

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 431**

51 Int. Cl.:

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 222/08 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2013 PCT/JP2013/070487**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO2014021265**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2013 E 13825629 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2881770**

54 Título: **Copolímero para película de compensación óptica**

30 Prioridad:

30.07.2012 JP 2012168118

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.05.2017

73 Titular/es:

**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:

**NOGUCHI, TETSUO;
OZAWA, KOICHI;
MATSUMOTO, MASANORI y
SHIMOKOBA, YUICHI**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 613 431 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

Copolímero para película de compensación óptica**Descripción****5 CAMPO TÉCNICO**

[0001] La presente invención se refiere a un copolímero de lámina de compensación óptica. Más particularmente, la presente invención se refiere a un copolímero para lámina de compensación óptica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, que tiene excelente transparencia, resistencia al calor, resistencia de lámina y propiedades ópticas, y capaz de proporcionar una lámina hermosa adecuada para una lámina de compensación óptica.

FONDO

[0002] Como una lámina de compensación óptica de una pantalla de cristal líquido, la lámina estirada obtenida mediante el estiramiento uniaxial o estiramiento biaxial de una lámina de resina se usa ampliamente. Como ejemplo típico de la lámina de compensación óptica, se puede mencionar la lámina de retardo. Una Placa $\lambda/2$ para convertir la dirección de vibración de la luz polarizada o una placa $\lambda/4$ para convertir una luz polarizada circularmente en una luz polarizada linealmente o para convertir una luz polarizada linealmente en una luz polarizada circularmente se utilizan ampliamente.

[0003] Se requiere que la lámina de retardo muestren compensación óptica en una amplia gama de visión. Es una propiedad extremadamente importante para la lámina de retardo tener casi ninguna diferencia de fase incluso para la luz entrante desde una dirección oblicua. Con respecto a dicha propiedad requerida, la Literatura de Patentes 1 describe una pantalla de cristal líquido que comprende un cuerpo laminado de una lámina estirada transparente que tiene una birrefringencia de orientación negativa y una lámina estirada transparente que tiene una birrefringencia de orientación positiva.

[0004] Literatura de Patente 2 da a conocer un método para ampliar el ángulo de visión de la pantalla de cristal líquido mediante el uso de una lámina de compensación óptica estructurada por laminación de una lámina estirada que muestra una birrefringencia de orientación negativa y una lámina estirada que muestra una birrefringencia de orientación positiva de modo que los ejes lentos de cada una de las láminas estiradas sean paralelas, teniendo la lámina de compensación óptica una diferencia en el plano de fase (Re) en el intervalo de 60 a 300 nm, y un parámetro de orientación (Nz) en el rango de $0,5 \pm 0,1$. Además, la Literatura de Patentes 2 describe que una lámina estirada que muestra una birrefringencia intrínseca negativa es una composición de resina de un copolímero de α -olefina y N-fenilmaleimida y un copolímero de acrilonitrilo-estireno.

[0005] Como la resina termoplástica que muestra una birrefringencia orientación positiva, policarbonato y una poliolefina cíclica amorfa pueden mencionarse. Se utilizan adecuadamente para la lámina de compensación óptica debido a la excelente resistencia al calor, transparencia, resistencia de lámina y desarrollo de diferencia de fase. Por otra parte, como la resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, los ejemplos de aplicación práctica son extremadamente raros, ya que cualquiera que sea de resistencia al calor, transparencia, resistencia a la lámina y desarrollo de diferencia de fase es inferior. Los que tienen aplicaciones prácticas se estructuran principalmente uniendo una pluralidad de láminas estiradas que muestran una birrefringencia de orientación positiva con un ángulo apropiado. Por lo tanto, la designación de compensación óptica es complicada y su coste es alto, mientras que el rendimiento de compensación óptica es insuficiente. Desde el punto de vista de la mejora del rendimiento de la compensación óptica, la simplificación del diseño óptico y la reducción del coste, se desea una resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación negativa que se puede aplicar prácticamente para la lámina de compensación óptica.

[0006] Con respecto a tales requisitos, la Literatura de Patente 3 sugiere un copolímero de resina termoplástica que tiene una excelente transparencia, resistencia al calor, capacidad de formación de lámina, resistencia de la lámina, y desarrollo de diferencia de fase; y una lámina estirada que muestra una birrefringencia de orientación negativa. Es cierto que la formabilidad de la lámina es superior con respecto a un proceso de formación de lámina general, sin embargo, las láminas para la compensación óptica requieren una lámina extremadamente hermosa libre de sustancias extrañas. Cuando se fabrica por extrusión en estado fundido, a menudo se usa un filtro polimérico con un tamiz extremadamente pequeño para eliminar sustancias extrañas. En este caso, el copolímero de resina termoplástica de la Literatura de Patente 3 tiene una alta viscosidad en estado fundido, y por lo tanto tiende a permanecer en el filtro de polímero. Además, se requiere alta temperatura para evitar la pérdida de presión, lo que puede dar lugar a una descomposición térmica de la resina que produce espumas y líneas de troquel. Por lo tanto, el rango de aplicación fue limitado.

[0007] La Literatura de Patente 4 describe una lámina ópticamente anisotrópica que es una lámina que comprende resina de estireno estirada biaxialmente (50% en peso o más) que es un monómero que contiene de tipo estireno polímero y monómero de ácido carboxílico insaturado y/o el monómero anhídrido insaturado dicarboxílico como componente monómero.

LISTA DE CITACIÓN

LITERATURA DE PATENTES

5 **[0008]**

[Literatura de Patente 1] JP 2-256023A
 [Literatura de Patente 2] JP 2007-24940A
 [Literatura de Patente 3] WO 2009/031544
 10 [Literatura de Patentes 4] JP 2008-185659A

RESUMEN DE LA INVENCION

PROBLEMA TÉCNICO

15 **[0009]** Un objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero para la lámina de compensación óptica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, que tiene una excelente transparencia, resistencia al calor, resistencia de la lámina, y propiedades ópticas, y capaz de obtener una hermosa lámina adecuada para una lámina de compensación óptica.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

[0010] La presente invención se resume como sigue.

25 (1) Un copolímero para lámina de compensación óptica, que comprende:

- 45 a 80% en masa de una unidad de monómero de vinilo aromático;
- 5 a 45% en masa de una unidad de monómero de éter de ácido (met) acrílico; y
- 5 a 20% en peso de una unidad monómera de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado; donde

30 el copolímero tiene un peso molecular de número promedio (Mn) de $5,5 \times 10^4$ a 09×10^4 y un peso promedio molecular en peso (Mw) de 14×10^4 a 20×10^4 ; y

35 El copolímero tiene una turbidez de 1% o menos, midiéndose la neblina con una muestra de 2 mm de espesor de acuerdo con ASTM D1003.

(2) El copolímero para lámina de compensación óptica de (1), que comprende:

- 40 55 a 75% en masa de la unidad de monómero de vinilo aromático;
- 15 a 35% en masa de la unidad de monómero de éter de ácido (met) acrílico; y
- 10 a 15% en peso de la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado.

45 (3) El copolímero para la lámina de compensación óptica de (1) o (2), en el que la unidad de monómero de vinilo aromático es una unidad de estireno.

(4) El copolímero para lámina de compensación óptica de cualquiera de (1) a (3), en el que la unidad de monómero de éter de ácido (met) acrílico es una unidad de metacrilato de metilo.

50 (5) El copolímero para lámina de compensación óptica de cualquiera de (1) a (4), en el que la unidad monómera de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado es una unidad de anhídrido de ácido maleico.

55 (6) El copolímero para la lámina de compensación óptica de cualquiera de (1) a (5), en el que la lámina de compensación óptica tiene un perfil de índice de refracción de $n_x > n_z > n_y$ y se obtiene laminando la lámina A y la lámina B, obteniéndose la lámina A estirando una lámina de resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, obteniéndose la lámina B estirando una resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación positiva; y el copolímero es una resina termoplástica utilizada para la lámina A.

60 (7) El copolímero para la lámina de compensación óptica de (6), en el que la Lámina A se obtiene estirando una lámina fabricada por extrusión en estado fundido.

(8) El copolímero para la lámina de compensación óptica de (6) o (7), en el que el coeficiente de Nz es de 0,4 a 0,6.

65 (9) El copolímero para lámina de compensación óptica de cualquiera de (6) a (8), en el que:

La lámina A y la lámina B están laminadas de modo que sus ejes lentos se cruzan en ángulos rectos, permitiendo que la diferencia de fase en el plano satisfaga la relación de $Re(450) < Re(590) < Re(750)$, $Re(450) < Re(590)$, y $Re(750) < Re(590)$ es una diferencia de fase en el plano para las longitudes de onda de 450nm, 590nm y 750 nm, respectivamente.

5

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

[0011] La presente invención proporciona un copolímero de lámina de compensación óptica que muestra birrefringencia de orientación negativa, teniendo una excelente transparencia, resistencia al calor, resistencia de la lámina, y propiedades ópticas, y es capaz de obtener una hermosa lámina adecuada para una lámina de compensación óptica.

10

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES

15 <Explicación de términos>

[0012] En la presente memoria descriptiva, la descripción "A a B" significa A o más y B o menos.

[0013] A continuación, se describirán en detalle realizaciones de la presente invención.

20

[0014] Como la unidad de monómero de vinilo aromático, unidades derivadas de diversos monómeros a base de estireno tales como estireno, o-metilo-estireno, m-metilo-estireno, p-metilo estireno, 2,4-dimetilo estireno, etilo estireno, p-terc-butilo estireno, α -metilo estireno, y α -metilo-p-metilo estireno se pueden mencionar. Entre estos, es preferible la unidad de estireno. La unidad de monómero de vinilo aromático puede comprender un tipo de estas unidades o puede comprender dos o más tipos de estas unidades.

25

[0015] A medida que la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico, unidades derivadas de diversos monómeros de éter de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dicitlopentanilo, metacrilato de isobornilo; y se pueden mencionar varios monómeros de éter de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-metilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de decilo. Entre éstos, es preferible la unidad de metacrilato de metilo. La unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico puede comprender un tipo de estas unidades o puede comprender dos o más tipos de estas unidades.

30

[0016] A medida que la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, pueden mencionarse unidades derivadas de diversos monómeros de anhídrido de ácido tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido aconítico. Entre éstos, es preferible la unidad de anhídrido maleico. La unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado puede comprender un tipo de estas unidades o puede comprender dos o más tipos de estas unidades.

35

[0017] Las unidades constitucionales del copolímero de acuerdo con la presente invención es 45 a 80% en masa de la unidad de monómero de vinilo aromático, de 5 a 45% en masa de la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico, y de 5 a 20% en masa de la unidad de monómeros de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado. Preferiblemente, las unidades constitucionales del copolímero son 55 a 75% en peso de la unidad de monómero de vinilo aromático, 15 a 35% en peso de la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico y 10 a 15% en peso de la unidad de monómeros de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado.

40

[0018] El contenido preferible de la unidad de monómero de vinilo aromático es 80% en masa o menos, ya que la resistencia al calor o la resistencia de la lámina se pueden mejorar; y 75% en masa o menos, ya que la resistencia al calor o la resistencia de la lámina pueden mejorarse adicionalmente. El contenido preferible de la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico es de 45% en masa o menos, ya que pueden mejorarse las propiedades ópticas, particularmente la birrefringencia de orientación negativa, y se puede obtener una bella lámina adecuada para compensación óptica cuando un proceso de formación de lámina se realice mediante extrusión por fusión; y 35% en masa o menos, ya que la birrefringencia de orientación negativa puede mejorarse adicionalmente, y se puede obtener una lámina más hermosa. El contenido preferible de la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado es de 20% en masa o menos, puesto que se puede mejorar la resistencia de la lámina y se puede obtener una lámina hermosa adecuada para compensación óptica cuando se realiza un proceso de formación de lámina por extrusión en fusión; y 15% en masa o menos, ya que la resistencia de la lámina se puede mejorar adicionalmente y se puede obtener una lámina más hermosa. Por otra parte, el contenido preferible de la unidad de monómero de vinilo aromático es de 45% en masa o más, ya que se pueden mejorar las propiedades ópticas, particularmente la birrefringencia de orientación negativa, y se puede obtener una hermosa lámina adecuada para compensación óptica cuando se produce un proceso de formación de lámina por extrusión en estado fundido; y 55% en masa o más, ya que la birrefringencia de orientación negativa puede mejorarse adicionalmente, y se puede obtener una lámina más hermosa. El contenido preferible de la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico es de 5% en masa o más, ya que la transparencia y la resistencia de la lámina se pueden mejorar; y 15% en masa o más, puesto que la transparencia y la resistencia de la lámina pueden mejorarse adicionalmente. El contenido

50

55

60

65

preferible de la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado es de 5% en masa o más, puesto que se puede mejorar la resistencia al calor; y 10% en masa o más, ya que la resistencia al calor puede mejorarse adicionalmente.

5 **[0019]** Si es necesario, el copolímero de la presente invención puede contener una unidad de monómero de vinilo copolimerizable distinto de la unidad de monómero aromático de vinilo, la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico, y la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, en una cantidad que no tiene un efecto adverso para el efecto de la presente invención. En este caso, la cantidad preferible es 5% en masa o menos. Como ejemplo de la unidad de monómero de vinilo copolimerizable, las unidades derivadas de monómeros de vinilo de cianuro tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; monómeros de ácido de vinilo carboxílico tales como ácido acrílico y ácido metacrílico; monómeros de maleimida de N-alquilo tales como maleimida de N-metilo, maleimida de N-etilo, Maleimida de N-butilo, y maleimida de N-ciclohexilo; pueden mencionarse monómeros de Maleimida de N-arilo tales como maleimida de N-fenilo, maleimida de N-metilfenilo y maleimida de N-clorofenilo. La unidad de monómero de vinilo copolimerizable puede comprender dos o más tipos de estas unidades.

15 **[0020]** El copolímero de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de $5,5 \times 10^4$ a 9×10^4 , y un peso molecular promedio en peso (Mw) en el intervalo de 14×10^4 a 20×10^4 . Preferiblemente, el peso molecular promedio en número (Mn) está en el intervalo de $6,0 \times 10^{4-8,5}$ a 10^4 , y el peso molecular promedio en peso (Mw) está en el intervalo de $14,5 \times 10^4$ al 19×10^4 . Más preferiblemente, el peso molecular promedio en número (Mn) está en el intervalo de $6,5 \times 10^4$ hasta 8×10^4 , y el peso molecular promedio en peso (Mw) se encuentra en la gama de 15×10^4 al 18×10^4 .

20 **[0021]** El peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw) son valores convertidos a un peso molecular de poliestireno medido por cromatografía de permeación en gel (GPC). Los valores medidos son obtenidos por las siguientes condiciones de medición.

Nombre del instrumento: SYSTEM-21 Shodex (disponible en Showa Denko K.K.)

Columna: PL gel MIXED-B, 3 columnas conectadas en serie

Temperatura: 40°C

30 Detección: índice de refracción diferencial

Eluyente: tetrahidrofurano

Concentración: 2% en masa

Curva de Calibración: se utilizó poliestireno estándar (PS) (disponible de Polymer Laboratories Ltd) para la preparación

35 **[0022]** Cuando el peso molecular promedio en número (Mn) es $5,5 \times 10^4$ o más y el peso molecular promedio en peso (Mw) es 14×10^4 o más, la capacidad de formación de la lámina es excelente, y la resistencia de la lámina obtenida por estiramiento puede mejorarse. Por otro lado, cuando el peso molecular promedio en número (Mn) es de 9×10^4 o menos y el peso molecular promedio en peso (Mw) es 20×10^4 o menos, una hermosa lámina adecuada para compensación óptica se puede obtener cuando un proceso de formación de lámina se realice por extrusión en fusión.

40 **[0023]** El copolímero de la presente invención tiene una turbidez de 1% o menos, la neblina que se mide con una muestra de espesor 2 mm, de acuerdo con ASTM D1003. Preferiblemente, la neblina es de 0,8% o menos, y más preferiblemente 0,6% o menos. Cuando la neblina con respecto a una muestra de 2 mm de espesor es de 1% o menos, se puede obtener una lámina que tiene una distribución de composición de copolímero pequeña y una excelente resistencia a la lámina, y que tiene una transparencia excelente después del proceso de formación o estiramiento de lámina.

45 **[0024]** Aquí, la neblina es un valor de medición obtenido de la siguiente manera. En primer lugar, se preparó una placa de espejo con una longitud de 90 mm, una anchura de 55 mm y un espesor de 2 mm usando una máquina de moldeo por inyección (IS-50EPN, disponible de TOSHIBA MACHINE CO., LTD.), con condiciones de moldeo de una temperatura del cilindro de 230°C y una temperatura de molde de 40°C. A continuación, se sometió la placa de espejo a la medida según ASTM D1003, usando un medidor de turbidez (NDH-1001DP, disponible de NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.).

50 **[0025]** El copolímero de la presente invención se usa adecuadamente para la lámina de compensación óptica, ya que tiene una excelente transparencia para la preservación de la calidad de imagen del dispositivo de cristal líquido; resistencia térmica para prevenir el cambio en birrefringencia de la orientación bajo ambiente de alta temperatura; resistencia de la lámina para el procesamiento de la lámina duradera tal como el procesamiento de estiramiento, el corte y el troquelado; y una propiedad de procesamiento formadora de lámina y estabilidad térmica para obtener una lámina hermosa; y también tiene una birrefringencia de orientación negativa. El término birrefringencia de orientación negativa se refiere a una propiedad que muestra un índice de refracción menor con respecto a la dirección de orientación de las moléculas. En este caso, el término birrefringencia de orientación positiva se refiere a una propiedad que muestra un índice de refracción mayor con respecto a la dirección de orientación de las moléculas. Como lámina de compensación óptica, se utiliza una lámina de retardo o una lámina antirreflectante que se obtiene

controlando la birrefringencia de orientación de una lámina estirada.

[0026] No hay limitación particular con respecto al método para procesar el copolímero de la presente invención en la lámina de compensación óptica. En este caso, el procesamiento puede realizarse mediante técnicas conocidas, tales como el método de extrusión en estado fundido y el método de colada. Generalmente, el método de extrusión en estado fundido es superior al método de fundición en vista del coste energético y de la carga ambiental. Sin embargo, con el fin de obtener una lámina de compensación óptica libre de sustancias extrañas, es necesario utilizar un filtro de polímero con un tamiz extremadamente pequeño. Esto causaría pérdida de presión por el filtro de polímero, dando como resultado la generación de calor por cizallamiento y descomposición térmica. Por otro lado, cuando se instala un gran filtro de polímero, se produce la descomposición térmica debida al polímero que queda en el filtro de polímero, la gelificación o la quema de resina, por lo que resulta difícil obtener una lámina hermosa. Por lo tanto, el método del molde se adopta a menudo. Dado que el copolímero de la presente invención es excelente en resistencia al calor, estabilidad térmica y formabilidad, una lámina de compensación óptica hermosa puede ser procesada también por el método de extrusión en estado fundido. Por lo tanto, es especialmente preferida la aplicación del método de extrusión en estado fundido, que es un método de procesamiento de lámina excelente teniendo en cuenta la productividad, el coste energético y la carga ambiental.

[0027] No hay limitación particular con respecto a la forma en que se aplica el copolímero de la presente invención para la lámina de compensación óptica. Es preferible que se laminen una lámina A estirada que comprende el copolímero de la presente invención y una lámina estirada B que comprende una resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación positiva, obteniendo de este modo una lámina de compensación óptica que tiene un perfil de índice de refracción de $n_x > n_z > n_y$. Es especialmente preferible que la lámina de compensación óptica tenga un coeficiente Nz de 0,4 a 0,6. Aquí, n_x es un índice de refracción en la dirección del eje lento del plano de la lámina de compensación óptica, n_y es un índice de refracción en la dirección del eje rápido del plano de la lámina y n_z es un índice de refracción en la dirección perpendicular con respecto al plano de la lámina, es decir, en la dirección del espesor. El eje lento está en una dirección en la que el índice de refracción dentro del plano de la lámina muestra el valor máximo y el eje rápido está en una dirección perpendicular al eje lento y está dentro del plano de la lámina. El coeficiente de Nz se proporciona mediante la siguiente ecuación (1).

$$Nz = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (1)$$

[0028] Dado que casi no hay diferencia de fase de la luz entrante desde una dirección oblicua, teniendo la lámina de compensación óptica un perfil de índice de refracción $n_x > n_z > n_y$, teniendo especialmente la lámina de compensación óptica un coeficiente de Nz de 0,4 a 0,6, se utiliza como la lámina de compensación óptica para un amplio rango de visión. Sin embargo, cuando una lámina de resina termoplástica que tiene una birrefringencia de orientación negativa se somete al estiramiento uniaxial o el estiramiento biaxial que son métodos de estiramiento generales, la lámina así obtenida tendría un perfil de índice de refracción de $n_z > n_x > n_y$. Por otro lado, cuando una lámina de resina termoplástica que tiene una birrefringencia de orientación positiva se somete al estiramiento uniaxial o el estiramiento biaxial que son métodos de estiramiento generales, la lámina así obtenida tendría un perfil de índice de refracción de $n_x > n_z > n_y$. Por lo tanto, con el fin de obtener una lámina de compensación óptica que tiene un perfil de índice de refracción de $n_x > n_z > n_y$, un método en el que la lámina A preparada por el estiramiento de una resina termoplástica que tiene una birrefringencia de orientación negativa y la lámina B preparada por estiramiento de una resina termoplástica que tiene una birrefringencia de orientación positiva son laminados es eficaz. El copolímero de la presente invención es especialmente adecuado para la lámina A.

[0029] En una forma particularmente preferible de aplicar el copolímero de la presente invención para la lámina de compensación óptica, una lámina estirada A que comprende el copolímero de la presente invención y una lámina estirada B que comprende una resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación positiva se laminan de manera que los ejes lentos se cruzan en ángulo recto. La lámina de compensación óptica así obtenida tendría una diferencia de fase en el plano que satisface la relación de $Re(450) < Re(590) < Re(750)$. Aquí, $Re(450)$, $Re(590)$ y $Re(750)$ son la diferencia de fase en el plano para las longitudes de onda de 450nm, 590nm y 750 nm, respectivamente. Como un ejemplo típico de la lámina de compensación óptica, una placa $\lambda/2$ para convertir la dirección de vibración de la luz polarizada o una placa $\lambda/4$ para convertir una luz polarizada circularmente en una luz polarizada linealmente o para convertir una luz polarizada linealmente en una luz circularmente polarizada se puede mencionar. En este caso, lo ideal es que la diferencia de fase en el plano para cada una de la luz que tiene una longitud de onda en la región de la luz visible sea $\lambda/2$ o $\lambda/4$. Por ejemplo, cuando se utiliza la placa $\lambda/2$, es ideal desde el punto de vista de la compensación de color que $Re(450) = 225m$, $Re(590) = 295n$ m, y $Re(750) = 375$ estén satisfechos. Generalmente para la resina termoplástica, la diferencia de fase en el plano Re tiende a hacerse más grande con una longitud de onda más corta. Esta característica se conoce como característica de dispersión cromática positiva. Por otra parte, la característica opuesta, es decir, la característica en la que la diferencia de fase en el plano Re se hace más pequeña con una longitud de onda más corta se conoce como característica de dispersión de longitud de onda inversa. Como método para obtener una lámina que tiene la característica de dispersión de longitud de onda inversa (es decir, una lámina que satisface la relación de $Re(450) < Re(590) < Re(750)$) laminando la lámina estirada A y la lámina estirada B que tiene la característica de dispersión cromática positiva de modo que los ejes lentos se cruzan en ángulo recto, se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes. Cuando la dependencia de la longitud de onda de la diferencia de fase en el plano Re de la lámina estirada A es

mayor que la de la lámina estirada B, las láminas estiradas se preparan de manera que la diferencia de fase en el plano Re de la lámina estirada A sea menor que la de la lámina estirada B, y luego las láminas se laminan de manera que los ejes lentos se cruzan en ángulo recto. Por consiguiente, se obtiene una lámina que tiene la característica de dispersión de longitud de onda inversa.

5

[0030] Se describirá el método de fabricación del copolímero de la presente invención.

[0031] No existe ninguna limitación particular con respecto al método de polimerización. En este caso, el copolímero puede fabricarse por métodos conocidos tales como polimerización en solución, polimerización en masa, y similares; y la polimerización en solución es preferible. El disolvente utilizado en la polimerización en solución es preferiblemente no polimerizable, ya que apenas produce subproductos, y el efecto adverso es menor. No existe una limitación particular con respecto al tipo de disolvente. Por ejemplo, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y acetofenona; éteres tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilo benceno, xileno y clorobenceno pueden mencionarse. En este caso, desde el punto de vista de la solubilidad de los monómeros y del copolímero, y la facilidad para recoger el disolvente, son preferibles metiletilcetona y metilisobutilcetona. La cantidad de adición del disolvente es preferiblemente de 10 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 30 a 80 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero a obtener. Cuando la cantidad de adición es de 10 partes en masa o más, es preferible con vistas a controlar la velocidad de reacción y la viscosidad de la solución polimérica. Cuando la cantidad de adición es de 100 partes en masa o menos, es preferible con vistas a obtener el número deseado de peso molecular promedio (M_n) y peso molecular promedio (M_w).

10

15

20

25

[0032] El proceso de polimerización puede ser uno cualquiera de los métodos de polimerización de tipo por lotes, el método de polimerización de tipo semi-lotes, y el método de polimerización continua. En este caso, el método de polimerización de tipo de lote es preferible con vistas a obtener el intervalo de peso molecular deseado y la transparencia.

30

35

[0033] No hay ninguna limitación particular en cuanto al tipo de polimerización. En este caso, el método de polimerización radical es preferible en vista de la fabricación mediante un procedimiento simple con alta productividad. No hay ninguna limitación particular con respecto al iniciador de polimerización. Por ejemplo, los peróxidos orgánicos conocidos tales como peróxido de benzoílo, peroxibenzoato de t-butilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, peroxi-isopropilo-monocarbonato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-peroxiacetato de butilo, peróxido de dicumilo y etilo-3,3-di-(t-butilperoxil) butilato; y compuestos de azo conocidos tales como azobisisobutironitrilo, azobisciclohexanocarbonitrilo, azobisometilpropionitrilo y azobisnecilbutironitrilo; puede utilizarse. Estos iniciadores de polimerización pueden ser utilizados por dos o más tipos en combinación. Entre estos, se usan preferiblemente peróxidos orgánicos que tienen la temperatura media de vida de 10 horas en el intervalo de 70 a 110°C.

40

45

50

55

[0034] El copolímero de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de $5,5 \times 10^4$ a 9×10^4 y un peso molecular promedio en peso (M_w) de 14×10^4 a 20×10^4 . Además, el copolímero de la presente invención tiene una turbidez de 1% o menos, midiéndose la neblina con una muestra de 2 mm de espesor de acuerdo con ASTM D1003. No hay ninguna limitación particular con respecto al procedimiento de polimerización siempre que se obtenga el copolímero que satisface las condiciones anteriores. En este caso, para obtener un copolímero que tiene una transparencia con una turbidez de 1% o menos, es necesario llevar a cabo la polimerización para que la distribución de la composición en el copolímero se haga pequeña. Dado que el monómero de vinilo aromático y el monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado tienen una propiedad de copolimerización alternada alta, es preferible añadir el monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado por separado de manera que corresponda con la velocidad de polimerización del monómero de vinilo aromático y el monómero de éter de ácido (met)acrílico. La velocidad de polimerización se puede controlar ajustando la temperatura de polimerización, el periodo de polimerización y la cantidad de adición del iniciador de polimerización. Es preferible añadir el iniciador de polimerización por separado, puesto que la velocidad de polimerización se puede controlar fácilmente. Además, con el fin de obtener un copolímero que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de $5,5 \times 10^4$ a 9×10^4 y un peso molecular promedio en peso (M_w) de 14×10^4 a 20×10^4 , La cantidad de adición del disolvente y la cantidad de adición del agente de transferencia de cadena se ajustarán además del ajuste de la temperatura de polimerización, el periodo de polimerización y la cantidad de adición del iniciador de polimerización. No hay ninguna limitación particular con respecto al agente de transferencia de cadena. Por ejemplo, pueden usarse agentes de transferencia de cadena conocidos tales como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano y 2,4-difenilo-4-metilo-1-penteno.

60

65

[0035] Después de la terminación de la polimerización, estabilizadores térmicos tales como compuestos basados en fenol con impedimento estérico, compuestos a base de lactona, compuestos a base de fósforo, y compuestos basados en azufre; estabilizadores de la luz tales como compuestos basados en aminas dañados, y compuestos basados en benzotriazol; lubricantes; plastificantes; colorantes; agentes anti-estáticos; aceites minerales; y similares se pueden añadir a la solución de polímero según sea necesario. Es preferible que la cantidad de adición de dicho aditivo sea inferior a 0,2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de toda la unidad monomérica. Estos aditivos pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más tipos.

[0036] No hay limitación particular con respecto al método para recoger el copolímero de la presente invención a partir de la solución de polimerización. Aquí, se puede utilizar la técnica de desvolatilización conocida. Por ejemplo, se puede mencionar un método en el que la disolución de polimerización se alimenta continuamente a una extrusora desvolatilizante de doble husillo utilizando una bomba de engranajes, seguido por tratamiento de desvolución del disolvente de polimerización, monómeros sin reaccionar y similares. En este caso, el componente de desvolatilización que incluye el disolvente de polimerización, los monómeros sin reaccionar y similares se pueden recoger por condensación usando un condensador y similares. A continuación, la solución condensada puede purificarse usando una columna de destilación, y el disolvente de polimerización puede ser reciclado.

10 EJEMPLOS

[0037] En lo sucesivo, la presente invención se describirá adicionalmente con referencia a los Ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, se proporcionan meramente como ejemplos, y por lo tanto la presente invención no se limitará a éstos.

15 [Ejemplo 1]

[0038] Una solución anhídrida de ácido maleico del 20% se preparó disolviendo anhídrido de ácido maleico en cetona de isobutilo de metilo de modo que el anhídrido de ácido maleico está contenido en un 20% en masa, y se preparó una solución de hexanoato de un 2% de solución de peroxi-2-etilo de t-butilo se preparó mediante la disolución de t-butilo de peroxi-2-etilhexanoato con metilisobutilcetona de manera que el peroxi-2-etilo hexanoato de t-butilo esté contenido en 2% en masa. Estas soluciones se utilizaron en la polimerización.

[0039] A un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, la solución anhídrida de ácido maleico del 20% (2 kg), estireno (24 kg), metacrilato de metilo (12 kg), t-dodecilmercaptano (30 g), y cetona de isobutilo de metilo (2 kg). El gas en el espacio restante del autoclave se reemplazó con nitrógeno gaseoso, y la temperatura de la mezcla se elevó a 87°C durante 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, se mantuvo la temperatura de la mezcla a 87°C, se añadió por separado una solución de anhídrido de ácido maleico al 20% a una velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y se añadió la solución de t-butilperoxi-2-etilhexanoato al 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 375 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, se terminó la adición separada de la solución de 2-t-butilperoxi-2-etilhexanoato de t-butilo y se añadió 30 g de peroxi-isopropilo-monocarbonato de t-butilo. Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico al 20%, manteniendo por separado la velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 8,25°C/hora tardandO₄horas. La adición por separado de la solución anhídrida de ácido maleico al 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó 18 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-1. El copolímero A-1 así obtenido se sometió a análisis de composición utilizando el método C-13NMR. Posteriormente, el peso molecular se midió usando GPC. Después, una placa de espejo con un espesor de 2 mm se moldeó usando una máquina de molde por inyección, y la turbidez se midió utilizando un medidor de neblina. La velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, resultado del análisis de la composición, resultado de la medición del peso molecular, y el resultado de la medición de turbidez se muestran en la Tabla 1.

[0040] En una cabina limpia que tiene un ambiente limpio de Clase 1000 bajo reglas de legitimación, una lámina que tiene un espesor de 0,2 mm ± 0,01 mm se formó usando el copolímero A-1. Aquí, una máquina de formación de lámina fue equipada con un 40 mmΦ extrusor de un solo tornillo, una bomba de engranajes, un filtro de polímero "DENAFILTER, 5 µm tamiz" (disponible de Nagase & CO., LTD), troquel T de monocapa de anchura de 300 mm, y un equipo de maquinaria/bobinadora "tipo flexible de rollo táctil" (disponible en PLABOR Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd). Además, se midieron propiedades de lámina para las láminas obtenidas. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 3.

55 [Ejemplo 2]

[0041] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y el 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0042] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron 20% de ácido anhídrido de ácido maleico (2,8 kg), estireno (26,4 kg), metacrilato de metilo (8 kg), y t-dodecilmercaptano (40 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 2,0 kg/hora, y el 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se añadió por separado a una velocidad de adición de 375

g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, la adición separada de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 2,0 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 6°C/hora durante 5 horas. La adición por separado de 20% de solución anhídrida de ácido maleico se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 25,2 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la tasa de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-2. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-2 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0043] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo 3]

[0044] solución anhídrida de ácido maleico del 20% y 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0045] A un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (2,4 kg), estireno (28 kg), metacrilato de metilo (5,8 kg), mercaptano de t-dodecilo (16 g), y cetona de isobutilo de metilo (1 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 1,54 kg/hora, se añadió metacrilato de metilo por separado a una velocidad de adición de 100 g/hora, y 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se añadió por separado a una velocidad de adición de 300 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 10 horas. Posteriormente, la adición separada de la 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (32 g). Por otro lado, se añadió solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 1,54 kg/hora, y se añadió metacrilato de metilo por separado, manteniendo la velocidad de adición de 100 g/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 130°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/hora durante 4 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 21,6 kg, y se dio por terminada la adición separada de metacrilato de metilo cuando el importe acumulado de la adición por separado llegó a 1,4 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 130°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-3. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-3 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, la composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0046] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo 4]

[0047] 10% de solución anhídrida de ácido maleico se preparó disolviendo anhídrido de ácido maleico en cetona de isobutilo de metilo de modo que el anhídrido de ácido maleico se contiene por la concentración de masa de 10, y 2% de solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo se preparó mediante dilución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo con cetona de isobutilo de metilo para que el hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo esté contenido por 2% en masa. Estas soluciones se utilizaron en la polimerización.

[0048] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, la solución anhídrida de ácido maleico 10% (2 kg), estireno (24 kg), metacrilato de metilo (14 kg), t-dodecilmercaptano (48 g), y cetona de isobutilo de metilo se añadieron (2 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida ácido maleico del 10% por separado a una velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y la solución de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo del 2% se añadió por

separado a una velocidad de adición de 300 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 10% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 7,5°C/hora durante 4 horas. La adición por separado de la solución anhídrida de ácido maleico del 10% se terminó cuando la cantidad acumulada de la adición separada alcanzó 18 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido del tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-4. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-4 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0049] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo 5]

[0050] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0051] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico al 20% (2 kg), estireno (32 kg), metacrilato de metilo (3 kg), mercaptano de t-dodecilo (30 g), y cetona de isobutilo de metilo (2 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 0,95 kg/hora, se añadió metacrilato de metilo por separado a una velocidad de adición de 53 g/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 333 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 12 horas. Posteriormente, la adición separada de solución de hexanoato de 2-etilo-peroxi de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 0,95 kg/hora, y se añadió metacrilato de metilo por separado, manteniendo la velocidad de adición de 53 g/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 125°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 5°C/hora durante 7 horas. La adición por separado de de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando la cantidad acumulada de la adición separada alcanzó 18 kg, y la adición separada del metacrilato de metilo se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 1 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 125°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido del tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-5. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-5 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0052] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo 6]

[0053] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0054] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (2 kg), estireno (14,5 kg), metacrilato de metilo (17 kg), y t-dodecilmercaptano (30 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 85°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 85°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 2,0 kg/hora, se añadió estireno por separado a una velocidad de adición de 500 g/hora, y se añadió solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% por separado a una velocidad de adición de 600 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 6 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-

butilo (30 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 2,0 kg/hora, y se añadió estireno por separado, manteniendo la velocidad de adición de 500 g/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 115°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/hora durante 3 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó 18 kg, y se dio por terminada la adición separada del estireno cuando el importe acumulado de las sumas por separado alcanzó 4,5 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 115°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó de forma continua a un extrusor de doble tornillo de desvolatilización mediante una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-6. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-6 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0055] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo 7]

[0056] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0057] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (3,5 kg), estireno (28,8 kg), metacrilato de metilo (4 kg), y t-dodecilmercaptano (30 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 2,7 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 500 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 2,7 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 130°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/hora durante 4 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 32,5 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 130°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midieron la tasa de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-7. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-7 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[0058] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 1]

[0059] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0060] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (2 kg), estireno (24 kg), metacrilato de metilo (12 kg), mercaptano de t-dodecilo (30 g), y cetona de isobutilo de metilo (20 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 87°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 87°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 1 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 250 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 12 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (30 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 1 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 5,5°C/hora durante 6 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó 18 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se

5 mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-8. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-8 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

10 **[0061]** La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 2]

15 **[0062]** La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

20 **[0063]** A un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (10 kg), estireno (24 kg), metacrilato de metilo (12 kg), mercaptano de t-dodecilo (30 g), y cetona de isobutilo de metilo (2 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 87°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 87°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 0,85 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 375 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (30 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 0,85 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 8,25°C/hora durante 4 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó los 10 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-9. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-9 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 **[0064]** La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 4.

[Ejemplo Comparativo 3]

45 **[0065]** Una solución anhídrida de ácido maleico del 14% se preparó disolviendo anhídrido de ácido maleico en cetona de isobutilo de metilo de modo que el anhídrido de ácido maleico es contenido por 14% en masa, y se preparó una solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 1% diluyendo hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo con cetona de isobutilo de metilo para que el hexanoato de peroxi-2-etilo t-butilo está contenido en 1% en masa. Estas soluciones se utilizaron en la polimerización.

50 **[0066]** Se añadieron a un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, la solución anhídrida de ácido maleico del 14% (4 kg), estireno (26,4 kg), metacrilato de metilo (8 kg), y t-dodecilmercaptano (4 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 85°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 85°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 14% por separado a una velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 1% se añadió por separado a una velocidad de adición de 150 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 17 horas. Posteriormente, se dio por terminada la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 1%, seguido de extracción de una pequeña cantidad de una muestra de la solución de polimerización, y después monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo. Se añadió (60 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 14% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 1,5 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 5°C/hora durante 7 horas. La adición por separado de la solución anhídrida de ácido maleico del 14% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó 36 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de

polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-10. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-10 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[0067] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 4.

[Ejemplo Comparativo 4]

[0068] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0069] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (2,8 kg), estireno (26,4 kg), metacrilato de metilo (8 kg), y t-dodecilmercaptano (40 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 2,0 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 750 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 8 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 2,0 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 6°C/hora durante 5 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 25,2 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midieron la tasa de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-11. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-11 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[0070] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 4.

[Ejemplo Comparativo 5]

[0071] La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

[0072] Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (8 kg), estireno (0,8 kg), metacrilato de metilo (17,6 kg), y t-dodecilmercaptano (30 g). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 88°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 88°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 2,5 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 250 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 6 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (10 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 2,5 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 120°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 16°C/hora durante 2 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada llegó a 20 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 120°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midieron la tasa de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de los monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-12. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-12 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[0073] La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 4.

[Ejemplo Comparativo 6]

5 **[0074]** La solución anhídrida de ácido maleico del 20% y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se prepararon de una manera similar que en el Ejemplo 1.

10 **[0075]** Para un autoclave de 120 litros equipado con un agitador, se añadieron solución anhídrida de ácido maleico del 20% (1 kg), estireno (36 kg), mercaptano de t-dodecilo (30 g), y cetona de isobutilo de metilo (2 kg). El gas en el espacio restante de la autoclave se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura de la mezcla se elevó a 90°C teniendo 40 minutos con agitación. Después de elevarse la temperatura, la temperatura de la mezcla se mantuvo a 90°C, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado a una velocidad de adición de 0,73 kg/hora, y la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se añadió por separado a una velocidad de adición de 250 g/hora. Aquí, cada una de las soluciones se añadió continuamente durante 16 horas. Posteriormente, la adición separada de la solución de hexanoato de peroxi-2-etilo de t-butilo del 2% se terminó, y se añadió monocarbonato de isopropilo de peroxi de t-butilo (40 g). Por otro lado, se añadió la solución anhídrida de ácido maleico del 20% por separado, manteniendo la velocidad de adición de 0,76 kg/hora, y la temperatura de la mezcla se elevó a 125°C con una velocidad de elevación de la temperatura de 3,5°C/hora durante 10 horas. La adición por separado de solución anhídrida de ácido maleico del 20% se terminó cuando el importe acumulado de la adición separada alcanzó 19 kg. Después de elevarse la temperatura de la mezcla, la mezcla se mantuvo a 125°C durante 1 hora, y se completó la polimerización. Una vez completada la polimerización, una pequeña cantidad de la solución de polimerización se tomó como una muestra, y se midió la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros. La solución de polimerización se alimentó continuamente a un extrusor de desvolatilización de doble tornillo usando una bomba de engranajes, seguido de tratamiento de desvolatilización de cetona de isobutilo de metilo, una pequeña cantidad de monómeros sin reaccionar, y similares, obteniendo de esta manera el copolímero A-13. De una manera similar que en el Ejemplo 1, el copolímero A-13 obtenido de este modo fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, composición, peso molecular, y la neblina. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30 **[0076]** La formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Se muestran los resultados de la medición en la Tabla 4.

[Ejemplo Comparativo 7]

35 **[0077]** El copolímero de estireno-metacrilato de metilo (disponible de DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, nombre de producto: DENKA TX Polymer, nombre de grado: "TX-800LF") fue sometido a medición de la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros, la composición, el peso molecular, y la neblina, como en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

40 **[0078]** la formación de láminas y medición de propiedades de la lámina se realizaron de una manera similar que en el Ejemplo 1. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 4.

[0079] [Tabla 1]

45 [Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
velocidad de polimerización del ST en la terminación de la polimerización	%95,3	94,9	94,7	95,8	92,7	97,8	92,8
velocidad de polimerización de MMA en la terminación de la polimerización	%94,9	95,8	94,9	96,8	94,7	95,6	95,8
velocidad de polimerización del MAH en la terminación de la polimerización	%99,7	99,9	99,7	99,7	99,5	99,8	99,6

ES 2 613 431 T3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
<resultados del análisis de copolímero>		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
análisis de la composición: unidad de ST	masa%	59,8	65,4	69,6	59,6	79,3	47,9	70,9
análisis de la composición: unidad de MMA	masa%	29,8	20,0	17,9	35,2	10,1	41,8	10,1
análisis de la composición: unidad MAH	masa%	10,4	14,6	12,5	5,2	10,6	10,3	19,0
peso molecular medio numérico (Mn) x 10 ⁴	g/mol	7,9	6,6	8,8	5,5	7,7	7,4	6,7
peso molecular medio ponderado (Mw) x 10 ⁴	g/mol	18,0	15,3	19,8	14,1	17,6	17,1	16,9
neblina de placa de 2 mm	%	0,4	0,2	0,6	0,8	0,9	0,4	1,0
* ST, MMA, y MAH en la Tabla son una abreviatura del monómero de estireno, monómero de metacrilato de metilo, y monómero anhídrido de ácido maleico, respectivamente								

[0080] Tabla 2

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Velocidad de polimerización del ST en la terminación de la polimerización	%	95,5	92,9	92,6	98,5	99,9	91,5	
Velocidad de polimerización de MMA en la terminación de la polimerización	%	95,0	94,1	95,0	97,5	95,7	-	
Velocidad de polimerización del MAH en la terminación de la polimerización	%	99,5	99,8	99,8	99,7	96,9	99,3	
<resultados del análisis de copolímeros		A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	TX-800LF
Análisis de la composición: unidad de ST	masa%	59,8	59,3	65,0	66,0	20,7	89,2	54,0
Análisis de la composición: Unidad MMA	masa%	29,8	30,1	20,2	19,8	65,3	0,0	46,0
Análisis de la composición. Unidad MAH	masa%	10,4	10,6	14,8	14,2	14,0	10,8	0,0
Peso molecular medio numérico (Mn) x 10 ⁴	g/mol	5,8	8,3	5,8	5,6	5,3	6,2	6,6
Neblina de placa de 2 mm	%	0,7	3,6	0,8	8,6	1,0	2,8	0,2
*ST, MMA y MAH en la tabla son la abreviatura de monómero de estireno, monómero de metacrilato de metilo y monómero de anhídrido de ácido maleico, respectivamente								

[0081] Aquí, la velocidad de polimerización para cada uno de los monómeros se calculo por el método siguiente.

(1) Velocidad de polimerización de monómero de estireno y velocidad de polimerización del monómero de metacrilato de metilo

5 **[0082]** El monómero de estireno sin reaccionar y monómero de metacrilato de metilo se midieron para cada una de las muestras de solución de polimerización utilizando el siguiente aparato.

10 Nombre del aparato: aparato GC de serie 6890 (disponible de Agilent Technologies)
Columna: columna capilar DB-1 (polisiloxano)

[0083] Cromatografía de gases de temperatura programada se llevó a cabo con la temperatura de la columna inicial de 60°C.

15 (Condiciones de elevación de la temperatura)

[0084]

20 60°C: mantenido durante 16 minutos
60°C a 200°C: elevado por 20°C/min
200°C: mantenido durante 8 minutos

[0085] La velocidad de polimerización se calculó mediante la siguiente ecuación, utilizando los valores de medición obtenidos de este modo.

25 Cantidad de monómero de estireno sin reaccionar = a (ppm)
Cantidad de monómero de metacrilato de metilo sin reaccionar = b (ppm)
Cantidad total de monómero de estireno cargado = d (partes en masa)
30 Cantidad total de monómero de metacrilato de metilo cargado = e (partes en masa)
Cantidad total de monómero de anhídrido de ácido maleico cargado = f (partes en masa)
Cantidad total de disolvente de polimerización cargado = g (partes en masa)

$$\text{Velocidad de polimerización de monómero de estireno (\%)} = 100 - a \times (d + e + f + g) / 100d$$

35 Velocidad de polimerización de monómero de metacrilato de metilo (\%) = $100 - b \times (d + e + f + g) / 100e$

(2) velocidad de polimerización de anhídrido de ácido maleico

[0086] El monómero de anhídrido de ácido maleico sin reaccionar se midió para cada una de las muestras de solución de polimerización utilizando el siguiente aparato.

40 Nombre del aparato: LC-10 (disponible de Shimadzu Corporation)
Detector y análisis de longitud de onda: UV, 230 nm
45 Columna: YMC YMC-PACK ODS-A A-312 (150 mm x 6 mm, 5 µm)
Fase móvil: H₂O/CH₃OH 50/50 (pH 3,3 H₃PO₄)
Velocidad de flujo: 1 ml/min
Cantidad de inyección: 20 µl
50 Procedimiento: La muestra (0,2 g) se pesó en un matraz Erlenmeyer de 50 ml, seguido de la adición de 1,2-dicloroetano (5 ml) para disolver la muestra. Después, se añadió n-hexano (5 ml) a la solución, y la mezcla se sacudió durante 10 a 15 minutos utilizando un agitador para permitir la precipitación de un polímero. El sobrenadante se filtró a través de un filtro de membrana de 0,45 µm. El sobrenadante (3 ml) y agua purificada (3 ml) se añadieron a un tubo de ensayo de medición de 10 ml, y la mezcla se sacudió durante 1 hora. La mezcla se dejó en reposo durante 30 minutos, y después la solución de la capa inferior se analizó por el aparato antes mencionado. Aquí, el análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el cálculo con el método de la curva de calibración absoluta usando una solución estándar de anhídrido de ácido maleico.

[0087] La velocidad de polimerización se calculó mediante la siguiente ecuación, utilizando los valores de medición obtenidos de este modo.

60 Cantidad de monómero de anhídrido de ácido maleico sin reaccionar = c (ppm)
Cantidad total de monómero de estireno cargado = d (partes en masa)
Cantidad total de monómero de metacrilato de metilo cargado = e (partes en masa)
65 Cantidad total de monómero de anhídrido de ácido maleico cargado = f (partes en masa)
Cantidad total de disolvente de polimerización cargado = g (partes en masa)
Velocidad de polimerización de monómero de anhídrido de ácido maleico (\%) = $100 - c \times (d + e + f + g) / 100f$

-Evaluación propiedades de lámina-

[0088] [Tabla 3]

5

[Tabla 3]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
elemento de prueba	unidad	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
aparición en lámina	-	A	A	A	B	B	B	
resistencia de lámina	mJ	11	10	15	5	6	7	5
turbidez de lámina no estirada	%	0.6	0.5	0.9	1.1	1.5	1.8	2.3
temperatura de transición del vidrio	°C	120	128	124	110	119	120	135
diferencia de fase en plano Re(590)	nm	439	474	509	401	572	344	518
diferencia de fase de espesor Rth	nm	-210	-274	-255	-198	-284	-172	-255
Re(590) disminución de la temperatura	°C	125	130	125	110	120	120	140

[0089] [Tabla 4]

[Tabla 4]

	Ejemplo Comparativo 1 A-8	Ejemplo Comparativo 2 A-9	Ejemplo Comparativo 3 A-10	Ejemplo Comparativo 4 A-11	Ejemplo Comparativo 5 A-12	Ejemplo Comparativo 6 A-13	Ejemplo Comparativo 7 TX-800LF
elemento de prueba	unidad	unidad	unidad	unidad	unidad	unidad	unidad
aparición en lámina	B	C	C	C	C	B	A
resistencia de lámina	<3	<3	18	<3	<3	<3	15
turbidez de lámina no estirada	1,5	4,8	12,1	8,9	5,6	3,3	0,6
temperatura de transición del vidrio	120	122(108)	128	123	126	127	99
diferencia de fase en plano Re(590)	muestra rota	muestra rota	479	muestra rota	muestra rota	muestra rota	368
diferencia de fase de espesor Rth	muestra rota	muestra rota	-280	muestra rota	muestra rota	muestra rota	-180
Re(590) disminución de la temperatura	medición inmesurable	medición inmesurable	130	medición inmesurable	medición inmesurable	medición inmesurable	90

[0090] A continuación, se llevó a cabo la evaluación de los métodos siguientes.

(1) Determinación de la aparición de lámina

5 **[0091]** Se observó visualmente el aspecto de 1 m² de la parte central (200 mm de ancho x 5 m de longitud) de la lámina no estirada. El aspecto se determinó como "A", "B", o "C" de acuerdo con los siguientes criterios, y "A" y "B" se determinaron como aceptables.

10 A: lámina hermosa sin defectos encontrados por observación visual y ningún fenómeno defectuoso ocurrió con la lámina

B: lámina con menos de 10 defectos pequeños (aproximadamente de 0,08 a 0,2 mm) que se encuentran por la observación visual y sin fenómeno notable defectuoso, tales como líneas de troquel y fractura de fusión se produjo con la lámina

15 C: lámina con 1 o más defectos notables (defectos de 0,2 mm o más grande que incluyen huecos de aire), 10 o más pequeños defectos encontrados por observación visual, o fenómeno notable defectuoso, tales como líneas de troquel y la fractura de fusión se produjo con la lámina

(2) Resistencia de la lámina

20 **[0092]** Las piezas de ensayo se cortaron de la lámina no estirada. El ensayo de impacto de bola caída se llevó a cabo con las piezas de prueba de acuerdo con las siguientes condiciones, y la energía de impacto en la que el 50% de las piezas de ensayo rotas se midió.

25 Pieza de ensayo: 20 piezas de la lámina no estirada que tiene el tamaño de 50 mm de largo x 50 mm de ancho x 100 ± 5 µm de espesor plomado: bola de hierro de 11 mm de diámetro, 5,45 g de peso de condición de fijación: La lámina se pellizó con un anillo (diámetro interior: 34 mm), y se fijó firmemente por 4 clips colocados en las posiciones superior, inferior, izquierda y derecha.

30 **[0093]** La altura a la que 50% de las piezas de ensayo rotas se midió con un intervalo de 1 cm de acuerdo con JIS K7211. La energía de impacto a la cual 50% de las piezas de ensayo rotas se calculó a partir de los resultados así obtenidos. Aquí, la plantilla de medición no fue capaz de llevar a cabo la prueba para la altura de menos de 5 cm. Por lo tanto, las piezas de ensayo que rompieron con la altura de 5 cm se registraron como "<3 (mJ)". Los que tienen la energía de impacto en la que 50% de las piezas de ensayo rotas siendo 5 (MJ) o más se determinaron como aceptables.

35 (3) Lámina de transparencia

40 **[0094]** La niebla de la lámina no estirada se midió de acuerdo con ASTM D1003. Los que tienen la niebla de 3,0% o menos se determinaron como aceptable.

(4) Propiedades ópticas <Desarrollo de diferencia de fase>

45 **[0095]** La temperatura de transición vítrea de las láminas no estiradas se midieron usando un aparato de DSC "Robot DSC6200 (disponible de Seiko Instruments Inc.". El estiramiento se llevó a cabo por las siguientes condiciones.

Nombre del aparato: aparato de ensayo de estiramiento biaxial EX10-B (disponible de Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

50 Pieza de ensayo: pieza de prueba que tiene el tamaño de 90 mm x 90 mm x 100 ± 5 µm de espesor fue cortado de una temperatura estirada de lámina no estirada: temperatura de transición vítrea de + 5°C velocidad de estiramiento: 25 mm/min

Método de estiramiento: estiramiento uniaxial con una anchura libre, por un factor de 2,0

55 **[0096]** La diferencia en fase en plano Re(590) y la diferencia de fase espesor Rth se midieron con la lámina sometida a estirado uniaxial con una anchura libre, utilizando el aparato descrito a continuación. Los que tienen la diferencia de fase en plano Re(590) de 300 nm o más y la diferencia de fase espesor Rth de menos de 0 nm (negativo) se determinaron como aceptables. Aquí, los que se rompieron durante el estiramiento debido a la falta de resistencia de la lámina se determinaron como inaceptables, ya que eran inmesurables.

60 Nombre del aparato: aparato de medición de la birrefringencia "KOBRA-WR (disponible de Oji Scientific Instruments)" Medición de longitud de onda: 590 nm

(5) Resistencia al calor

65 **[0097]** Las láminas estiradas en (4) se colocaron en una cámara de termostato durante 24 horas, y luego se midió la diferencia de fase en el plano Re(590). La temperatura a la que la diferencia de fase en plano disminuye en 10% o

más se definió como la temperatura de disminución de $Re(590)$. Los que tienen la temperatura de disminución de $Re(590)$ de 110°C o más se determinaron como aceptables. Aquí, la temperatura de la cámara de termostato se varió por 5°C . Las láminas que se rompieron en la evaluación de (4) se determinaron como inaceptables, ya que eran inmesurables.

5 [0098] Los ejemplos del copolímero de lámina de compensación óptica de acuerdo con la presente invención eran excelentes en el aspecto de la lámina, resistencia de la lámina, lámina de transparencia, propiedades ópticas (diferencia de fase de desarrollo negativo), y resistencia al calor. Sin embargo, los ejemplos comparativos del copolímero que no cumpla los requisitos de la presente invención eran inferiores en cualesquiera de aspecto de la
10 lámina, resistencia de la lámina, lámina de transparencia, propiedades ópticas (diferencia de fase de desarrollo negativo), y resistencia al calor.

-Evaluación de aplicabilidad para la lámina de compensación óptica-[Ejemplo 8]

15 [0099] Se utilizó el copolímero A-1 obtenido en el Ejemplo 1 para preparar una lámina no estirada con un espesor de $0,25\text{ mm}$, usando la máquina de formación de lámina descrita en el Ejemplo 1. La formación de la lámina no estirada así obtenida se cortó en un cuadrado de 120 mm a cada lado. Después, utilizando un aparato de estiramiento biaxial (disponible de Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.), la lámina cortada se sometió a estiramiento a 124°C en un factor de $2,5$ en una dirección con una velocidad de estiramiento de 25 mm/min , seguido por estiramiento uniaxial fijo en un
20 factor de 1 en una dirección ortogonal. De acuerdo con ello, se obtuvo la lámina A1 con un espesor de $0,10\text{ mm}$.

[0100] A continuación, se utilizó una resina a base de norborneno (Zeonex "690R", disponible de Zeon Corporation) para preparar una lámina no estirada que tiene un espesor de $0,13\text{ mm}$ de una manera similar. La lámina no estirada así obtenida se cortó en un cuadrado de 120 mm a cada lado. Luego, utilizando un aparato de estiramiento biaxial (disponible de Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.), la lámina cortada se sometió a estiramiento a 135°C en un factor de $2,0$ en una dirección con una velocidad de estiramiento de 25 mm/min , obteniendo de ese modo la lámina B1 uniaxialmente estirada con una anchura libre que tiene un espesor de $0,08\text{ mm}$.
25

[0101] Con respecto a la lámina A1 y la lámina B1, $Re(450)$, $Re(590)$, y $Re(750)$, que son la diferencia de fase en el plano de las longitudes de onda de 450 nm , 590 nm y 750 nm respectivamente, coeficiente N_z , y el índice de refracción tridimensional se midió utilizando el aparato de medición de la birrefringencia "KOBRA-WR (disponible de Oji Scientific Instruments)". Los resultados se muestran en la Tabla 5.
30

[0102] Además, una lámina de capas se obtuvo por capas de lámina A1 y de lámina B1 de modo que sus ejes lentos cruzan en ángulo recto. Con respecto a la lámina de capas así obtenida, $Re(450)$, $Re(590)$, y $Re(750)$, que son la diferencia de fase en plano de las longitudes de onda de 450 nm , 590 nm y 750 nm , respectivamente, y el coeficiente de N_z se midieron usando el aparato de medición de la birrefringencia "KOBRA-WR (disponible de Oji Scientific Instruments)". Los resultados se muestran en la Tabla 5.
35

40 [0103] [Tabla 5]

[Tabla 5]

Ejemplo 8

nombre de muestra	espesor (mm)	Re(450)	Re(590)	Re(750)	nx	ny	nz	coeficiente Nz	birefringencia de orientación
		730	660	643					
Lámina A1	0,08	730	660	643	1,5568	1,5503	1,5588	-0,30	negativo
Lámina B1	0,10	942	942	928	1,5409	1,5295	1,5292	1,03	positivo
lámina laminada	0,18	204	278	284	1,5461	1,5446	1,5454	0,48	-

5 **[0104]** Al utilizar el copolímero de lámina de compensación óptica de la presente invención, una lámina óptica de compensación que logra la característica deseable de la lámina de retardo para mejorar el ángulo de visión de la pantalla de cristal líquido, es decir, una lámina de compensación óptica que tiene una diferencia de fase en plano (Re) de 60 a 300 nm, y un parámetro de orientación (Nz) en el intervalo de $0,5 \pm 0,1$, se pueden preparar. Además, una lámina de compensación óptica que tiene la característica de dispersión de longitud de onda inversa, es decir, una lámina óptica de compensación que satisface la relación de $Re(450) < Re(590) < Re(750)$, se puede obtener. Aquí, la característica de dispersión de longitud de onda inversa es considerada como ideal desde el punto de vista de la compensación de color.

10 **APLICABILIDAD INDUSTRIAL**

15 **[0105]** Según la presente invención, un copolímero de lámina de compensación óptica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, que tiene una excelente transparencia, resistencia al calor, resistencia de lámina, y propiedades ópticas, y es capaz de obtener una lámina hermosa adecuada para una lámina de compensación óptica puede proporcionarse.

Reivindicaciones

1. Un copolímero de lámina de compensación óptica, que comprende:
 - 5 45 a 80% en masa de una unidad de monómero de vinilo aromático;
 - 5 a 45% en masa de un (met) acrílico unidad de monómero de éter de ácido; y
 - 5 a 20% en masa de una unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado; donde

10 el copolímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de $5,5 \times 10^4$ a 9×10^4 y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 14×10^4 a 20×10^4 ; y el copolímero tiene una turbidez de 1% o menos, la neblina que se mide con una muestra de espesor de 2 mm, de acuerdo con ASTM D1003.
2. El copolímero de lámina de compensación óptica de la reivindicación 1, que comprende:
 - 15 55 a 75% en masa de la unidad de monómero de vinilo aromático;
 - 15 a 35% en masa de la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico; y
 - 10 a 15% en masa de la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado.
3. El copolímero de lámina de compensación óptica de la reivindicación 1 o 2, en el que la unidad de monómero de vinilo aromático es una unidad de estireno.
4. El copolímero de lámina de compensación óptica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad de monómero de éter de ácido (met)acrílico es una unidad de metacrilato de metilo.
5. El copolímero de lámina de compensación óptica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la unidad de monómero de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado es una unidad de anhídrido de ácido maleico.
6. El copolímero de lámina de compensación óptica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la lámina de compensación óptica tiene un perfil de índice de refracción de $n_x > n_z > n_y$ y se obtiene mediante la laminación de la lámina A y la lámina B, obteniéndose la lámina A por el estiramiento de una lámina de resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación negativa, lámina B se obtiene estirando una resina termoplástica que muestra una birrefringencia de orientación positiva; y el copolímero es una resina termoplástica usada para la lámina A.
7. El copolímero de lámina de compensación óptica de la reivindicación 6, en el que la lámina A se obtiene por el estiramiento de una lámina fabricada por extrusión en estado fundido.
8. El copolímero de lámina de compensación óptica de la reivindicación 6 o 7, en el que el coeficiente de N_z es de 0,4 a 0,6.
9. El copolímero de lámina de compensación óptica de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que:

45 Lámina A y Lámina B se laminan de manera que los ejes lentos de los mismos se cruzan en ángulo recto, lo que permite la diferencia de fase en plano para satisfacer la relación de $Re(450) < Re(590) < Re(750)$, $Re(450)$, $Re(590)$, y $Re(750)$ siendo la diferencia de fase en el plano de las longitudes de onda de 450 nm, 590 nm y 750 nm, respectivamente.

50