134] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂也可以根据需要而进一步包含除以上说明的单元以外的其它单元。

[0135] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂的重均分子量没有特殊限定，优选在1×10^4～5×10^5的范围。如果在上述范围内，则不会出现成形加工性降低、或成形体的机械强度不足。另一方面，重均分子量如果低于上述范围，则存在成形体的机械强度不足的倾向。另外，如果高于上述范围，则存在导致熔融挤出、注塑成形时的粘度高、成形加工性降低、成形品的生产性降低的倾向。

[0136] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂可通过例如下述聚合工序而得到。另外，可通过下述脱挥工序而进行精制。

[0137] (聚合工序)

[0138] 马来酰亚胺丙烯酸类树脂可通过使选自上述各结构单元的单体的单体组聚合而得到。

[0139] 在本实施方式的马来酰亚胺丙烯酸类树脂的聚合反应中，将反应性相互接近的单体、和/或共聚合性高的单体组合时，能够基于进料到反应液中的原料组成比而容易地控制所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂的树脂组成比，故优选。另一方面，将反应性明显不同的单体组合的情况下，会产生下述问题：a)反应性低的单体未充分反应而作为未反应单体残存；b)作为结果而得到的马来酰亚胺丙烯酸类树脂的树脂组成比难以预测；等等。特别是，有未反应单体残存时，还存在马来酰亚胺丙烯酸类树脂的特性、例如透明性、耐光性降低等问题。

[0140] 作为马来酰亚胺丙烯酸类树脂的聚合方法，可采用例如：浇铸聚合、本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合、乳液聚合、活性自由基聚合、阴离子聚合等常规进行的聚合方法。将马来酰亚胺丙烯酸类树脂用于光学材料用途时，优选尽可能避免微小异物的混入，从该观点出发，优选采用浇铸聚合、溶液聚合、悬浮聚合、以及不使用悬浮剂及乳化剂的浇铸聚合、溶液聚合。

[0141] 另外，作为聚合形式，可以采用例如，间歇聚合法、连续聚合法中的任意形式。从聚合操作简单的观点出发，优选间歇聚合法，从获得组成更为均一的聚合物的观点出发，优选采用连续聚合法。

[0142] 聚合反应时的温度、聚合时间可根据所使用的单体的种类、比例等而适当调整，例如，聚合温度0～150℃、聚合时间0.5～24小时，优选为聚合温度40～150℃、聚合时间1～15小时。

[0143] 自由基聚合反应时，也可以根据需要而添加聚合引发剂。作为聚合引发剂，可使用通常可在自由基聚合中使用的任意引发剂，可列举例如：氢过氧化异丙苯、二异丙苯过氧化氢、过氧化二叔丁基、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化月桂酰等有机过氧化物；2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯等偶氮化合物；等等。这些聚合引发剂可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。

[0144] 聚合引发剂的使用量根据单体的组合、反应条件等适当设定即可，没有特殊限定，但优选在0.005～5质量％的范围使用。

[0145] 聚合反应中根据需要而使用的分子量调节剂可使用通常在自由基聚合中使用的任意的分子量调节剂，特别优选列举例如：丁基硫醇、辛基硫醇、十二烷基硫醇、巯基乙酸2-乙基己酯等硫醇化合物。这些分子量调节剂优选在可使分子量控制在前述范围内的浓度范围内添加。

[0146] 聚合反应时使用溶剂的情况下，作为聚合溶剂，可列举例如：甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃类溶剂；甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂；四氢呋喃等醚类溶剂；等等。这些溶剂可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。使用的溶剂的沸点如果过高，则会导致最终得到的马来酰亚胺丙烯酸类树脂的残存挥发成分增多，因此优选沸点为50～200℃的溶剂。

[0147] 聚合反应时，也可以根据需要而添加有机磷类化合物、有机酸。通过使这些化合物共存，有时可抑制副反应、和/或可减少未反应N-取代马来酰亚胺量等，可减少所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂在成形加工时的着色。

[0148] 作为有机磷类化合物，可列举例如：烷基(芳基)亚膦酸及它们的二酯或单酯；二烷基(芳基)次膦酸及它们的酯；烷基(芳基)膦酸及它们的二酯或单酯；烷基亚次膦酸及它们的酯；亚磷酸二酯、亚磷酸单酯、亚磷酸三酯；磷酸二酯、磷酸单酯、磷酸三酯等。这些有机磷类化合物可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。有机磷类化合物的使用量相对于单体的总量优选为0.001～5.0质量％。

[0149] 作为有机酸，可列举例如：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、环己烷羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等以及这些酸的酸酐等。这些有机酸可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。有机酸的使用量相对于单体的总量优选为0.001～1.0质量％。

[0150] 进行聚合反应时，作为聚合物浓度，从聚合中的除热的观点出发，为了使反应液的粘度适当，优选以10～95质量％实施、更优选为75质量％以下、进一步优选60质量％以下。为10质量％以上时，容易调整分子量和分子量分布。为95质量％以下时，能够获得高分子量的聚合物。

[0151] 从使所得聚合反应液保持于适当粘度的观点出发，可以适当添加聚合溶剂。通过

使反应液保持适当粘度，能够控制除热，从而抑制反应液中的微凝胶发生。特别是，进一步优选在粘度上升的聚合反应后半适当添加聚合溶剂从而控制于50质量％以下。

[0152] 作为将聚合溶剂适当添加至聚合反应液中的形态，没有特殊限定，例如，可以连续地添加聚合溶剂，也可以间歇性地添加聚合溶剂。通过这样地控制聚合反应液中生成的马来酰亚胺丙烯酸类树脂的浓度，可以使反应器内部的温度均一性提高，从而更为充分地抑制反应液的凝胶化。作为所添加的聚合溶剂，例如，可以是与聚合反应的初期进料时使用的溶剂相同种类的溶剂，也可以是不同种类的溶剂，但优选使用与聚合反应的初期进料时使用的溶剂相同种类的溶剂。另外，所添加的聚合溶剂可以为仅1种单一溶剂，也可以为2种以上的混合溶剂。

[0153] 利用悬浮聚合法进行马来酰亚胺丙烯酸类树脂的聚合时，在水性介质中进行，添加悬浮剂及根据需要的助悬剂而进行。作为悬浮剂，包括聚乙烯醇、甲基纤维素、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚环氧乙烷、聚丙烯酰胺等水溶性高分子、磷酸钙、焦磷酸镁等无机物质等。水溶性高分子相对于单体的总量优选使用0.01～2质量％，无机物质相对于单体的总量优选使用0.01～2质量％。作为助悬剂，为十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠、烷基萘磺酸钠、二烷基磺基琥珀酸钠等阴离子表面活性剂等低分子表面活性剂、硼酸、碳酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硫酸钠等水溶性的无机盐等。作为助悬剂，优选磷酸氢二钠、十二烷基苯磺酸钠。另外，在使用无机物质作为悬浮剂的情况下，优选使用助悬剂。助悬剂相对于单体100质量％优选使用0.001～2质量％。

[0154] (脱挥工序)

[0155] 所述脱挥工序是指将聚合溶剂、残存单体、水分等挥发成分根据需要在减压加热条件下进行除去处理的工序。该除去处理如果不充分，则可能导致所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂的残存挥发成分增多、由于成形时的变性等而引发着色，或发生起泡、银纹等成形不良。残存挥发成分量相对于马来酰亚胺丙烯酸类树脂100质量％为1质量％以下、优选为0.5质量％以下、更优选为0.4质量％以下、进一步优选为0.3质量％以下。所述残存挥发成分量相当于在前述的聚合反应时未发生反应的残存单体、聚合溶剂、副反应产物的合计量。

[0156] 作为用于脱挥工序的装置，可列举例如：包含热交换器和脱挥槽的脱挥装置；带排气口的挤出机；将脱挥装置和挤出机串联配置而成的装置等。使用带排气口的挤出机的情况下，排气口可以是1个也可以是多个，但优选具有多个排气口。

[0157] 脱挥工序的温度优选为150～350℃、更优选为170～330℃、进一步优选为200～300℃。该温度低于150℃时，可能导致残存挥发成分增多。相反，如果该温度超过350℃，则可能引发所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂的着色、分解。

[0158] 脱挥工序中的压力优选为931～1.33hPa(700～1mmHg)、更优选为800～13.3hPa(600～10mmHg)、进一步优选为667～20.0hPa(500～15mmHg)。该压力超过931hPa(700mmHg)时，有时容易残存挥发成分。相反，压力低于1.33hPa(1mmHg)时，有时难以实现工业上的实施。

[0159] 处理时间可根据残存挥发成分的量而适当选择，但为了抑制所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂的着色、分解，处理时间越短越优选。

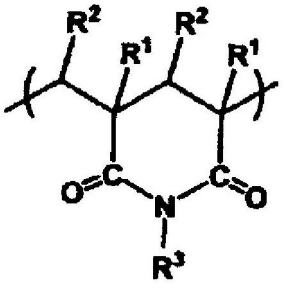
[0160] 聚合反应时的单体反应转化率低的情况下，在聚合液中残存有大量的未反应单体。此时，为了减少所得马来酰亚胺丙烯酸类树脂的残存挥发成分量，要在高处理温度下进

行长时间处理，但这样一来存在容易引发着色、分解的问题。对包含大量未反应单体的聚合反应液进行处理的情况下，对于成为问题的单体，可通过例如在将芳香族烃类溶剂、烃类溶剂或醇类溶剂等添加到聚合溶液中之后进行均化器(乳化分散)处理，并对未反应单体实施液-液萃取、固-液萃取等前处理而从聚合反应液分离。如果将基于前处理的单体分离后的聚合反应液供给到前述的脱挥工序中，则能够将所得热塑性树脂100质量％中残存的单体的总量抑制于1质量％以下。

[0161] (戊二酰亚胺丙烯酸类树脂)

[0162] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂是玻璃化转变温度为120℃以上，且包含下述通式(1)所示的单元和下述通式(2)所示的单元的树脂。

[0163] [化学式12]

[0164] 

···(1)

[0165] 上述通式(1)中，R^1及R^2各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基，R^3为氢、碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳环的碳原子数5～15的取代基。以下，也将上述通式(1)所示的单元称为“戊二酰亚胺单元”。

[0166] 上述通式(1)中，优选R^1及R^2各自独立地为氢或甲基、R^3为氢、甲基、丁基、环己基，更优选R^1为甲基、R^2为氢、R^3为甲基。

[0167] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，作为戊二酰亚胺单元，可以仅包含单一种类，也可以包含上述通式(1)中的R^1、R^2及R^3中的任意或全部不同的多个种类。

[0168] 戊二酰亚胺单元可以通过将下述通式(2)所示的(甲基)丙烯酸酯单元进行酰亚胺化而形成。另外，也可以通过将马来酸酐等酸酐、该酸酐与碳原子数1～20的直链或支链的醇形成的半酯、或α,β-烯属不饱和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、富马酸、柠康酸)进行酰亚胺化来形成上述戊二酰亚胺单元。

[0169] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，戊二酰亚胺单元的含量没有特殊限定，可以考虑例如R^3的结构等而适当确定。但优选戊二酰亚胺单元的含量在戊二酰亚胺丙烯酸类树脂总量中为1.0重量％以上、更优选为3.0重量％～90重量％、进一步优选为5.0重量％～60重量％。戊二酰亚胺单元的含量少于上述范围时，存在导致所得戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的耐热性不足、或透明性受损的倾向。相反，多于上述范围时，存在导致耐热性及熔融粘度不必要地增高、成形加工性变差、或成形体的机械强度变得极低、或透明性受损的倾向。

[0170] 戊二酰亚胺单元的含量可通过以下方法求算。

[0171] 利用^{1}H-NMR BRUKER AvanceIII(400MHz)进行树脂的^{1}H-NMR测定，求出树脂中的戊二酰亚胺单元或酯单元等各单体单元各自的含量(mol％)，并利用各单体单元的分子量将该含量(mol％)换算为含量(重量％)。

[0172] 例如，对于由上述通式(1)中R^3为甲基的戊二酰亚胺单元和甲基丙烯酸甲酯单元构成的树脂的情况而言，可以根据在3.5～3.8ppm附近出现的源自甲基丙烯酸甲酯的O-CH_3

质子的峰的面积a、和在3.0～3.3ppm附近出现的源自戊二酰亚胺的N-CH_3质子的峰的面积b，利用以下计算式来求出戊二酰亚胺单元的含量(重量%)。

[0173] [甲基丙烯酸甲酯单元的含量A(mol%)]＝100×a/(a+b)

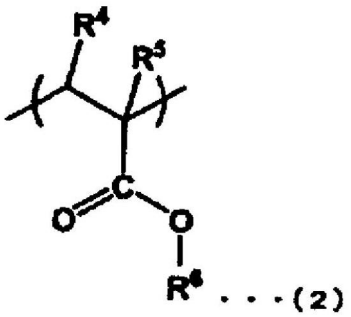
[0174] [戊二酰亚胺单元的含量B(mol%)]＝100×b/(a+b)

[0175] [戊二酰亚胺单元的含量(重量%)]＝100×(b×(戊二酰亚胺单元的分子量))/(a×(甲基丙烯酸甲酯单元的分子量)+b×(戊二酰亚胺单元的分子量))

[0176] 需要说明的是，在包含上述以外的单元作为单体单元的情况下，也可以根据树脂中各单体单元的含量(mol%)和分子量而同样地求出戊二酰亚胺单元的含量(重量%)。

[0177] 将本发明的光学用树脂组合物用于例如透镜等光学构件的情况下，由于容易抑制双折射，戊二酰亚胺单元的含量优选为20重量%以下、更优选为15重量%以下、进一步优选为10重量%以下。

[0178] [化学式13]

[0179] 

...(2)

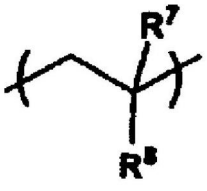
[0180] 上述通式(2)中，R^4及R^5各自独立地为氢或碳原子数1～8的烷基，R^6为碳原子数1～18的烷基、碳原子数3～12的环烷基、或包含芳环的碳原子数5～15的取代基。以下，也将上述通式(2)所示的单元称为“(甲基)丙烯酸酯单元”。需要说明的是，本申请中的所述“(甲基)丙烯酸”是指“甲基丙烯酸或丙烯酸”。

[0181] 上述通式(2)中，优选R^4及R^5各自独立地为氢或甲基、R^6为氢或甲基，更优选R^4为氢、R^5为甲基、R^6为甲基。

[0182] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，作为(甲基)丙烯酸酯单元，可以仅包含单一种类，也可以包含上述通式(2)中的R^4、R^5及R^6中的任意或全部不同的多个种类。

[0183] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂也可以根据需要而进一步包含下述通式(3)所示的单元(以下也称为“芳香族乙烯基单元”)。

[0184] [化学式14]

[0185] 

...(3)

[0186] 上述通式(3)中，R^7为氢或碳原子数1～8的烷基，R^8为碳原子数6～10的芳基。

[0187] 作为上述通式(3)所示的芳香族乙烯基单元，没有特殊限定，可列举苯乙烯单元、α-甲基苯乙烯单元，优选苯乙烯单元。

[0188] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，作为芳香族乙烯基单元，可以仅包含单一种类，也可以包含R^7及R^8中的任意一者或两者不同的多个单元。

[0189] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，芳香族乙烯基单元的含量没有特殊限定，优选在戊二酰亚胺丙烯酸类树脂总量中为0～50重量％、更优选为0～20重量％、特别优选为0～15重量％。芳香族乙烯基单元的含量多于上述范围时，无法获得戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的充分的耐热性。

[0190] 但在本发明中，从提高耐折曲性及透明性、减少鱼眼、以及提高耐溶剂性或耐候性的观点出发，优选戊二酰亚胺丙烯酸类树脂不包含芳香族乙烯基单元。

[0191] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂也可以根据需要而进一步包含除戊二酰亚胺单元、(甲基)丙烯酸酯单元及芳香族乙烯基单元以外的其它单元。

[0192] 作为其它单元，可列举例如：丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等酰胺类单元、戊二酸酐单元、丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类单元、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺类单元等。

[0193] 这些其它单元可以通过无规共聚而包含在戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中，也可以通过接枝共聚而包含在戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中。

[0194] 这些其它单元也可以是通过使构成该单元的单体相对于作为制造戊二酰亚胺丙烯酸类树脂时的原料的树脂进行共聚而导入的单元。另外，还可以是在进行上述的酰亚胺化反应时，副产这些其它单元并包含在戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中。

[0195] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的重均分子量没有特殊限定，优选在1×10^4～5×10^5的范围。如果在上述范围内，则不会出现成形加工性降低、或成形体的机械强度不足。另一方面，重均分子量如果低于上述范围，则存在成形体的机械强度不足的倾向。另外，如果高于上述范围，则存在导致熔融挤出时的粘度高、成形加工性降低、成形品的生产性降低的倾向。

[0196] 为了使成形体发挥出良好的耐热性，戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度优选为120℃以上。更优选为125℃以上。玻璃化转变温度如果低于上述范围，则会导致成形体无法发挥出充分的耐热性。

[0197] 以下，针对戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的制造方法的一例进行说明。

[0198] 首先，通过使(甲基)丙烯酸酯聚合，来制造(甲基)丙烯酸酯聚合物。戊二酰亚胺丙烯酸类树脂包含芳香族乙烯基单元的情况下，使(甲基)丙烯酸酯和芳香族乙烯基单体共聚来制造(甲基)丙烯酸酯-芳香族乙烯基共聚物。

[0199] 在该工序中，作为上述(甲基)丙烯酸酯，优选使用例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯，更优选使用甲基丙烯酸甲酯。

[0200] (甲基)丙烯酸酯可以单独使用，也可以将多种组合使用。通过使用多种(甲基)丙烯酸酯，可使最终得到的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂包含多种(甲基)丙烯酸酯单元。

[0201] 对于上述(甲基)丙烯酸酯聚合物或上述(甲基)丙烯酸酯-芳香族乙烯基共聚物的结构，只要可以在接下来进行酰亚胺化反应则没有特殊限定。具体可列举：线状聚合物、嵌段聚合物、分支聚合物、梯形聚合物、交联聚合物等。

[0202] 对于嵌段聚合物的情况而言，可以为A-B型、A-B-C型、A-B-A型、及除这些以外的类型的嵌段聚合物中的任意类型。

[0203] 接着，通过使酰亚胺化剂与上述(甲基)丙烯酸酯聚合物或上述(甲基)丙烯酸酯-

芳香族乙烯基共聚物反应来进行酰亚胺化反应。由此可以制造戊二酰亚胺丙烯酸类树脂。

[0204] 上述酰亚胺化剂没有特殊限定，只要是可生成上述通式(1)所示的戊二酰亚胺单元的酰亚胺化剂即可。具体而言，可以使用氨或伯胺。作为上述伯胺，可列举例如：甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺、正己胺等含脂肪族烃基的伯胺、苯胺、苄基胺、甲苯胺、三氯苯胺等含芳香族烃基的伯胺、环己胺等含脂环式烃基的伯胺。

[0205] 作为上述酰亚胺化剂，也可以使用脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲、1,3-二丙基脲等通过加热而产生氨或伯胺的脲类化合物。

[0206] 上述酰亚胺化剂中，从成本、物性的方面出发，优选使用氨、甲胺、环己胺，特别优选使用甲胺。

[0207] 在该酰亚胺化的工序中，除了上述酰亚胺化剂以外，还可以根据需要而添加闭环促进剂。

[0208] 在该酰亚胺化的工序中，通过调整上述酰亚胺化剂的添加比例，可以对所得戊二酰亚胺丙烯酸类树脂中的戊二酰亚胺单元的含量加以调整。

[0209] 对于用以实施上述酰亚胺化反应的方法没有特殊限定，可采用现有公知的方法。例如，可通过使用挤出机、或间歇式反应槽(压力容器)来使酰亚胺化反应进行。

[0210] 作为上述挤出机，没有特殊限定，可使用各种挤出机，例如，可使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或多螺杆挤出机等。

[0211] 其中，优选使用双螺杆挤出机。利用双螺杆挤出机，可以促进原料聚合物和酰亚胺化剂(在使用闭环促进剂的情况下为酰亚胺化剂及闭环促进剂)的混合。

[0212] 作为双螺杆挤出机，可列举例如：非啮合型同向旋转式、啮合型同向旋转式、非啮合型异向旋转式、及啮合型异向旋转式等。其中，优选啮合型同向旋转式。啮合型同向旋转式的双螺杆挤出机能够实现高速旋转，因此能够进一步促进原料聚合物和酰亚胺化剂(在使用闭环促进剂的情况下为酰亚胺化剂及闭环促进剂)的混合。

[0213] 上述例示的挤出机可以单独使用，也可以将多个串联连结使用。

[0214] 制造戊二酰亚胺丙烯酸类树脂时，除了上述酰亚胺化工序以外，还可以包括利用酯化剂进行处理的酯化工序。通过该酯化工序，可以将在酰亚胺化工序中副产并包含在树脂中的羧基转化为酯基。由此，可以将戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的酸值调整至所期望的范围内。

[0215] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的酸值没有特殊限定，优选为0.50mmol/g以下、更优选为0.45mmol/g以下。下限没有特殊限制，但优选为0mmol/g以上、更优选为0.05mmol/g以上、特别优选为0.10mmol/g以上。酸值如果在上述范围内，则可以获得耐热性、机械物性及成形加工性的平衡优异的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂。另一方面，如果酸值超过上述范围，则在用于颗粒、成形体的成形的熔融挤出、注塑成形时易引起树脂的发泡，存在导致成形加工性降低、成形品的生产性降低的倾向。需要说明的是，酸值可通过例如日本特开2005-23272号公报中记载的滴定法等算出。

[0216] 作为上述酯化剂，没有特殊限定，可列举例如：碳酸二甲酯、2,2-二甲氧基丙烷、二甲亚砜、原甲酸三乙酯、原乙酸三甲酯、原甲酸三甲酯、碳酸二苯酯、硫酸二甲酯、甲苯磺酸甲酯、磺酸甲基三氟甲基酯、乙酸甲酯、甲醇、乙醇、异氰酸甲酯、异氰酸对氯苯酯、二甲基碳化二亚胺、二甲基叔丁基甲硅烷基氯化物、乙酸异丙烯酯、二甲基脲、氢氧化四甲基铵、二甲

基二乙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、亚磷酸二甲基(三甲基硅烷)酯、亚磷酸三甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三甲苯酚酯、重氮甲烷、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧环己烷、2-乙基己基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、苄基缩水甘油基醚等。这些中，从成本、反应性等的观点出发，优选碳酸二甲酯及原乙酸三甲酯，从成本的观点出发，特别优选碳酸二甲酯。

[0217] 上述酯化剂的使用量没有特殊限定，但优选相对于上述(甲基)丙烯酸酯聚合物或上述(甲基)丙烯酸酯-芳香族乙烯基共聚物100重量份为0～12重量份、更优选为0～8重量份。酯化剂的使用量如果在上述范围内，则能够将戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的酸值调整至适宜的范围。另一方面，如果偏离上述范围，则可能导致未反应的酯化剂残存于树脂中，在使用该树脂进行成形时，有时会成为导致发泡或臭气产生的原因。

[0218] 除了上述酯化剂以外，还可以组合使用催化剂。催化剂的种类没有特殊限定，可列举例如：三甲胺、三乙胺、三丁胺等脂肪族叔胺。这些中，从成本、反应性等的观点出发，优选三乙胺。

[0219] 酯化工序与上述酰亚胺化工序同样地，可通过使用例如挤出机、或间歇式反应槽来进行。

[0220] 该酯化工序也可以不使用酯化剂、而是仅通过加热处理来实施。该加热处理通过在挤出机内对熔融树脂进行混炼及分散来实现。作为酯化工序，仅进行加热处理的情况下，通过在酰亚胺化工序中副产的树脂中的羧基彼此的脱水反应、和/或树脂中的羧基与树脂中的烷基酯基的脱醇反应等，可以使上述羧基的部分或全部成为酸酐基。此时，也可以使用闭环促进剂(催化剂)。

[0221] 在使用酯化剂的酯化工序中，也可能并行地使基于加热处理的酸酐基化进行。

[0222] 在酰亚胺化工序及酯化工序中均优选在使用的挤出机中安装能够减压至大气压以下的排气口。利用这样的机械，可以除去未反应的酰亚胺化剂、酯化剂、甲醇等副产物、或单体类。

[0223] 戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的制造中，也可以代替挤出机而适宜地使用例如住友重机械(株)制造的Bivolac这样的卧式双螺杆反应装置、超级混合机这样的立式双螺杆搅拌槽等可对应高粘度的反应装置。

[0224] 使用间歇式反应槽(压力容器)制造戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的情况下，对于该间歇式反应槽(压力容器)的结构没有特殊限定。具体而言，只要具有可以通过加热而使原料聚合物熔融并进行搅拌，可添加酰亚胺化剂(在使用闭环促进剂的情况下为酰亚胺化剂及闭环促进剂)的结构即可，但优选具有搅拌效率良好的结构。利用这样的间歇式反应槽，可以防止因反应的进行而引起聚合物粘度上升、搅拌变得不充分。作为具有这样的结构的间歇式反应槽，可列举例如：住友重机械(株)制造的搅拌槽Maxblend等。

[0225] 根据以上，能够容易地制造戊二酰亚胺单元的含量被控制于特定数值的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂。

[0226] 将马来酰亚胺丙烯酸类树脂和戊二酰亚胺丙烯酸类树脂组合使用的情况下，马来酰亚胺丙烯酸类树脂的含量可根据光学用树脂组合物所期望的物性而适当确定，例如，优选相对于马来酰亚胺丙烯酸类树脂和戊二酰亚胺丙烯酸类树脂的总量100重量份为1～99重量份。更优选为1～80重量份、进一步优选为5～70重量份。

[0227] (含交联结构聚合物)

[0228] 用于本发明的含交联结构聚合物通过添加到作为基质树脂的热塑性树脂中，能够使取向双折射以及光弹性常数均变小，是用以得到光学各向同性高的光学用树脂组合物的必要成分。进一步，即使在诸如注塑成形体那样的具有厚度的成形体中，也具有优异的透明性、色调，并使耐冲击性等机械强度提高。

[0229] 作为含交联结构聚合物的优选形态，包括多嵌段聚合物、及多层结构聚合物。多嵌段聚合物是在含交联聚合物粒子的存在下使硬质的单体混合物聚合而得到的聚合物，多层结构聚合物是具有交联聚合物层和硬质聚合物层的聚合物。两者基本上指的是相同的聚合物，但前者主要通过制法来限定聚合物、后者主要通过层结构来限定聚合物。以下的说明主要针对后者进行，但关于前者也同样适用。

[0230] 为了使光学用树脂组合物实现光学各向同性，如何减小取向双折射和光弹性双折射是重要的。为此，这里首先针对本发明的热塑性树脂、含交联结构聚合物、光学用树脂组合物、注塑成形体的“取向双折射”“光弹性双折射”的考虑方法进行说明。

[0231] (关于取向双折射的考虑方法)

[0232] 对于薄壁成形、复杂形状、低温成形等使聚合物在注塑成形体中发生取向这样的成形以外的制作通常的注塑成形体的情况而言，成形体中的聚合物的取向并不会那么大。但已知，即使是这样的通常的注塑成形体，在特别是浇口部附近，也容易发生聚合物链的取向。在这样的聚合物链容易发生取向的部位，即使是以PMMA为代表的丙烯酸类树脂也会发生双折射。这种情况下的双折射是由于聚合物发生取向而引发的双折射，因此通常被称为取向双折射。以上，根据如何成形本发明的光学用树脂组合物，或者，根据成形条件、厚度、形状、浇口形状、位置、浇口数等的不同，会影响到由本发明的光学用树脂组合物得到的成形体的取向双折射。为了减小这样的成形体中的取向双折射，对含交联结构聚合物的取向双折射和热塑性树脂的取向双折射加以设定是重要的。但如前所述，在注塑成形体中聚合物基本未发生取向、双折射充分小的情况下，对于含交联结构聚合物的取向双折射无需过多考虑，在这种情况下，在树脂设计方面并不受到特别限制。

[0233] 这里，本发明的所述“取向双折射”的测定如下所述地实施。

[0234] 〈光学用树脂组合物的取向双折射〉

[0235] 对于光学用树脂组合物的取向双折射，制作注塑成形体并实施了评价。

[0236] 1.注塑成形体的中央部的取向双折射

[0237] 从通过注塑成形得到的平板(厚度2mm、15cm×10cm)的中央部切取15mm×90mm(以使长边方向成90mm的方式切取)的试验片，利用双折射测定装置测定双折射。该部位是聚合物比较难以沿着一个方向发生取向的部位。

[0238] 2.注塑成形体的浇口部的取向双折射

[0239] 对与上述相同的平板的浇口附近的双折射进行评价。该部位的聚合物链非常容易沿着一个方向发生取向，最容易观察到样品间的双折射之差。作为评价方法，将上述平板置于2片正交的偏振片之间，实施用以确认能否观测到透射光(有无漏光)的正交尼科耳试验。对于取向双折射大的树脂的情况而言，容易发生取向双折射引起的漏光。

[0240] 〈含交联结构聚合物的取向双折射〉

[0241] 交联结构聚合物根据其组成、结构，很难单独进行注塑成形。因此，要制作压制成形片来测定“取向双折射”。

[0242] 将含交联结构聚合物于190℃进行压制，来制作膜厚500μm的压制成形片。从所得压制成形片的中央部切取25mm×90mm的试验片，保持两短边并于玻璃化转变温度+30℃保持2分钟，以200mm/分的速度向长度方向沿单向拉伸至2倍(也称为100％拉伸)(此时，两长边未固定)。然后，将所得成形体冷却至23℃，在样品中央部分取样并测定双折射，得到取向双折射的符号。

[0243] 上述的“取向双折射”依赖于聚合物的取向度，因此会受到包括拉伸条件在内的各种样品制作条件的影响，因此，如上所述地明确示出了评价条件。例如，适当设定使得拉伸温度相对于玻璃化转变温度为-30℃～+30℃、更优选为+0℃～+30℃、+5℃～+30℃的温度范围等即可。需要说明的是，为了定量地获得各样品间的双折射性的符号、相对的大小关系，使用拉伸条件等测定条件基本相同时的测定值、符号是重要的。

[0244] (关于光弹性双折射(光弹性常数)的考虑方法)

[0245] 如前述说明的那样，光弹性双折射是在对成形体施加应力的情况下伴随成形体中的聚合物的弹性变形(应变)而引起的双折射。实际上，可通过求出其聚合物固有的“光弹性常数”来评价该材料的光弹性双折射的程度。首先，对聚合物材料施加应力，测定产生弹性应变时的双折射。所得双折射与应力的比例常数为光弹性常数。通过比较该光弹性常数，可以评价聚合物的施加应力时的双折射性。

[0246] 与上述的“取向双折射”同样地，对于热塑性树脂、含交联结构聚合物及光学用树脂组合物，需要制成一定的成形体来测定其光弹性双折射，在本发明中，该成形体为注塑成形体或压制成形片。

[0247] 〈光学用树脂组合物的光弹性常数〉

[0248] 与上述的取向双折射的测定方法同样地，从通过注塑成形得到的平板(厚度2mm、15cm×10cm)的中央部切取15mm×90mm(以使长边方向成90mm的方式切取)的试验片。接着，在23℃下，在将试验片的长边的一边固定、另一边从无负载以每次增加0.5kgf的幅度施加负载直至达到4kgf的状态下，测定施加各负载时的双折射，并由所得结果计算出由单位应力引起的双折射的变化量，算出光弹性常数。

[0249] 〈含交联结构聚合物的光弹性常数〉

[0250] 对于含交联结构聚合物，与上述的“取向双折射”的项同样地制作压制成形片，并测定该双折射，由此求出光弹性常数。将含交联结构聚合物于190℃进行压制，来制作膜厚500μm的压制成形片，并从所得压制成形片的中央部切取25mm×90mm的试验片。测定条件以及计算方法与上述的注塑成形体的情况相同。

[0251] 光弹性双折射是其聚合物结构固有的特性，因此，在热塑性树脂的光弹性常数大的情况下，需要使含交联结构聚合物的光弹性常数与热塑性树脂的光弹性常数为不同符号。另外，关于含交联结构聚合物的配合量，需要添加仅能够抵消热塑性树脂的光弹性双折射的量的含交联结构聚合物。已知在所得聚合物(共聚物)的光弹性常数与用于共聚的单体种类所对应的各个均聚物的光弹性常数之间，成立加成性。由此，如果含交联结构聚合物的光弹性常数相对于热塑性树脂而言为不同符号、并且含交联结构聚合物的光弹性常数大，则用于减小包含热塑性树脂和含交联结构聚合物的光学用树脂组合物及其成形体的光弹性双折射的含交联结构聚合物的必要量较少即可。进一步，由于通过使用光弹性双折射的符号不同的2种热塑性树脂，能够减小该热塑性树脂合金的光弹性常数，因此用于减小光弹

性双折射的含交联结构聚合物的必要量更少即可。

[0252] 关于取向双折射，如前所述，在由本发明的光学用树脂组合物形成的成形体、特别是注塑成形体中，成形体中聚合物的取向度并不是很大、其成形体的取向双折射不存在实用上的问题的情况下，在含交联结构聚合物的设计中并不需要特别地考虑取向双折射。但在所得成形体中的取向双折射存在实用上的问题的情况下，需要使含交联结构聚合物的取向双折射相对于热塑性树脂的取向双折射为不同符号。

[0253] 以上是对于本发明所提供的光学用树脂组合物以及成形体而言，为了实现低双折射化的重要技术思想。

[0254] 这里，本发明的含交联结构聚合物只要是重均分子量超过5000的聚合物即可，优选为10000以上、更优选为20000以上。重均分子量为5000以下的情况下，存在导致成形体的机械特性、耐热性、硬度等物性降低，高温成形加工时渗出至成形体表面、成形体的外观受损的隐患。

[0255] 含交联结构聚合物由于是具有交联聚合物层的多层结构聚合物，因此能够使光学用树脂组合物的机械强度、特别是耐冲击性提高。从耐热性的观点出发，含交联结构聚合物优选具有硬质聚合物层。一般地，也将这样的多层结构聚合物表述为接枝共聚物、核壳聚合物，本发明的含交联结构聚合物也包括这些聚合物。

[0256] 在美国专利第4373065号公报中，2种聚合物的结构大相径庭，基本上很难完全相容。实际上，在将非交联的2种聚合物共混的情况下，会导致一种聚合物发生凝聚而形成微米级的区域(domain)，或者形成明显能用肉眼观察到的程度的大块、进而出现表面不均，导致透明性变差或成为鱼眼等异物的原因。因此，为了使2种聚合物容易完全相容，需要在考虑双折射控制和相容性控制这2个主要因素的情况下进行聚合物设计，因此会导致聚合物的设计自由度大幅降低。在此，本发明的含交联结构聚合物的特征可得以发挥。本发明中，设计成使得含交联结构聚合物具有交联聚合物层和硬质聚合物层、并且每1个含交联结构聚合物的大小为亚微米尺寸的微细粒子的情况下，在热塑性树脂中共混含交联结构聚合物时，可以取得含交联结构聚合物以亚微米尺寸分散于作为基质的热塑性树脂中的海岛结构，因此，可以使得下述情况不易发生：含交联结构聚合物发生凝聚至数mm、数cm等无边界的尺寸，导致透明性变差或成为鱼眼等异物的原因。通过这样地将含交联结构聚合物预先设计成亚微米尺寸，能够控制其在基质中的分散性，因此即使不完全表现出相容性也能够使含交联结构聚合物分散在基质中，由此能够实现重视双折射控制的聚合物设计等，使作为基质的热塑性树脂以及含交联结构聚合物的聚合物设计自由度均提高。这是第2个重要的技术思想。

[0257] 接着，针对本发明的第3个重要的技术思想进行说明。对于由本发明的光学用树脂组合物形成的成形体、特别是注塑成形体而言，有些情况下需要高耐热性以及耐冲击性等机械强度。特别是，在用于光学用透镜等光学构件的情况下，由于在实际使用时不可避免地要在涂敷工序等制造工序中暴露于高温中，因此需要高耐热性。另外，能够耐受实际使用的机械强度、尤其是以Izod强度为代表的耐冲击性是重要的。对于这样的情况而言，通过使含交联结构聚合物的交联聚合物层为“软质”，并将该含交联结构聚合物添加到作为基质成分的热塑性树脂中，可以在使机械强度飞跃性地提高的同时，也实现高耐热性。为了表现出该效果，优选含交联结构聚合物为具有软质的交联聚合物层及硬质聚合物层的多层结构聚合

物(接枝共聚物、核壳聚合物)。通常,为了提高机械强度,也可以列举添加软质的聚合物的方法,但这种情况下,存在会导致基质树脂(这里为热塑性树脂)和软质聚合物均质地混合、所得成形体的耐热性降低的缺点。另一方面,对于具有软质的交联聚合物层和硬质聚合物层的多层结构聚合物(接枝共聚物、核壳聚合物)的情况而言,在成形体中,会取得软质的交联聚合物层成为“岛”、热塑性树脂和硬质聚合物层成为“海”的不连续的海岛结构,因此能够表现出使机械强度提高、并且基本不会导致耐热性降低这样的优异的效果。另外,通常,软质的交联聚合物为不同于基质(热塑性树脂)的其它组成,因此难以均匀地分散于基质中,会成为引起透明性等光学特性降低、及鱼眼等缺陷的原因、以及导致机械强度降低的主要因素。然而,如果是兼具软质的交联聚合物层和硬质聚合物层的多层结构聚合物,则如前所述地,能够使软质的交联聚合物均匀地分散在基质中。

[0258] 这里的所述“软质”是指,聚合物的玻璃化转变温度低于20℃。从提高软质层的冲击吸收能力、提高耐裂纹性等耐冲击性改良效果的观点出发,优选聚合物的玻璃化转变温度低于0℃、更优选低于-20℃。

[0259] 另外,这里的所述“硬质”是指,聚合物的玻璃化转变温度为20℃以上。聚合物的玻璃化转变温度低于20℃的情况下,会发生配合有含交联结构聚合物的光学用树脂组合物及成形体的耐热性降低、或制造含交联结构聚合物时容易发生含交联结构聚合物的粗大化、成块等问题。

[0260] 本申请中,“软质”及“硬质”的聚合物的玻璃化转变温度采用如下的值:使用聚合物手册[Polymer Hand Book(J.Brandrup,Interscience 1989)]中记载的值、利用Fox式算出的值(例如,聚甲基丙烯酸甲酯为105℃、聚丙烯酸丁酯为-54℃)。

[0261] 这里,对于由本发明的光学用树脂组合物形成的成形体,在并不需要特别高的机械强度的情况下,上述交联聚合物层可以为“软质”也可以为“硬质”,其定义如上所述。

[0262] 本申请中,关于含交联结构聚合物,为了表示相对于交联聚合物层,硬质聚合物层发生了何种程度的共价键合,使用接枝率这样的参数。

[0263] 含交联结构聚合物的接枝率是指,在将交联聚合物层的重量设为100的情况下,表示相对于交联聚合物层而接枝的硬质聚合物层的重量比率的指标。该接枝率优选为10～250%、更优选为40～230%、最优选为60～220%。接枝率低于10%时,存在下述隐患:在成形体中含交联结构聚合物容易发生凝聚,透明性降低、或成为异物原因、以及导致机械强度降低。需要说明的是,有时硬质聚合物层的一部分也存在未与交联聚合物层结合(未接枝)的聚合物(也称为自由聚合物),但该自由聚合物也视为属于含交联结构聚合物。

[0264] (交联聚合物层的说明)

[0265] 这里,针对含交联结构聚合物为接枝共聚物的情况下的交联聚合物层进行说明。

[0266] 1.“软质”的交联聚合物层的说明

[0267] 首先,针对“软质”的交联聚合物层进行说明。

[0268] 作为“软质”的交联聚合物层的作用,包括:(1)通过均匀分散在热塑性树脂中而使耐冲击性等机械强度提高、以及(2)抵消热塑性树脂所具有的双折射,从而提高本发明的光学用树脂组合物以及成形体的光学各向同性的作用。

[0269] 关于(1),可通过以使玻璃化转变温度低于20℃的方式适当选择单体并进行聚合来实现。如前所述,优选为由丙烯酸单体形成的橡胶、即丙烯酸类橡胶。

[0270] 关于(2)，针对取向双折射进行说明。本次发现，在对本发明的光学用树脂组合物进行注塑成形的情况下，根据注塑条件、模具形状、浇口形状等的不同，不仅是作为基质成分的热塑性树脂，上述“软质”的交联聚合物也会发生取向，从而产生取向双折射。关于交联聚合物显示取向双折射的程度，根据构成该聚合物的聚合物组成而异，但也依赖于交联度。在交联度高的情况下，即使在容易使树脂发生取向的成形条件下交联聚合物层也不易发生变形(不易发生取向)，不易产生取向双折射。另一方面，在交联度低的情况下，根据成形条件不同，交联聚合物也变得容易取向，从而产生取向双折射。在任一情况下，为了减小成形体中的取向双折射，均需要考虑构成交联聚合物的聚合物组成的取向双折射。作为具体的策略，对于热塑性树脂，以使取向双折射为不同符号的方式来设计交联聚合物的聚合物组成是重要的。

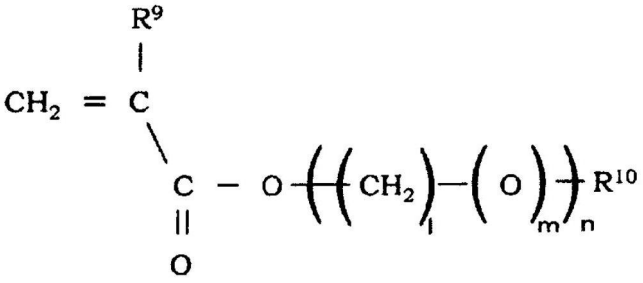
[0271] 以下，针对用于交联聚合物层的优选单体进行说明。

[0272] 在作为基质的热塑性树脂为丙烯酸类树脂的情况下，由于丙烯酸类树脂的取向双折射为负，因此交联聚合物的取向双折射需要为符号不同的正。

[0273] 另一方面，对于有关光弹性双折射的交联聚合物的影响也进行说明。就在一定应力下显示的光弹性双折射而言，交联聚合物不易发生变形，因此对光弹性双折射的贡献变小。存在交联度越低则越容易有利于光弹性双折射的倾向，但与对取向双折射的影响相比，并不需要过多考虑。

[0274] 从以上的观点出发，本发明的交联聚合物层优选是使包含下述通式(4)所示的单体及多官能单体的单体混合物聚合而形成的。

[0275] [化学式15]

[0276] 

···(4)

[0277] R^9表示氢原子、或取代或未取代且直链状或分支状的碳原子数1～12的烷基。R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团，其具有碳环式结构或杂环式结构。作为R^9及R^{10}所任选具有的取代基，可列举例如选自下组中的至少一种：卤素、羟基、羧基、烷氧基、羰基(酮结构)、氨基、酰胺基、环氧基、碳-碳间双键、酯基(羧基的衍生物)、巯基、磺酰基、砜基、及硝基。其中，优选为选自卤素、羟基、羧基、烷氧基及硝基中的至少一种。l表示1～4的整数、优选为1或2。m为0～1的整数。n表示0～10的整数、优选表示0～2的整数、更优选为0或1。

[0278] 式(4)所示的单体优选为式(4)中的R^9为取代或未取代的碳原子数1的烷基的(甲基)丙烯酸类单体。更优选为式(4)中的R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团，且具有碳环式结构的(甲基)丙烯酸类单体。

[0279] 更优选为式(4)中的l为1～2的整数、n为0～2的整数的(甲基)丙烯酸类单体。

[0280] 具体而言，作为具有脂环式基团的单体，可列举：(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯等。另外，作为具有芳香族基团的单体，可列举：(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等。作为具有杂环式结构的单体，可列举：(甲基)丙烯酸五甲基哌啶酯、(甲基)丙烯酸四甲基哌啶酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等。

[0281] 在式(4)所示的(甲基)丙烯酸类单体中，从取向双折射、透明性方面考虑，优选(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。在上述式(4)所示的单体中，从光学各向同性、抵消而减小热塑性树脂的取向双折射、以及透明性的观点出发，最优选(甲基)丙烯酸苄酯。其中，在想要提高耐热性的情况下，甲基丙烯酸苄酯因玻璃化转变温度高而优选。另一方面，在要求强度表现性的情况下，丙烯酸苄酯因玻璃化转变温度低而优选。例如，热塑性树脂为丙烯酸类树脂的情况下，取向双折射为负，因此通过使用具有较大的正的光弹性常数的甲基丙烯酸苄酯，存在甲基丙烯酸苄酯的使用量较少即可、另外含交联结构聚合物的使用量也较少即可等等光学用树脂组合物的设计自由度增加等的优势。另外，在交联聚合物的交联度低、表现出光弹性双折射的情况下，丙烯酸类树脂的取向双折射/光弹性双折射均为负，而相对于此，甲基丙烯酸苄酯的取向双折射/光弹性双折射均为正，因此能够在减小光学用树脂组合物以及成形体的取向双折射的同时，也减小光弹性双折射。

[0282] 从在保持优异的光学各向同性的同时，显示出机械强度的观点出发，结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物层优选是由上述式(4)所示的单体1～100重量%、能够与该单体共聚的其它单官能单体99～0重量%及多官能单体0.05～10重量份(相对于上述式(4)所示的单体及能够与该单体共聚的其它单官能单体的总量100重量份)聚合而成的。在上述式(4)所示的单体及能够与该单体共聚的其它单官能单体的总量100重量%中，上述式(4)所示的单体的使用量优选为1～100重量%、更优选为5～70重量%、最优选为5～50重量%。多官能性单体的添加量低于0.05重量份时，存在不易形成交联体的倾向，超过10重量份时也存在导致成形体的耐冲击性降低的倾向。优选为0.1～5重量份。交联聚合物层可以是将单体全部混合后通过一步聚合而成的层，也可以是改变单体组成而通过2步以上聚合而成的层。

[0283] 本发明中，作为上述式(4)所示的单体，可优选使用甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的任意单体，可以使用任意1种或组合使用。对于要求更高耐热性的用途而言，从玻璃化转变温度的观点出发，优选使用甲基丙烯酸苄酯。

[0284] 作为能够与上述式(4)所示的单体共聚的其它单官能性单体，可列举甲基丙烯酸酯，从聚合性、成本方面出发，优选甲基丙烯酸烷基酯，具体而言，优选烷基的碳原子数为1～12的甲基丙烯酸烷基酯，可以是直链状也可以是支链状。作为其具体例，可列举例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸β-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。另外，还可优选使用丙烯酸酯，从聚合反应性、成本方面考虑，优选丙烯酸烷基酯，具体而言，优选烷基的碳原子数为1～12的丙烯酸烷基酯，可以是直链状也可以是支链状。作为其具体例，可列举：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸β-羟基乙酯、丙烯酸二甲基

氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯等。另外，作为能够共聚的其它单官能性单体，可列举：马来酸酐、柠康酸酐、二甲基马来酸酐、二氯马来酸酐、溴马来酸酐、二溴马来酸酐、苯基马来酸酐、二苯基马来酸酐等未取代和/或取代马来酸酐类、氯乙烯、溴乙烯等卤代乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类、丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯等芳香族乙烯基及其衍生物、偏氯乙烯、偏氟乙烯等偏卤代乙烯、丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸钙等丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钙等甲基丙烯酸及其盐、2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯、2-(羟基甲基)丙烯酸乙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸异丙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸正丁酯、2-(羟基甲基)丙烯酸叔丁酯等(羟基烷基)丙烯酸酯等。这些单体可以单独使用、或将2种以上组合使用。其中，优选为甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯，进一步，由于玻璃化转变温度低、机械强度优异，因此优选为丙烯酸酯，其中优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯，最优选丙烯酸正丁酯。本发明的含交联结构聚合物除了上述交联聚合物层以外，还可以具有1层以上的不同的交联聚合物层。

[0285] (硬质聚合物层的说明)

[0286] 如前所述，作为形成硬质聚合物层的“硬质”的聚合物的必要特性，具有(1)使含交联结构聚合物均匀分散在基质(热塑性树脂)中、以及(2)抵消热塑性树脂所具有的双折射、提高本发明的光学用树脂组合物以及成形体的光学各向同性的作用。

[0287] 关于(1)，可通过适当选择单体并进行聚合、以得到容易与基质成分相容的聚合物的方式来实现。

[0288] 关于(2)，在不是薄壁成形、复杂形状、低温成形条件下的注塑成形的情况下，以及在浇口部附近取向双折射不是很大、未成为问题的情况下，为了使成形体的光弹性常数变得极小，可通过使硬质的聚合物的光弹性常数相对于基质(热塑性树脂)而言为不同符号来实现。另一方面，在注塑成形体中的取向双折射较大、成为问题的情况下，为了使成形体不仅是光弹性常数、取向双折射这两者均极小，可通过使硬质的聚合物的光弹性常数、取向双折射这两者相对于基质(热塑性树脂)而言为不同符号来实现。

[0289] 关于(2)，更为重要的一点在于，能够抵消作为基质的热塑性树脂的双折射的效果对于“硬质”的聚合物层的情况而言较大，对于具有交联结构的聚合物层而言效果较小。可以使含交联结构聚合物的交联聚合物层、硬质聚合物层中的任意一者或两者等(并不限定于特别的层)具有抵消热塑性树脂的双折射的功能，但最优选为“硬质”聚合物层。作为其理由，可推测如下：在基质(热塑性树脂)在成形时聚合物发生取向、或由于施加应力而使得聚合物发生取向的情况下，含交联结构聚合物的聚合物链也沿着基质的聚合物链在外力作用下发生取向的方向而取向，由此可以抵消双折射。此时，具有交联结构的聚合物层相对于外力不易发生变形，因此聚合物链不易发生取向、抵消基质的双折射的效果变小。由于不言自明的是，交联密度越低则越容易受外力作用而变形，因此，即使是具有交联结构的聚合物层，也能够在一定程度上期待抵消基质的双折射的效果，因此可以使包括交联聚合物层在内的接枝共聚物的任意聚合物层具有抵消基质的双折射的功能。优选列举交联聚合物层以外的聚合物层，优选为能够在外力作用下发生取向的聚合物层，具体可列举“硬质”的聚合物层。更优选为不具有交联结构的“硬质”的聚合物层，更进一步优选为含交联结构聚合物的外层、且位于容易与基质直接接触的部位的不具有交联结构的“硬质”的聚合物层。

[0290] 以下,以抵消热塑性树脂所具有的双折射、从而提高本发明的光学用树脂组合物及成形体的光学各向同性的效果高的位于含交联结构聚合物的外层的“硬质”的聚合物层为例进行说明。

[0291] 关于可用于含交联结构聚合物的硬质聚合物层、适于抵消热塑性树脂的光弹性双折射的单体种类,进行选择、使得热塑性树脂和含交联结构聚合物的各自的光弹性常数为不同符号即可。

[0292] 在设定聚合物的光弹性常数的方面,成为参考的具体的单体例如下所示,但并不限定于这些。([ ]内为相应均聚物的光弹性常数)

[0293] 显示正的光弹性双折射的单体:

[0294] 甲基丙烯酸苄酯[$48.4\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0295] 甲基丙烯酸二环戊基酯[$6.7\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0296] 苯乙烯[$10.1\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0297] 对氯苯乙烯[$29.0\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0298] 显示负的光弹性双折射的单体:

[0299] 甲基丙烯酸甲酯[$-4.3\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0300] 甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯[$-1.7\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0301] 甲基丙烯酸2,2,2-三氯乙酯[$-10.2\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0302] 甲基丙烯酸异冰片酯[$-5.8\times10^{-12}Pa^{-1}$]

[0303] 就共聚聚合物的光弹性常数而言,已知与用于共聚的单体种类相对应的各个均聚物的光弹性常数之间成立加成性。例如,对于甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸苄酯(BzMA)的二元共聚体系,已有报道在poly-MMA/BzMA=92/8(wt%),光弹性双折射基本为零。另外,对于2种以上聚合物混合(合金)也同样,与各聚合物所具有的光弹性常数之间成立加成性。由上可知,需要使热塑性树脂和含交联结构聚合物的光弹性常数为不同符号,并对其配合量(wt%)加以调整、使得本发明的光学用树脂组合物以及成形体的光弹性双折射变小。

[0304] 另外,关于共聚聚合物的取向双折射,也已知与用于共聚的单体种类相对应的各个均聚物的固有双折射之间成立加成性。另外,对于2种以上的聚合物混合(合金)也同样,与各聚合物所具有的固有双折射之间成立加成性。关于可用于含交联结构聚合物的硬质聚合物层、适于抵消热塑性树脂的取向双折射的单体种类,进行选择、使得热塑性树脂与含交联结构聚合物的各自的取向双折射为不同符号即可。在设定聚合物的取向双折射的方面,将成为参考的具体的单体(由该单体形成的均聚物的固有双折射)的例子记载如下,但并不限定于这些。需要说明的是,所述固有双折射是聚合物在完全沿一个方向取向的状态时的双折射(取向双折射)。

[0305] 显示正的固有双折射的聚合物:

[0306] 聚甲基丙烯酸苄酯[+0.002]

[0307] 聚苯醚[+0.210]

[0308] 双酚A聚碳酸酯[+0.106]

[0309] 聚氯乙烯[+0.027]

[0310] 聚对苯二甲酸乙二醇酯[+0.105]

[0311] 聚乙烯[+0.044]

[0312] 显示负的固有双折射的聚合物：

[0313] 聚甲基丙烯酸甲酯[-0.0043]

[0314] 聚苯乙烯[-0.100]

[0315] 以上记载了一部分聚合物的光弹性常数、取向双折射的数据，但根据聚合物的不同，并不限定于取向双折射为“正”、光弹性常数为“负”等两者的双折射为相同符号。下述表1中示出了部分均聚物的取向双折射和光弹性双折射(常数)的符号的例子。

[0316] [表1]

[0317]

均聚物	取向双折射的符号	光弹性常数的符号
聚甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	负	负
聚甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯 (3FMA)	正	负
聚甲基丙烯酸苄酯 (BzMA)	正	正

[0318] 已知例如：对于聚(MMA/BzMA＝82/18(wt％))附近的组成而言，取向双折射基本为零、对于聚(MMA/BzMA＝92/8(wt％))附近的组成而言，光弹性双折射(常数)基本为零。这样，在热塑性树脂为丙烯酸类树脂的情况下，多数情况下取向双折射、光弹性常数这两者均为负，因此可知，通过在含交联结构聚合物(特别是外层的硬质的聚合物层)中使用取向双折射及光弹性双折射两者的符号为正的甲基丙烯酸苄酯，可以在抵消光弹性双折射的同时也抵消取向双折射，故优选。

[0319] 以下，针对硬质聚合物层的详细的聚合物组成进行说明。

[0320] 从抵消成为基质的热塑性树脂的光弹性双折射、某些情况下抵消取向双折射的观点、以及提高机械强度、耐热性、为了减少鱼眼等外观缺陷而提高含交联结构聚合物在热塑性树脂中的分散性(即，提高相容性)的观点出发，优选在结构单元中包含上述式(4)所示的单体。作为硬质聚合物层中的上述式(4)所示的单体，可以使用与交联聚合物层中的式(4)所示的单体相同的单体，也可以使用不同的单体。

[0321] 式(4)所示的单体优选为式(4)中的R^9为氢原子、或取代或未取代的碳原子数1的烷基的(甲基)丙烯酸类单体。更优选为式(4)中的R^{10}为取代或未取代的碳原子数1～24的芳香族基团、或取代或未取代的碳原子数1～24的脂环式基团、且具有碳环式结构的(甲基)丙烯酸类单体。

[0322] 更优选为式(4)中的l为1～2的整数、n为0～2的整数的(甲基)丙烯酸类单体。

[0323] 式(4)所示的(甲基)丙烯酸类单体中，优选(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

[0324] 上述式(4)所示的单体中，从光学各向同性、与热塑性树脂的相容性、成形性方面出发，最优选(甲基)丙烯酸苄酯。进一步，甲基丙烯酸苄酯的玻璃化转变温度更高，从耐热性方面出发更为优选。例如，热塑性树脂为丙烯酸类树脂的情况下，光弹性常数为负，因此通过使用具有较大的正的光弹性常数的甲基丙烯酸苄酯，存在甲基丙烯酸苄酯的使用量较

少即可、另外含交联结构聚合物的使用量也较少即可等等光学用树脂组合物的设计自由度增加等的优势。另外，在成形体的取向双折射大、存在实用上的问题的情况下，丙烯酸类树脂的取向双折射/光弹性双折射均为负，而相对于此，甲基丙烯酸苄酯的取向双折射/光弹性双折射均为正，因此能够在减小光学用树脂组合物以及成形体的光弹性双折射的同时，也减小取向双折射。

[0325] 从在保持优异的光学各向同性的同时，使含交联结构聚合物的分散性良好、减少鱼眼等外观缺陷的观点出发，结构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物层优选为由上述式(4)所示的单体1～99重量%、能够与其共聚的其它单官能性单体99～1重量%以及多官能性单体0～2.0重量份(相对于上述式(4)所示的单体以及能够与其共聚的其它单官能性单体的总量100重量份)聚合而成的聚合物。该硬质聚合物层可以是将单体全部混合后通过一步聚合而成的层，也可以是改变单体组成而通过2步以上聚合而成的层。

[0326] 本发明中，作为上述式(4)所示的单体，可优选使用甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯中的任意单体，可以使用任意1种或者组合使用。对于要求更高耐热性的用途而言，从玻璃化转变温度的观点出发，优选使用甲基丙烯酸苄酯。

[0327] 作为能够与上述式(4)所示的单体共聚的其它单官能性单体，可列举甲基丙烯酸酯，从聚合性、成本方面考虑，优选甲基丙烯酸烷基酯，具体而言，优选为烷基的碳原子数为1～12的甲基丙烯酸烷基酯，可以是直链状也可以是支链状。作为其具体例，可列举例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸β-羟基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。另外，还优选使用丙烯酸酯，从聚合反应性、成本方面考虑，优选丙烯酸烷基酯，具体而言，优选为烷基的碳原子数为1～12的丙烯酸烷基酯，可以是直链状也可以是支链状。作为其具体例，可列举：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸β-羟基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯等。另外，作为能够共聚的其它单官能性单体，可列举：马来酸酐、柠康酸酐、二甲基马来酸酐、二氯马来酸酐、溴马来酸酐、二溴马来酸酐、苯基马来酸酐、二苯基马来酸酐等未取代和/或取代马来酸酐类、氯乙烯、溴乙烯等卤代乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类、丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物及其衍生物、偏氯乙烯、偏氟乙烯等偏卤代乙烯、丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸钙等丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钙等甲基丙烯酸及其盐、2-(羟基甲基)丙烯酸甲酯、2-(羟基甲基)丙烯酸乙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸异丙酯、2-(羟基甲基)丙烯酸正丁酯、2-(羟基甲基)丙烯酸叔丁酯等(羟基烷基)丙烯酸酯等。这些单体可以单独使用、或将2种以上组合使用。其中，优选甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷基酯，进一步，从与丙烯酸类热塑性树脂的相容性方面考虑，优选使用甲基丙烯酸甲酯，从抑制链状解聚方面考虑，优选使用丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、或丙烯酸正丁酯。

[0328] 上述式(4)所示的单体的使用量在上述式(4)所示的单体以及能够与其共聚的其它单官能性单体的总量100重量%中，优选为1～99重量%、更优选为5～70重量%、最优选为5～50重量%。

[0329] 从提高成形加工时的热稳定性、提高耐溶剂性、提高含交联结构聚合物的分散性的观点出发，优选使用(甲基)丙烯酸和/或其盐。作为(甲基)丙烯酸的盐，可列举：(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸钙、(甲基)丙烯酸镁、(甲基)丙烯酸铵等。

[0330] 使用(甲基)丙烯酸和/或其盐的情况下，在上述式(4)所示的单体、(甲基)丙烯酸和/或其盐以及能够与其共聚的其它单官能性单体的总量100重量％中，优选包含0.1～30重量％、更优选为0.1～20重量％、进一步优选为0.1～15重量％、进一步优选为0.1～10重量％、最优选为0.1～7重量％。

[0331] 通过使硬质聚合物层中存在源自(甲基)丙烯酸和/或其盐的结构，(甲基)丙烯酸的羧基以及与(甲基)丙烯酸相邻地存在的(甲基)丙烯酸衍生物的烷基在成形加工时会发生脱烷醇化而环化，从而取得酸酐结构。例如，如果与(甲基)丙烯酸相邻的是(甲基)丙烯酸甲酯，则会发生脱甲醇反应而形成酸酐结构。此外，如果与(甲基)丙烯酸相邻的是(甲基)丙烯酸苄酯，则会发生脱苄醇反应而形成酸酐结构。在实际的成形加工时的高温条件下，即使是(甲基)丙烯酸盐，即使在后述的盐凝固处理中源自(甲基)丙烯酸的羧基有时会形成盐，也会解离为游离酸，因此源自(甲基)丙烯酸和/或其盐的结构可以是游离的酸或镁盐、钙盐、铵盐等盐的形态。

[0332] (甲基)丙烯酸形成为酸酐结构的比例因加工条件等热历史而改变，并非所有的(甲基)丙烯酸均需要形成为酸酐结构，对于环化率，根据所需要的特性而任意地进行调整即可。

[0333] 需要说明的是，结构单元中具有上述式(4)所示的(甲基)丙烯酸酯单体的硬质聚合物层中也可以使用每1分子具有2个以上非共轭的反应性双键的多官能性单体。这里，作为多官能性单体，可以同样地使用能够用于交联聚合物层的多官能性单体。从光学各向同性以及分散性的观点出发，硬质聚合物层中的多官能性单体的使用量(相对于上述式(4)所示的单体以及能够与其共聚的其它单官能性单体的总量100重量份)优选为0～2.0重量份、更优选为0～1.0重量份、进一步优选为0～0.5重量份、更进一步优选为0～0.04重量份、最优选为0重量份。

[0334] 含交联结构聚合物的多层结构中优选具有在结构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物层，具有硬质的最外层的情况下，更优选该最外层具有结构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物层。通过在硬质的最外层具有硬质聚合物层，容易与丙烯酸类热塑性树脂相容，能够进一步减小取向双折射以及光弹性常数，进而易于获得光学各向同性优异的成形体。在该硬质的最外层的内侧也可以邻接有具有(甲基)丙烯酸类交联聚合物层((甲基)丙烯酸类橡胶)的软质层。

[0335] 含交联结构聚合物中除了上述硬质聚合物层以外，也可以具有1层以上的不同的硬质聚合物层。

[0336] 作为含交联结构聚合物的优选形态之一，可列举下述形态：具有软质的内层及硬质的外层，且上述内层具有结构单元中具有上述(4)所示的单体的交联聚合物层、上述外层具有结构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物层的形态。该形态从生产性的观点出发是优选的。作为其它优选的形态之一，可列举含交联结构聚合物具有硬质的内层、软质的中间层以及硬质的外层、且上述内层包含至少一种硬质聚合物层、上述中间层具有包含结构单元中具有上述(4)所示的单体的交联聚合物层的软质聚合物层、上述外层具有结

构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物层的形态，该形态也可以进一步具有软质的最内层。本发明中，这些可以适当使用1种，或者可以将2种以上组合使用。

[0337] 本申请中的软质的内层、软质的中间层及软质层(以下称为软质层)是指，由至少1种软质聚合物形成的内层、中间层以及层。

[0338] 另一方面，本申请中的硬质的(最)外层及硬质的内层是指，由至少1种硬质聚合物形成的(最)外层及内层。这里的所述“软质”及“硬质”与上述的“软质”及“硬质”相同。

[0339] 含交联结构聚合物例如在像包含硬质的内层、软质的中间层及硬质的外层的多层结构体那样在最内层具有硬质层的情况下，作为最内层的硬质聚合物，从硬度、耐裂纹性平衡的观点出发，可优选列举：由甲基丙烯酸酯40～100重量％、丙烯酸酯0～60重量％、芳香族乙烯基类单体0～60重量％、多官能性单体0～10重量％、以及能够与甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯及芳香族乙烯基类单体共聚的其它单官能性单体0～20重量％形成的硬质聚合物。

[0340] 含交联结构聚合物例如为包含具有结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物层的软质的内层、以及具有结构单元中具有上述式(4)所示的单体的聚合物层的硬质的外层的多层结构体的情况下，通常是由外层的硬质聚合物完全包覆软质的内层的层结构，但根据软质的内层与硬质的外层的重量比等的不同，也可能会出现用于形成层结构的硬质聚合物量不充分的情况。在这样的情况下，无需形成完全的层结构，也可适当地采用由成为外部的硬质聚合物包覆软质的内层的一部分的结构、或者在软质的内层的一部分上接枝聚合有成为外部的硬质聚合物的结构。需要说明的是，对于其它形态的多层结构体而言也同样适用。

[0341] 含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径优选为20～450nm、更优选为40～350nm、进一步优选为80～300nm、最优选为80～250nm。低于20nm时，可能导致耐冲击性变差。另一方面，如果超过450nm，则可能导致透明性降低。需要说明的是，体积平均粒径可利用动态散射法、通过使用例如MICROTRAC UPA150(日机装株式会社制)来进行测定。这里，所述含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径，具体指的是从含交联结构聚合物粒子的中心起到交联聚合物层为止的粒子的体积平均粒径。含交联结构聚合物具有2层以上交联聚合物层的情况下，指的是直至相对于中心而言位于最外侧的交联聚合物层为止的体积平均粒径。

[0342] 将含交联结构聚合物设为100重量％的情况下，含交联结构聚合物中的交联聚合物的含量优选为10～90重量％、更优选为20～80重量％、进一步优选为30～60重量％、最优选为35～55重量％。低于10重量％时，可能导致所得光学用树脂组合物的耐冲击性等机械强度降低。另一方面，超过90重量％时，存在导致含交联结构聚合物的分散性受损、无法获得成形体的表面的平滑性、产生鱼眼等外观不良的倾向。另外，存在导致硬质聚合物的含量不足，取向时的双折射、光弹性常数变大等无法保持光学各向同性的倾向。

[0343] 含交联结构聚合物的制造方法没有特殊限定，可采用公知的乳液聚合法、乳液-悬浮聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法或溶液聚合法。对于含交联结构聚合物的聚合而言，特别优选乳液聚合法。

[0344] 含交联结构聚合物优选通过多步聚合而得到，例如，可优选使用如下所述地得到的接枝共聚物：即，作为该多步聚合中的至少1步的聚合，在结构单元中具有上述式(4)所示的单体的含交联聚合物的粒子的存在下使含有上述式(4)所示的单体以及能够与其共聚的

其它单官能性单体的单体混合物聚合，由此得到多步聚合的接枝共聚物。

[0345] 通过含有上述式(4)所示的单体以及能够与其共聚的其它单官能性单体的单体混合物的聚合，可形成结构单元中具有上述式(4)所示的单体的硬质聚合物。能够与上述式(4)所示的单体共聚的其它单官能性单体与上述例示相同，可以同样地优选使用。关于能够与上述式(4)所示的单体共聚的其它单官能性单体的优选含量也相同。另外，关于多官能性单体及其配合量，也与上述例示相同，可以同样地优选使用。

[0346] 结构单元中具有上述式(4)所示的单体的含交联聚合物的粒子只要是至少具有结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物的多步聚合物粒子即可，也可以进一步具有由使丙烯酸酯50～100重量％、能够与丙烯酸酯共聚的其它单官能性单体50～0重量％、以及多官能性单体0.05～10重量份(相对于丙烯酸酯以及能够与其共聚的其它单官能性单体的总量100重量份)聚合而成的橡胶((甲基)丙烯酸类交联聚合物)部。就橡胶部而言，可以在将单体成分全部混合后通过1步进行聚合，也可以改变单体组成而分2步以上进行聚合。

[0347] 结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物粒子，只要是作为多步聚合中的至少1步的聚合，是可形成结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物(橡胶部)的聚合即可，没有特殊限定，可以在结构单元中具有上述式(4)所示的单体的交联聚合物的聚合阶段的前和/或后进行硬质聚合物的聚合。

[0348] 其中，从生产性方面考虑，优选使用如下地得到的含交联结构聚合物：

[0349] (b-1)使包含上述式(4)所示的单体1～100重量％及及能够与其共聚的单官能单体99～0重量％、以及多官能单体0.05～10重量份(相对于上述式(4)所示的单体及能够与其共聚的单官能单体的总量100重量份)的单体混合物聚合而得到含(甲基)丙烯酸类橡胶的聚合物粒子，

[0350] (b-2)在上述结构单元中具有上述式(4)所示的单体的含交联聚合物粒子的存在下，使包含上述式(4)所示的单体1～99重量％、能够与该单体共聚的其它单官能单体99～1重量％及多官能单体0～2.0重量份(相对于上述式(4)所示的单体及能够与该单体共聚的其它单官能单体的总量100重量份)的单体混合物聚合，得到接枝共聚物形式的含交联结构聚合物。

[0351] 这里，就(b-1)聚合阶段的单体混合物、和/或(b-2)聚合阶段的单体混合物而言，可以在将单体成分全部混合后通过1步进行聚合，也可以改变单体组成而分2步以上进行聚合。另外，(b-1)中的单体混合物的成分以及它们的优选使用量，与在上述的交联聚合物层中的例示相同。(b-2)中的单体混合物的成分以及它们的优选使用量，与在上述的硬质聚合物层中的例示相同。

[0352] 含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径可与上述的含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径同样地测定，其优选范围也相同。

[0353] 通过乳液聚合来制造含交联结构聚合物的情况下，可使用公知的乳化剂、通过常规的乳液聚合来制造。具体可列举例如：烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠、月桂基硫酸钠、脂肪酸钠、聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等磷酸酯盐等阴离子型表面活性剂、烷基酚类、脂肪族醇类与环氧丙烷、环氧乙烷的反应产物等非离子型表面活性剂等。这些表面活性剂可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。也可以进一步根据需要而使用烷基胺盐

等阳离子型表面活性剂。其中，从使所得含交联结构聚合物的热稳定性提高的观点出发，特别优选使用聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等磷酸酯盐(碱金属、或碱土金属)进行聚合。

[0354] 这样地通过乳液聚合而制造的含交联结构聚合物以在水相中乳化分散有含交联结构聚合物的一次粒子的所谓胶乳的状态而获得。这样的含交联结构聚合物的胶乳多包含伴随含交联结构聚合物粒子的多层聚合的工序而副产的被称为污垢(scale)的、粒径更大的、常常在局部或全体伴生交联结构的聚合物粒子、聚合物块。此外，通过聚合工序，有时会从外部环境中混入包含无机物、气相中或水中的粉尘等异物。这些污垢、异物混入到本发明的光学用树脂组合物中的情况下，会成为引起成形体的光学性缺陷的原因，故不优选。因此，为了减少或除去这些污垢、异物，优选利用筛网或过滤器对含交联结构聚合物的胶乳进行过滤。可用于过滤的筛网、过滤器可广泛适用已出于过滤液态物的目的而被提出的公知的筛网、过滤器，可以在能够使含交联结构聚合物的一次粒子通过的网眼范围内，根据副产的聚合污垢、混入的异物的大小、必要的除去率而对方式、网眼、过滤容量等进行适当选择即可。

[0355] 对于通过乳液聚合而得到的含交联结构聚合物胶乳，通过例如喷雾干燥、冷冻干燥、或通过添加氯化钙、氯化镁等盐、或盐酸、硫酸等酸作为凝固剂进行凝固，并通过适当的加热处理等而使凝固了的树脂成分从水相中分离，并进行洗涤、干燥等已知的方法进行处理，由此得到粉末状的含交联结构聚合物。通过聚合物胶乳的凝固而获得含交联结构聚合物的情况下，作为凝固剂，可使用酸、盐等公知的凝固剂，但从使得到的含交联结构聚合物的成形时的热稳定性提高的观点出发，特别优选使用镁盐、尤其是硫酸镁。

[0356] 就含交联结构聚合物而言，优选以使交联聚合物层或含交联聚合物粒子在光学用树脂组合物100重量份中的含量为1～60重量份的方式进行配合，更优选1～30重量份、进一步优选为1～25重量份。低于1重量份时，可能导致耐冲击性等机械强度降低、以及光弹性常数增大、光学各向同性劣化。另一方面，超过60重量份时，存在导致成形体的耐热性、表面硬度、透明性、色调等变差的倾向。

[0357] 关于热塑性树脂和含交联结构聚合物的配合比率，只要满足上述配合条件则不存在特殊的问题，另外，虽然也依赖于含交联结构聚合物中所含的交联聚合物层的量，但优选在将热塑性树脂和含交联结构聚合物的总量设为100重量％时，含交联结构聚合物为1～99重量％、更优选为1～80重量％、进一步优选为1～60重量％。低于1重量％时，可能导致成形体的耐冲击性等机械强度降低、以及光弹性常数增大等光学各向同性劣化。另一方面，超过99重量％时，存在导致成形体的耐热性、表面硬度、透明性、色调、成形体的表面外观性变差的倾向。

[0358] 本发明的光学用树脂组合物可以将各成分保持粒状的状态而混合，或在利用挤出机制成颗粒状之后，边加热边通过挤出成形、注塑成形、压缩成形、吹塑成形、纺丝成形等，制成与用途相匹配的形状的成形品。在这些成形法中，注塑成形是透镜等复杂立体形状的构件的量产性优异的成形法，但由于要以高速将熔融树脂注入模具并进行赋形/骤冷，因此与例如浇铸成形及压缩成形、熔融挤出成形等相比，存在成形体的残留取向、残留应力均非常大的问题。因此，就以往的透明树脂材料而言，难以将源自残留取向、残留应力的双折射完全除去，而相对于此，本发明的光学用树脂组合物由于双折射不依赖于形状、成形条件而极小，并且，将交联结构聚合物与热塑性树脂的折射率之差设计为较小，因此，成形体内的

光的散射小、透射光的色调也很少着色，因此可得到透明性和光学各向同性优异的由注塑成形得到的光学构件。注塑成形一般而言只要是使用公知的注塑成形机等装置的成形方法则没有特殊限定。注塑成形机可以是立式也可以是卧式。在注塑成形中，一般也可以使用公知的成形技术。

[0359] 由本发明的光学用树脂组合物得到的成形体的特征在于透明性优异，在制成厚度2mm的成形体的情况下，其雾度在6％以下。成形体的雾度值更优选为5.0％以下、进一步优选为4.0％以下、更进一步优选为3.0％以下、更优选为2.0％以下、进一步优选为1.5％以下、更进一步优选为1.0％以下、特别优选为0.7％以下。本发明的成形体的雾度值在上述范围内时，成形体的透明性足够高，适用于要求透明性的光学用途。为了使成形体的雾度在6％以下，使本发明的热塑性树脂与含交联结构聚合物的折射率之差小、从而使入射光不易发生散射是重要的。具体而言，以热塑性树脂的折射率减去含交联结构聚合物的折射率的差值(实测值)计，优选在-0.02～+0.001的范围。上限更优选为0以下、进一步优选低于-0.001。另一方面，下限更优选为-0.015以上、进一步优选为-0.01以上。本发明的实施例中使用的热塑性树脂和含交联结构聚合物的折射率归纳于表3，例如，实施例1的热塑性树脂A1的折射率为1.4965、含交联结构聚合物B3的折射率为1.5048，其差为-0.0083。

[0360] 另外，本发明的注塑成形体的总透光率优选为80％以上、更优选为83％以上、进一步优选为85％以上、更进一步优选为88％以上、特别优选为90％以上。本发明的成形体的总透光率在上述范围内时，成形体的透明性足够高，适用于要求透明性的光学用途。

[0361] 另外，在本发明的注塑成形体中，作为优选的成形体的色调，例如透过YI(黄度指数)优选为18以下、更优选为15以下、进一步优选为10以下、进一步优选为7以下、更进一步优选为4以下、进一步优选为2以下、特别优选为1以下。

[0362] 另外，本发明的光学用树脂组合物的特征在于机械强度、尤其是耐冲击性高。在作为耐冲击性的指标之一的Izod冲击试验中，能够在保持高透明性、色调、光学各向同性的同时，表现出2.0KJ/m^2以上的优异耐冲击性。

[0363] 本发明的成形体的玻璃化转变温度优选为100℃以上、更优选为115℃以上、进一步优选为120℃以上、更进一步优选为124℃以上。玻璃化转变温度在上述范围内时，能够获得耐热性足够优异的成形体，可适用于透镜、显示器、滤光器构件等光学用途等、需要耐热性的用途。

[0364] 就本发明的光学用热塑性树脂而言，从不会产生成形加工时的双折射、可获得不存在实用上的问题的成形体的方面考虑，成形体的取向双折射的值优选为-1.7×10^{-4}～1.7×10^{-4}、更优选为-1.6×10^{-4}～1.6×10^{-4}、进一步优选为-1.5×10^{-4}～1.5×10^{-4}、尤其优选为-1.0×10^{-4}～1.0×10^{-4}、特别优选为-0.5×10^{-4}～0.5×10^{-4}、进一步特别优选为-0.2×10^{-4}～0.2×10^{-4}、最优选为-0.1×10^{-4}～0.1×10^{-4}。

[0365] 另外，优选本发明的成形体的面内相位差也小。更具体而言，面内相位差的绝对值优选为10nm以下、更优选为6nm以下、更优选为5nm以下、进一步优选为3nm以下、特别优选为2nm以下。相位差是以双折射为基础算出的指标值，面内相位差(Re)可利用下式算出。

[0366] $Re=(nx-ny)\times d$

[0367] 上式中，nx、ny分别表示：在将面内的拉伸方向(聚合物链的取向方向)设为X轴、将与X轴垂直的方向设为Y轴时，在各个轴方向上的折射率。另外，d表示成形体的厚度，nx-ny

表示取向双折射。

[0368] 就本发明的光学用树脂组合物而言，从在高温高湿等环境中对成形体施加应力时产生的双折射也较小的方面考虑，成形体的光弹性常数优选为-3.7×10^{-12}～3.7×10^{-12}、更优选为-2×10^{-12}～2×10^{-12}、更进一步优选为-1.5×10^{-12}～1.5×10^{-12}、尤其优选为-1×10^{-12}～1×10^{-12}、特别优选为-0.5×10^{-12}～0.5×10^{-12}、最优选为-0.3×10^{-12}～0.3×10^{-12}。光弹性常数如果为-3.7×10^{-12}～3.7×10^{-12}，则即使在用于透镜等光学构件的情况下，也不会产生相位差不均、或发生图像焦点偏移等光学性缺陷。

[0369] 就本发明的光学用树脂组合物而言，也可以出于调整取向双折射的目的而适当配合日本专利第3648201号、日本专利第4336586号中记载的具有双折射性的无机微粒、或日本专利第3696649号中记载的具有双折射性且分子量为5000以下、优选为1000以下的低分子化合物。

[0370] 另外，本发明的光学用树脂组合物只要包含热塑性树脂和含交联结构聚合物各至少1种即可，只要在满足本发明的目的的范围，可以没有特别限制地添加1种以上的其它树脂。作为其它树脂，可列举例如：热塑性树脂、核壳聚合物、接枝共聚物等多层结构聚合物、嵌段聚合物等热塑性弹性体等。

[0371] 本发明的光学用树脂组合物中也可以根据需要而含有光稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、消光剂、光漫射剂、着色剂、染料、颜料、抗静电剂、热线反射材料、润滑剂、增塑剂、紫外线吸收剂、稳定剂、填料等公知的添加剂、或其它树脂。

[0372] 对于本发明的注塑成形体，可以利用其耐热性、透明性、色调、耐冲击性等机械强度、光学各向同性等性质而将其用于以下的各种用途。具体而言，可以应用于：汽车内外装饰、个人电脑内外装饰、便携设备内外装饰、太阳能电池内外装饰；照相机、VTR、投影仪用摄影透镜、取景器、滤光器、棱镜、菲涅耳透镜等影像领域、CD播放器、DVD播放器、MD播放器等的光盘用拾取透镜、常规相机用镜头、摄像机用镜头、激光拾取用物镜、衍射光栅、全息图、及准直仪透镜、激光打印机用fθ透镜、圆柱透镜、液晶投影仪用聚光透镜及投影透镜、菲涅耳透镜、眼镜用透镜等透镜领域、CD、DVD、MD等的光盘用的光记录领域、液晶用导光板、扩散板等液晶显示器用构件、投影幕、光波导、棱镜、光纤、光开关、光连接器等光通信领域、汽车前灯、尾灯透镜、内透镜、仪表盖、活动车顶等车辆领域、平视显示器等显示器关联构件(例如前面板)、眼镜、隐形眼镜镜片、内视镜用透镜、灭菌处理所必要的医疗用品等医疗设备领域、道路标识、浴室设备、地板材料、道路透光板、双层玻璃用透镜、采光窗、车棚、照明用透镜、照明罩、建材用胶料等建筑/建材领域、微波炉烹调容器(餐具)、家电制品的外罩、玩具、太阳镜、文具等。

[0373] 实施例

[0374] 以下，结合实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不限定于这些实施例。以下，在没有特殊说明的情况下，“份”及“%”代表“重量份”及“重量%”。

[0375] (含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径)

[0376] 含交联结构聚合物的直至交联聚合物层为止的体积平均粒径以交联聚合物粒子胶乳的状态进行了测定。作为测定装置，使用日机装株式会社制MICROTRAC UPA150测定了体积平均粒径(μm)。

[0377] (聚合转化率)

[0378] 首先，采集并精确称量所得浆料的一部分，并将其在热风干燥器中于120℃干燥1小时，精确称量其干燥后的重量作为固体成分量。接着，求出干燥前后的精确称量结果的比率，作为浆料中的固体成分比率。最后，使用该固体成分比率，根据以下的计算式计算出聚合转化率。需要说明的是，在该计算式中，将链转移剂作为进料单体加以处理。

[0379] 聚合转化率(%)

[0380] ＝[(进料原料总重量×固体成分比率-水/单体以外的原料总重量)/进料单体重量]×100

[0381] (接枝率)

[0382] 使所得含交联结构聚合物2g溶解于甲乙酮50ml中，使用离心分离机(日立工机(株)制、CP60E)以转速30000rpm进行1小时离心分离，将不溶成分和可溶成分分离(进行共计3组离心分离操作)。使用所得不溶成分、根据下式计算出接枝率。

[0383] 接枝率(%)＝{(甲乙酮不溶成分的重量-交联聚合物层的重量)/交联聚合物层的重量}×100

[0384] 需要说明的是，交联聚合物层的重量是构成交联聚合物层的单官能性单体的进料重量。

[0385] (酰亚胺化率)

[0386] 酰亚胺化率的计算使用IR如下所述地进行。将产物的颗粒溶解于二氯甲烷，针对其溶液，使用SensIR Tecnologies公司制TravelIR于室温测定了IR光谱。根据得到的IR光谱，由1720cm^{-1}的归属于酯羰基的吸收强度(Absester)和1660cm^{-1}的归属于酰亚胺羰基的吸收强度(Absimide)之比求出酰亚胺化率(Im%(IR))。在此，所述“酰亚胺化率”是指，全部羰基中酰亚胺羰基所占的比例。

[0387] (戊二酰亚胺单元的含量)

[0388] 使用^{1}H-NMR BRUKER AvanceIII(400MHz)进行树脂的^{1}H-NMR测定，求出树脂中的戊二酰亚胺单元或酯单元等各单体单元各自的含量(mol%)，并使用各单体单元的分子量将该含量(mol%)换算为含量(重量%)。

[0389] (酸值)

[0390] 在37.5ml的二氯甲烷及37.5ml的甲醇的混合溶剂中溶解所得戊二酰亚胺丙烯酸类树脂0.3g。滴加2滴酚酞乙醇溶液之后，加入0.1N的氢氧化钠水溶液5ml。将过量的碱用0.1N盐酸进行滴定，利用以所添加的碱与达到中和为止所使用的盐酸之间的毫当量表示的差计算出酸值。

[0391] (折射率)

[0392] 对于热塑性树脂及含交联结构聚合物的折射率，将各组合物加工成片状，并基于JIS K7142、使用Atago公司制阿贝折射仪2T测定了钠D射线波长下的折射率(nD)

[0393] (玻璃化转变温度)

[0394] 使用Seiko Instruments制的差示扫描量热分析装置(DSC)SSC-5200，在经过将试样暂先以25℃/分的速度升温至200℃之后保持10分钟、再以25℃/分的速度将温度降至50℃的预调整之后，在以10℃/分的升温速度升温至200℃期间进行测定，由所得DSC曲线求出积分值(DDSC)，并由其极大点求出了玻璃化转变温度。

[0395] (总透光率、雾度值)

[0396] 对于成形体的总透光率、雾度值，使用(株)日本电色工业NDH-300A、通过JIS K7105中记载的方法进行了测定。

[0397] (透过YI(Yellowness index，黄度指数))

[0398] 使用了基于JIS Z8722标准的测色色差计(日本电色工业(株)制ZE-2000)。测定中使用了通过注塑成形制作的厚度2mm的平板样品。

[0399] (膜厚)

[0400] 对于成形体的膜厚，使用数显千分表(株式会社Mitutoyo制)进行了测定。

[0401] (成形体的取向双折射)

[0402] 从注塑成形体(厚度2mm、15cm×10cm)的中央部切取15mm×90mm(以使长边方向成90mm的方式切取)的试验片，利用自动双折射仪(王子计测株式会社制KOBRA-WR)在温度23±2℃、湿度50±5％下以波长590nm、入射角0°进行了测定。同时也测定了面内相位差Re。

[0403] (关于面内相位差Re，其详情如后所述)

[0404] (面内相位差Re)

[0405] 从厚度2mm、15cm×10cm的注塑成形体切取15mm×90mm(以使长边方向成90mm的方式切取)的试验片。利用自动双折射仪(王子计测株式会社制KOBRA-WR)在温度23±2℃、湿度50±5％下以波长590nm、入射角0°测定了该试验片的面内相位差Re。

[0406] 计算了利用数显千分表(株式会社Mitutoyo制)测定的试验片的厚度d、利用阿贝折射仪(株式会社Atago制3T)测定的折射率n、利用自动双折射仪测定的波长590nm下的面内相位差Re。

[0407] (光弹性常数)

[0408] 从厚度2mm、15cm×10cm的注塑成形体的中央部将试验片切割成15mm×90mm的长条状(以使长边方向成90mm的方式切取)。使用自动双折射仪(王子计测株式会社制KOBRA-WR)在温度23±2℃、湿度50±5％下以波长590nm、入射角0°进行了测定。就测定而言，在将成形体的长边的一边固定、另一边从无负载以每次增加0.5kgf的幅度施加负载直至达到4kgf的状态下测定双折射，并由所得结果计算出由单位应力引起的双折射的变化量。

[0409] 需要说明的是，关于含交联结构聚合物单体的取向双折射、光弹性常数的测定，将含交联结构聚合物单品于190℃进行压制，制作了膜厚500μm的压制板。从所得压制板中央部切取15mm×90mm的试验片，与上述记载同样地进行了测定。

[0410] 对于热塑性树脂，与实施例1同样地制造注塑成形体，并与上述记载同样地进行了测定。

[0411] (耐冲击性)

[0412] 基于ASTM D-256、通过悬臂梁试验(温度23℃、湿度50％)进行了评价。

[0413] (制造例1)

[0414] <戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1)的制造>

[0415] 使用聚甲基丙烯酸甲酯作为原料树脂、使用单甲胺作为酰亚胺化剂，制造了戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1)。

[0416] 在该制造中，使用了将2台挤出反应机串联排列而成的串联型反应挤出机。

[0417] 关于串联型反应挤出机，使用第1挤出机、第2挤出机的直径均为75mm、L/D(挤出机的长度L与直径D之比)均为74的啮合型同向双螺杆挤出机，使用恒重加料机(Kubota(株)

制)向第1挤出机的原料供给口供给原料树脂。

[0418] 使第1挤出机、第2挤出机中各排气口的减压度为-0.095MPa。进一步,利用直径38mm、长2m的配管将第1挤出机与第2挤出机连接,连接第1挤出机的树脂排出口和第2挤出机的原料供给口的部件内压控制机构使用了稳流压力阀。

[0419] 对于从第2挤出机排出的树脂(线料),在通过冷却传送带进行冷却之后,利用造粒机进行切割而制成颗粒。这里,为了对连接第1挤出机的树脂排出口和第2挤出机的原料供给口的部件内压调整或挤出变动加以鉴别,在第1挤出机的排出口、第1挤出机与第2挤出机间的连接部件的中央部、及第2挤出机的排出口设置了树脂压力计。

[0420] 在第1挤出机中,使用聚甲基丙烯酸甲酯树脂(Mw:10.5万)作为原料树脂、使用单甲胺作为酰亚胺化剂,制造了酰亚胺树脂中间体1。此时,使挤出机的最高温部的温度为280℃、螺杆转速为55rpm、原料树脂供给量为150kg/小时、单甲胺的添加量相对于原料树脂100份为2.0份。稳流压力阀设置在即将到达第2挤出机的原料供给口之前,并进行调整使得第1挤出机的单甲胺压入部压力为8MPa。

[0421] 在第2挤出机中,对在后排气口及真空排气口中残存的酰亚胺化剂及副产物进行脱挥之后,添加作为酯化剂的碳酸二甲酯,制造了酰亚胺树脂中间体2。此时,使挤出机的各料筒温度为260℃、螺杆转速为55rpm、碳酸二甲酯的添加量相对于原料树脂100份为3.2份。进一步,在排气口除去酯化剂之后,从模头挤出线料,在水槽中进行冷却之后,利用造粒机进行颗粒化,由此得到了戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1)。

[0422] 得到的戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1)是由通式(1)所示的戊二酰亚胺单元和通式(2)所示的(甲基)丙烯酸酯单元共聚而成的丙烯酸类树脂(A)。

[0423] 对于戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1),按照上述方法测定了酰亚胺化率、戊二酰亚胺单元的含量、酸值、玻璃化转变温度、及折射率。其结果,酰亚胺化率为13%、戊二酰亚胺单元的含量为7重量%、酸值为0.4mmol/g、玻璃化转变温度为130℃、折射率为1.50。戊二酰亚胺丙烯酸类树脂(A1)的光弹性常数的符号为-(负)。

[0424] (制造例2)

[0425] <含交联结构聚合物(B1)的制造>

[0426] 在带搅拌器的8L聚合装置中进料以下物质。

去离子水	200份
聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠	0.05份

[0427]

甲醛次硫酸氢钠	0.11份
乙二胺四乙酸-2-钠	0.004份
硫酸亚铁	0.001份

[0428] 将聚合器内利用氮气进行充分置换而达到实质上无氧的状态之后,使内温为40℃,经135分钟连续地添加了表2所示的丙烯酸类橡胶粒子(B-1)的原料混合物45.266份。在开始追加(B-1)的第12分钟后、第24分钟后、第36分钟后,各向聚合器内添加了聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠(聚氧乙烯月桂基醚磷酸(东邦化学工业株式会社制、商品名:Phosphanol RD-510Y的钠盐)0.2份。添加结束后,进一步继续聚合0.5小时,得到了丙烯酸类橡胶粒子((B-1)的聚合物)。聚合转化率为99.4%。

[0429] 然后，使内温为60℃，加入甲醛次硫酸氢钠0.2份之后，经165分钟连续地添加了表2所示的硬质聚合物层(B-2)的原料混合物55.254份，进一步继续聚合1小时，得到了含交联结构聚合物胶乳。聚合转化率为100.0％。将所得胶乳利用硫酸镁进行盐析、凝固，并进行水洗、干燥，得到了白色粉末状的含交联结构聚合物(B1)。

[0430] 含交联结构聚合物(B1)的橡胶粒子(B-1的聚合物)的平均粒径为133nm。含交联结构聚合物(B1)的接枝率为77％。

[0431] (制造例3)

[0432] 〈含交联结构聚合物(B2)的制造〉

[0433] 在带搅拌器的8L聚合装置中进料以下物质。

去离子水	200 份
聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠	0.05 份
[0434] 甲醛次硫酸氢钠	0.11 份
乙二胺四乙酸-2-钠	0.004 份
硫酸亚铁	0.001 份

[0435] 将聚合器内利用氮气进行充分置换而达到实质上无氧的状态之后，使内温为40℃，经135分钟连续地添加了表2所示的丙烯酸类橡胶粒子(B-1)的原料混合物45.266份。在开始追加(B-1)的第12分钟后、37分钟后、62分钟后、87分钟后，各向聚合器内添加了聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠(聚氧乙烯月桂基醚磷酸(东邦化学工业株式会社制、商品名:Phosphanol RD-510Y的钠盐)0.21份、0.21份、0.21份、0.11份。添加结束后，进一步继续聚合0.5小时，得到了丙烯酸类橡胶粒子((B-1)的聚合物)。聚合转化率为99.9％。

[0436] 然后，使内温为60℃，加入聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠(聚氧乙烯月桂基醚磷酸(东邦化学工业株式会社制、商品名:Phosphanol RD-510Y的钠盐)0.11份、接着加入甲醛次硫酸氢钠0.2份之后，经165分钟连续地添加了表2所示的硬质聚合物层(B-2)的原料混合物55.309份，进一步继续聚合1小时，得到了含交联结构聚合物胶乳。聚合转化率为100.0％。将所得胶乳利用硫酸镁进行盐析、凝固，并进行水洗、干燥，得到了白色粉末状的含交联结构聚合物(B2)。

[0437] 含交联结构聚合物(B2)的橡胶粒子(B-1的聚合物)的平均粒径为117nm。含交联结构聚合物(B2)的接枝率为69％。

[0438] (制造例4)

[0439] 〈含交联结构聚合物(B3)的制造〉

[0440] 在带搅拌器的8L聚合装置中进料以下物质。

去离子水	200 份
聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠	0.05 份
[0441] 甲醛次硫酸氢钠	0.11 份
乙二胺四乙酸-2-钠	0.004 份
硫酸亚铁	0.001 份

[0442] 将聚合器内利用氮气进行充分置换而达到实质上无氧的状态之后，使内温为40℃，经135分钟连续地添加了表2所示的丙烯酸类橡胶粒子(B-1)的原料混合物45.266份。在开始追加(B-1)的第12分钟后、37分钟后、62分钟后、87分钟后，各向聚合器内添加了聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠(聚氧乙烯月桂基醚磷酸(东邦化学工业株式会社制、商品名:Phosphanol RD-510Y的钠盐)0.21份、0.21份、0.21份、0.11份。添加结束后，进一步继续聚合1小时，得到了丙烯酸类橡胶粒子((B-1)的聚合物)。聚合转化率为99.6％。

[0443] 然后，使内温为60℃，加入聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠(聚氧乙烯月桂基醚磷酸(东邦化学工业株式会社制、商品名:Phosphanol RD-510Y的钠盐)0.11份、接着加入甲醛次硫酸氢钠0.2份之后，经165分钟连续地添加了表2所示的硬质聚合物层(B-2)的原料混合物55.254份，进一步继续聚合1小时，得到了含交联结构聚合物胶乳。聚合转化率为99.6％。将所得胶乳利用硫酸镁进行盐析、凝固，并进行水洗、干燥，得到了白色粉末状的含交联结构聚合物(B3)。

[0444] 含交联结构聚合物(B3)的橡胶粒子(B-1的聚合物)的平均粒径为113nm。含交联结构聚合物(B3)的接枝率为84％。

[0445]

[表 2]

含交联结构聚合物 (B)		B1	B2	B3
交联聚合物层 (B-1)	(B) 中的单官能性单体的含量 (份)	45	45	45
	丙烯酸丁酯 (%)	90	90	78
	甲基丙烯酸甲酯 (%)	10	10	
	甲基丙烯酸苄酯 (%)			22
	甲基丙烯酸烯丙酯 (份)	0.225	0.225	0.225
	氢过氧化异丙苯 (份)	0.041	0.041	0.041
(B-1) 的体积平均粒径 (nm)		133	117	113
硬质聚合物层 (B-2)	(B) 中的单官能性单体的含量 (份)	55	55	55
	甲基丙烯酸甲酯 (%)	57.8	46.4	53.1
	丙烯酸丁酯 (%)	4	4	4
	甲基丙烯酸苄酯 (%)	38.2	44.9	38.2
	甲基丙烯酸 (%)		4.7	4.7
	叔十二烷基硫醇 (份)	0	0.055	-
	氢过氧化异丙苯 (份)	0.254	0.254	0.254
含交联结构聚合物单体的双折射的符号	取向双折射	+	+	+
	光弹性常数	+	+	+

[0446] (成形体的制作)

[0447] 在比较例2中,使用了100重量份的A2。

[0448] A2:PMMA树脂SUMIPEX EX(住友化学株式会社)

[0449] 使用带排气孔单螺杆挤出机(HW-40-28:40m/m、L/D=28、田端机械(株)制)将实施例1～2及比较例1～3的组合物在设定温度C1～C3=210℃、C4=220℃、C5=230℃、D=240℃下进行挤出混炼,制成了颗粒。将所得颗粒于90℃干燥3小时以上,然后使用注塑成形机(160MSP-10型、三菱重工(株)制)在料筒温度T3=250℃、T2=250℃、T1=260℃、喷嘴温度N=260℃、注射速度=19.7%、模具温度=60℃)下进行注塑成形,得到了厚度2mm、15cm×

10cm的平板样品。针对所得平板样品，测定了作为透明性的指标的总透光率、雾度、透过YI。

[0450] 另外，在相同注塑成形温度下制作了1/4英寸的试验片，并评价了耐冲击性。结果如表3所示。

[0451]

[表 3]

				实施例			比较例		
				1	2	1	2	3	
热塑性树脂 (A)		种类		A1	A1	A1	A2	A1	
		（份）		59	65	53	100	100	
含交联结构聚合物 (B)		种类		B3	B2	B1	—	—	
		（份）		41	35	47	—	—	
注射物性	平板	厚度	(mm)	2	2	2	2	2	
		玻璃化转变温度	(℃)	123	123	121	108	125	
		总透光率	(%)	90.3	83.1	82.9	92.3	91.7	
		雾度值	(%)	1.4	5.6	7.0	0.6	0.4	
		透过YI		6.8	18.0	18.0	0.8	2.0	
		耐冲击性	悬臂梁试验 (1/4 英寸棒)	kJ/m^2	2.5	2.5	4.3	1.8	1.2
		取向双折射		($\times 10^{-4}$)	±0.00	±0.05	±0.06	-0.30	±0.01
		Re		nm	0.9	9.7	12.3	-60.0	1.2
		光弹性常数($\times 10^{-12}$)		(Pa^{-1})	0.00	0.00	-0.09	-3.84	-4.38
		取向双折射（正交尼科耳试验 有无漏光）			无	仅有少量	仅有少量	有	无
折射率		热塑性树脂 (A)			1.4965	1.4965	1.4965	1.4909	1.4965
		含交联结构聚合物 (B)			1.5048	1.4975	1.4951	—	—
		(A)－(B)			-0.0083	-0.0010	0.0014		

[0452] 可知，实施例1及2中得到的平板样品与比较例3、4中得到的平板样品相比不仅耐冲击性优异，而且光弹性常数小。另外，实施例1的平板样品与比较例1、2的平板样品相比取向双折射小，而且雾度低等透明性优异。

[0453] 进一步，为了比较所得平板样品整体的相位差(Re)，将平板样品(厚度2mm、15cm×10cm)置于2片正交的偏振片之间，实施了确认能够观测到透过光(漏光的有无)的正交尼科耳试验。图1～图5分别是示出了实施例1及2、比较例1～3的正交尼科耳试验的结果的照片。一般而言，在注塑成形的情况下，特别是在浇口近傍部分，树脂容易发生取向，其结果，容易产生由取向双折射引起的漏光(比较例2、图4)。

[0454] 另一方面，如图1所示，可以确认，在由本发明的光学用树脂组合物(实施例1)形成的平板样品中，未观察到那样的漏光。对于比较例3的平板样品而言，也未产生由取向双折射引起的漏光，但由表3可知，与比较例3的平板样品相比，实施例1的平板样品的光弹性双折射(常数)相当小，而且耐冲击性优异。即，本发明的光学用树脂组合物对于要求极高的光学各向同性的透镜、拾取透镜、透镜阵列、平视显示器等显示器材料等面向光学用途的注塑成形体而言也是适宜的材料。另外，还适宜用于要求耐冲击性的光学用途。

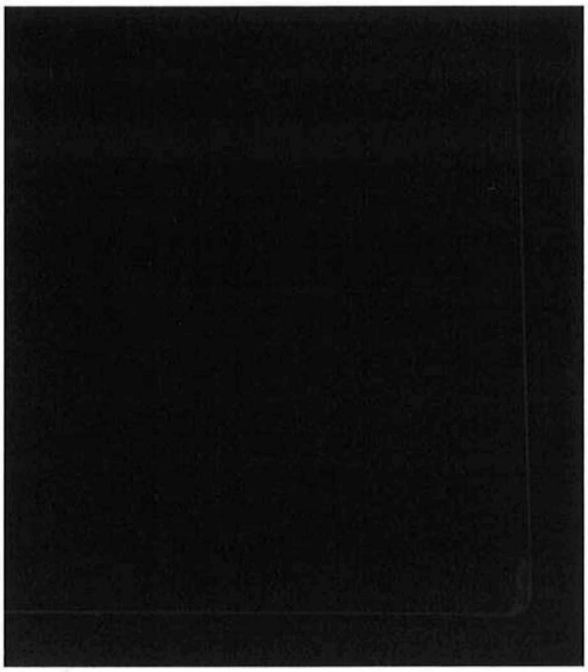


图1

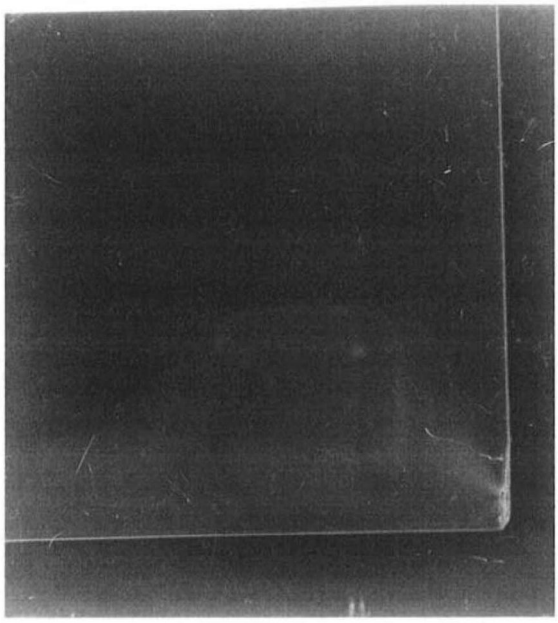


图2

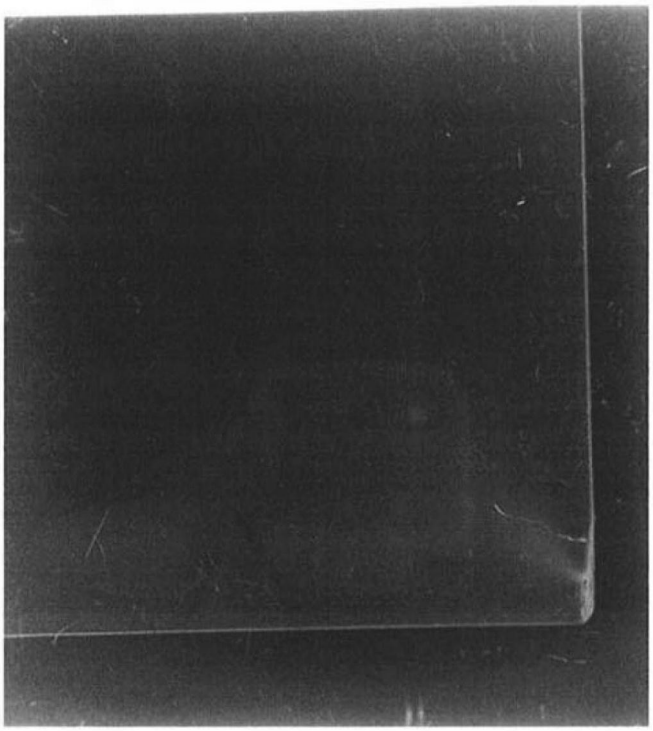


图3

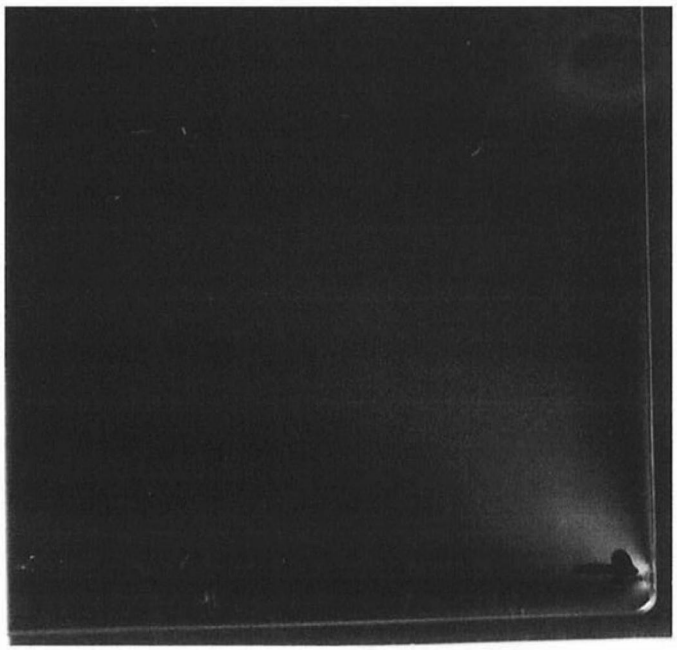


图4

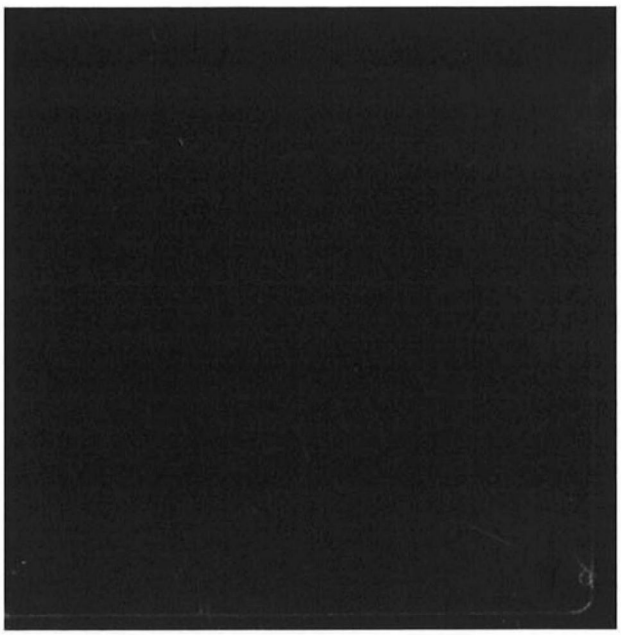


图5