

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6083124号
(P6083124)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int.Cl.			F I		
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CFD
C08G	64/34	(2006.01)	C08G	64/34	
B29C	47/14	(2006.01)	B29C	47/14	
B29K	69/00	(2006.01)	B29K	69:00	
B29L	7/00	(2006.01)	B29L	7:00	

請求項の数 2 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2012-79139 (P2012-79139)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年3月30日(2012.3.30)	(73) 特許権者	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2013-209451 (P2013-209451A)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(43) 公開日	平成25年10月10日(2013.10.10)	(72) 発明者	横木 正志 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内
審査請求日	平成26年11月27日(2014.11.27)	(72) 発明者	北出 拓 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有する、還元粘度が0.30 dL/g以上、1.20 dL/g以下のポリカーボネート樹脂を、押出機で熔融押出成形することにより、ポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造する方法であって、

前記ポリカーボネート樹脂が下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位以外のその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含み、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対して、10 mol%以上95 mol%以下含有し、

該押出機とTダイとの間にギアポンプを設け、該ギアポンプの出口側樹脂圧力変動を30分あたり5%以下とし、かつ該Tダイにおける、前記フィルムの流れ方向のリップ長さを15 mm以上、50 mm以下とし、以下の条件(I)を満たすポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造するポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法。

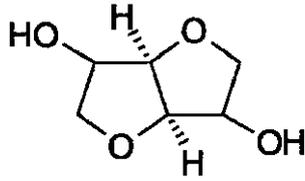
条件(I)： 該フィルムの幅方向の両端部からフィルム幅の10%内側の2点間において、該フィルムの幅方向の一端から他端に向かって50 mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値Tmax - 最小値Tmin」の値が、平均値Taの5%以下であり、

該フィルムの幅方向の中央において、流れ方向に1 mにわたって、50 mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値tmax - 最小値tmin」の値が、平均値taの5%以下である。

10

20

【化 1】



(1)

【請求項 2】

前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が 90 以上、160 以下である、請求 10
項 1 に記載のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂無延伸フィルム、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高透明、高強度、高耐熱などの様々な特性が求められる分野で使用されるフィルムにお 20
いては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、セル
ロース系樹脂などが専ら用いられている。こうしたフィルムには無延伸フィルムと延伸
フィルムとがあるが、近年薄肉化や品質の均一化などの要求がますます高まり、これに
応えるべく、厚さ精度を向上させたフィルムが求められるようになってきている。

【0003】

厚さ精度が特に優れたフィルムを製造するための手法の具体例として、溶液流延法が挙げ 30
られる。溶液流延法とは、樹脂溶液を平滑なドラムやベルト上に連続的に流しこみ、これ
を加熱して溶媒を除去し、フィルムとして巻き取るものである。この方法では、熱劣化が
少なく、傷や異物の欠陥が少なく、厚さ精度が極めて高いフィルムを得ることができるが
、一方で脱溶媒設備が大掛かりで、生産速度が遅く、製造コストが非常に高くなる課題が
あった。

【0004】

これに対し、Tダイ法等の熔融押出法は生産性に優れ、また製造コストも溶液流延法と 30
比較して安価となる利点がある。

【0005】

また、何れかの製膜法によって得られた無延伸フィルムについて延伸を行えば、一般に 40
元の無延伸フィルムより厚さ精度に優れた延伸フィルムを得ることができる。

【0006】

しかし、一般に熔融押出法においては、その工程の様々な要因が絡み合っ 40
て樹脂の吐出に斑や脈動が生じるため、口金からフィルム状に熔融押出される樹脂のネッキング形状や
厚さが揺らぎやすい。さらに、口金とロールとの間で生じる風や熱対流によっても熔融樹
脂が揺らぎやすい。このため、フィルムの幅方向と流れ方向のいずれについても厚さ精度
を十分に向上させることが困難であった。

【0007】

しかし、例えば光学的に等方性を有していることが求められるフィルム用途においては
、延伸させて厚み精度を高める方法を取ることができず、あくまで無延伸フィルムの製造
段階で厚み精度を高める必要がある。

また、例えば光学的に所定の異方性を設計することが求められるフィルム用途におい 50
ては、その配向性を面内で均一にするためには、一般には無延伸の原反を製造する段階で、
高い厚み精度の原反を製造し、これを一定範囲に制御した延伸工程を加えることが必要で
ある。

このように、熔融押出法によって高い厚み精度の原反を製造することが困難にもかかわ 50

らず、前記要求に応じていくためには、これを解決することが求められている。

【0008】

さらに、高透明性、高強度、高耐熱性、高耐候性などの様々な特性を全て満たすような、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂とは異なる新規なポリカーボネート樹脂が提案され、特許文献1, 2には、このようなポリカーボネート樹脂を溶液流延法でフィルム成形する方法が開示され、特許文献3には、溶融押出法によりフィルム成形する方法も開示されている。

しかしながら、このポリカーボネート樹脂を溶融押出成形して得られる無延伸フィルムについては、厚さ精度を大幅に向上させるということ自体がこれまでほとんど検討されておらず、極めて高い厚さ精度の無延伸フィルムは得られていなかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-028441号公報

【特許文献2】国際公開2006/041190号パンフレット

【特許文献3】特開2008-274203号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂を溶融押出成形してなる極めて高い厚さ精度のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記の課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、特定の製造方法を用いることにより、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂を溶融押出成形してなる極めて高い厚さ精度のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は以下を要旨とする。

【0012】

30

[1] 下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有する、還元粘度が0.30dL/g以上、1.20dL/g以下のポリカーボネート樹脂を、押出機で溶融押出成形することにより、ポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造する方法であって、前記ポリカーボネート樹脂が下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位以外のその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含み、下記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対して、10mol%以上95mol%以下含有し、該押出機とTダイとの間にギアポンプを設け、該ギアポンプの出口側樹脂圧力変動を30分あたり5%以下とし、かつ該Tダイにおける、前記フィルムの流れ方向のリップ長さを15mm以上、50mm以下とし、以下の条件(I)を満たすポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造するポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法。

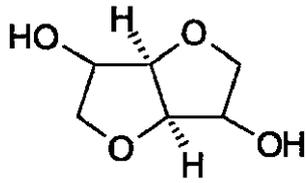
40

条件(I): 該フィルムの幅方向の両端部からフィルム幅の10%内側の2点間において、該フィルムの幅方向の一端から他端に向かって50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値Tmax - 最小値Tmin」の値が、平均値Taの5%以下であり、

該フィルムの幅方向の中央において、流れ方向に1mにわたって、50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値tmax - 最小値tmin」の値が、平均値taの5%以下である。

【0013】

【化 1】



(1)

【 0 0 1 5 】

[2] 前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が90 以上、160 以下である 10
、[1]に記載のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明の製造方法によれば、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂を熔融押出成形することにより、極めて高い厚さ精度のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを得ることができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂を熔融押出成形してなる、極めて高い厚さ精度の無延伸フィルムであるから、高透明性、高強度、高耐熱性、高耐候性、及び厚さ精度が求められる用途に好適に使用 20
することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

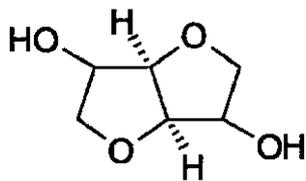
以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されない。

【 0 0 2 0 】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法は、下記式（1）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有するポリカーボネート樹脂を、熔融押出成形することにより、ポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造する方法であって、下記 30
[1]の条件を採用することを特徴とし、好ましくは更に下記[2]～[4]のいずれか1以上の条件を採用する。

【 0 0 2 1 】

【化 2】



(1)

40

【 0 0 2 2 】

[1] Tダイにおける、前記フィルムの流れ方向のリップ長さを15mm以上、50mm以下とする。

[2] 押出機とTダイとの間にギアポンプを設け、該ギアポンプの出口側樹脂圧力変動を30分あたり1%以上、10%以下とする。

[3] Tダイのリップ下端と、冷却ロールとフィルムの中心接触位置との距離（エアギャップ）を10mm以上、60mm以下とする。

[4] 幅方向のネックイン率を92%以上、98%以下とする。

【 0 0 2 3 】

50

なお、本明細書中において、フィルムの「流れ方向」とは、押出成形時に溶融した樹脂組成物をＴダイなどの口金から押し出す際にフィルムが流れる方向（いわゆるＭＤ）を言い、フィルムの「幅方向」とは、「流れ方向」に直交し、かつ床面に対し略水平な方向（いわゆるＴＤ）を言う。

【 0 0 2 4 】

また、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムにおける「無延伸」とは、ポリカーボネート樹脂を溶融押出して成形したフィルムを実質的に延伸することなく得られたものであり、ここで、「実質的に延伸しない」とは、ポリカーボネート樹脂を口金から溶融押出し、冷却ロールなどで冷却固化して平面状となったフィルムに、ロール延伸やテンター延伸などを意図的に施さないことをさす。

10

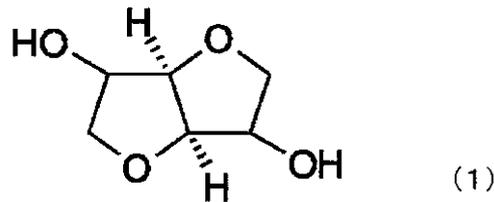
【 0 0 2 5 】

< ポリカーボネート樹脂 >

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、下記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含有するポリカーボネート樹脂である。当該ポリカーボネート樹脂を用いることで、高透明性、高強度、高耐熱性、高耐候性であり、かつ溶融押出成形する際に、極めて高い厚さ精度の無延伸フィルムを得ることができる。

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】



20

【 0 0 2 7 】

前記式（１）で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にある、イソソルビド、イソマンニドおよびイソイデットが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせる用いてもよい。

30

これらのジヒドロキシ化合物は、フェノール性水酸基を有しないため、通常界面法で重合させることは困難であり、本発明に係るポリカーボネート樹脂は、通常炭酸ジエステルを用いたエステル交換反応により製造される。

【 0 0 2 8 】

これらのジヒドロキシ化合物のうち、中でも植物由来の資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手および製造のし易さ、耐光性、光学特性、成形性、耐熱性並びにカーボンニュートラルの面から最も好ましい。

【 0 0 2 9 】

尚、イソソルビドに代表されるような前記式（１）で表される環状エーテル構造を有するジヒドロキシ化合物は、酸素によって徐々に酸化されやすい。このため、保管や、製造時の取り扱いの際には、酸素による分解を防ぐため、水分が混入しないようにし、また、脱酸素剤を用いたり、窒素雰囲気下にしたりすることが肝要である。イソソルビドが酸化されると、蟻酸をはじめとする分解物が発生する。例えば、これら分解物を含むイソソルビドを用いてポリカーボネート樹脂を製造すると、得られるポリカーボネート樹脂に着色が発生したり、物性を著しく劣化させたりする原因となる。あるいは重合反応に影響を与え、高分子量の重合体が得られないこともあり好ましくない。ただし、蟻酸の発生を防止するための安定剤を添加した場合、安定剤の種類によっては、得られるポリカーボネート樹脂に着色が発生したり、物性を著しく劣化させたりすることがある。

40

【 0 0 3 0 】

50

そこで、本発明では、下記のような特定の安定剤を用いることが好ましい。安定剤としては、還元剤、制酸剤、抗酸化剤、脱酸素剤、光安定剤、pH安定剤、熱安定剤等の安定剤を用いることが好ましく、特に酸性下ではジヒドロキシ化合物が変質しやすいことから、塩基性安定剤を含むことが好ましい。このうち還元剤としては、ナトリウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライド等が挙げられ、制酸剤としては水酸化ナトリウム等のアルカリが挙げられる。ただし、アルカリ金属塩の添加は、アルカリ金属が重合触媒となる場合があるので、過剰に添加し過ぎると重合反応を制御できなくなり、好ましくない。

【0031】

塩基性安定剤としては、長周期型周期表 (Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005) における 1 族又は 2 族の金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硼酸塩、脂肪酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性アンモニウム化合物、4 - アミノピリジン、2 - アミノピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、4 - ジエチルアミノピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - メトキシピリジン、4 - メトキシピリジン、2 - ジメチルアミノイミダゾール、2 - メトキシイミダゾール、イミダゾール、2 - メルカプトイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、アミノキノリン等のアミン系化合物が挙げられる。その中でも、その効果と後述する蒸留除去のしやすさから、ナトリウム又はカリウムのリン酸塩、亜リン酸塩が好ましく、中でもリン酸水素 2 ナトリウム、亜リン酸水素 2 ナトリウムが好ましい。

【0032】

これら塩基性安定剤のジヒドロキシ化合物中の含有量に特に制限はないが、ジヒドロキシ化合物の変質を防止する効果の発現と、ジヒドロキシ化合物の変性の抑制についてのバランスを取る観点から、通常、ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001 重量% ~ 1 重量%、好ましくは 0.001 重量% ~ 0.1 重量% である。

【0033】

また、これら塩基性安定剤を含有したジヒドロキシ化合物をポリカーボネート樹脂の製造原料として用いると、塩基性安定剤自体が重合触媒となり、重合速度や品質の制御が困難になるだけでなく、初期色相の悪化を招き、結果的に得られるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの耐光性を悪化させるおそれがあるため、ポリカーボネート樹脂の製造原料として使用する前に塩基性安定剤をイオン交換樹脂や蒸留等で除去することが好ましい。

【0034】

また、保管、製造時の取り扱いの際に生成した酸化分解物を含まないジヒドロキシ化合物を得るために、或いは、前述の塩基性安定剤を除去するためには、ジヒドロキシ化合物の蒸留精製を行うことが好ましい。この場合の蒸留とは単蒸留であっても、連続蒸留であってもよく、特に限定されない。蒸留の条件としてはアルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気において、減圧下で蒸留を実施することが好ましく、熱による変性を抑制するためには、250 以下、好ましくは 200 以下、特に 180 以下の条件で行うことが好ましい。

【0035】

このような蒸留精製により、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物中の蟻酸含有量を 20 重量 ppm 以下、好ましくは 10 重量 ppm 以下、特に好ましくは 5 重量 ppm 以下にすることにより、ポリカーボネート樹脂製造時の重合反応性を損なうことなく、色相や熱安定性に優れたポリカーボネート樹脂の製造が可能となる。蟻酸含有量の測定はイ

10

20

30

40

50

オンクロマトグラフィーを使用し、以下の手順に従い行われる。以下の手順では、代表的なジヒドロキシ化合物として、イソソルビドを例とする。

【0036】

イソソルビド約0.5gを精秤し50mlのメスフラスコに採取して純水で定容する。標準試料として蟻酸ナトリウム水溶液を用い、標準試料とリテンションタイムが一致するピークを蟻酸とし、ピーク面積から絶対検量線法で定量する。

イオンクロマトグラフは、Dionex社製のDX-500型を用い、検出器には電気伝導度検出器を用いる。測定カラムとしては、Dionex社製ガードカラムにAG-15、分離カラムにAS-15を用いる。測定試料を100 μ lのサンプルループに注入し、溶離液に10mM-NaOHを用い、流速1.2ml/分、恒温槽温度35で測定する。サプレッサーには、メンブランサプレッサーを用い、再生液には12.5mM-H₂SO₄水溶液を用いる。

10

【0037】

前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造は剛直であるため、ポリカーボネート樹脂中の前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造が多すぎると、硬く、脆くなる傾向があり、成形性または機械物性が低下する傾向がある。逆に少なすぎると、ポリカーボネート樹脂の耐熱性が低下しフィルムとして使用が困難な場合がある。そのため、ポリカーボネート樹脂の製造には、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と共に、その他のジヒドロキシ化合物を用いることにより、ポリカーボネート樹脂の柔軟性の改善または成形性の改善などの効果を得ることが好ましい。

20

【0038】

ポリカーボネート樹脂の柔軟性の付与等のためにポリカーボネート樹脂に前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位以外のその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を導入する場合、本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対して、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を、通常10mol%以上含むことが好ましく、より好ましくは15mol%以上、特に好ましくは20mol%以上である。また、通常95mol%以下含むことが好ましく、より好ましくは90mol%以下、特に好ましくは85mol%以下である。

【0039】

ジヒドロキシ化合物に由来する全構造単位に対する、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有量が10mol%以上であれば、耐熱性が不足したり、熱によりフィルムが変形したりするおそれが小さいため好ましい。一方、この含有量が95mol%以下であれば、吸水率が低くなり、また熱による劣化が少なくなることから、色調が悪化するおそれが小さいため好ましい。また、ポリカーボネート樹脂を十分に高分子量化できるため、耐衝撃性に優れ、フィルムが破断するおそれが小さいため好ましい。

30

【0040】

前記ポリカーボネート樹脂に導入される前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位以外のその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位としては、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位や脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が挙げられる。その脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、次のようなものが挙げられる。

40

【0041】

<脂肪族ジヒドロキシ化合物>

脂肪族ジヒドロキシ化合物として、例えば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、水素化ジリノレイルグリコール、水素化ジオレイルグリコール等が挙げられる。

50

【0042】

尚、前記例示化合物は、本発明に使用し得る脂肪族ジヒドロキシ化合物の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの脂肪族ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0043】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂において、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とのモル比率は、任意の割合で選択できるが、前記モル比率を調整することで、剛性と耐衝撃性のバランスを取ったり、適当な成形加工性を設計したりすることができる。

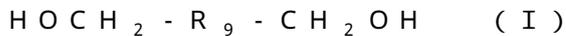
【0044】

<脂環式ジヒドロキシ化合物>

脂環式ジヒドロキシ化合物としては、特に限定されないが、通常、5員環構造又は6員環構造を含む化合物が挙げられる。脂環式ジヒドロキシ化合物が5員環構造又は6員環構造であることにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性が高くなる傾向がある。6員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。脂環式ジヒドロキシ化合物に含まれる炭素数は通常70以下であり、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下である。炭素数が70以下の脂環式ジヒドロキシ化合物であれば、合成・精製しやすく、また安価で入手しやすいため好ましい。

【0045】

5員環構造又は6員環構造を含む脂環式ジヒドロキシ化合物としては、具体的には、下記一般式(I)又は(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物が挙げられる。



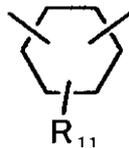
(但し、式(I)、式(II)中、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数4～炭素数20のシクロアルキル構造を含む二価の基を表す。)

【0046】

前記一般式(I)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジメタノールとしては、一般式(I)において、 R_9 が下記一般式(Ia)(式中、 R_{11} は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数12のアルキル基を表す。)で示される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【0047】

【化4】



(Ia)

【0048】

前記一般式(I)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノールとしては、一般式(I)において、 R_9 が下記一般式(Ib)(式中、 n は0又は1を表す。)で表される種々の異性体を包含する。

【0049】

10

20

30

40

【化5】



(Ib)

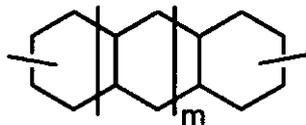
【0050】

前記一般式(I)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジメタノール又は、トリシクロテトラデカンジメタノールとしては、一般式(I)において、R₉が下記一般式(Ic)(式中、mは0、又は1を表す。)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2,6-デカリンジメタノール、1,5-デカリンジメタノール、2,3-デカリンジメタノール等が挙げられる。

10

【0051】

【化6】



(Ic)

20

【0052】

また、前記一般式(I)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジメタノールとしては、一般式(I)において、R₉が下記一般式(Id)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2,3-ノルボルナンジメタノール、2,5-ノルボルナンジメタノール等が挙げられる。

【0053】

【化7】



(Id)

30

【0054】

一般式(I)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジメタノールとしては、一般式(I)において、R₉が下記一般式(Ie)で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1,3-アダマンタンジメタノール等が挙げられる。

【0055】

【化8】

40



(Ie)

【0056】

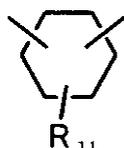
また、前記一般式(II)で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるシクロヘキサンジオールは、一般式(II)において、R₁₀が下記一般式(IIa)(式中、R₁₁は水素原子、置換又は無置換の炭素数1~炭素数12のアルキル基を表す。)で表される種

50

々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1, 2 - シクロヘキサンジオール、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、2 - メチル - 1, 4 - シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

【0057】

【化9】



(I Ia)

10

【0058】

前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるトリシクロデカンジオール、ペンタシクロペンタデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R_{10} が下記一般式 (I I b) (式中、 n は 0 又は 1 を表す。) で表される種々の異性体を包含する。

【0059】

【化10】



(I I b)

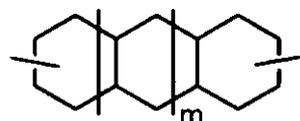
20

【0060】

前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるデカリンジオール又は、トリシクロテトラデカンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R_{10} が下記一般式 (I I c) (式中、 m は 0、又は 1 を表す。) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 6 - デカリンジオール、1, 5 - デカリンジオール、2, 3 - デカリンジオール等が用いられる。

【0061】

【化11】



(I I c)

30

【0062】

前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるノルボルナンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R_{10} が下記一般式 (I I d) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、2, 3 - ノルボルナンジオール、2, 5 - ノルボルナンジオール等が用いられる。

【0063】

【化12】



(I I d)

40

50

【0064】

前記一般式 (I I) で表される脂環式ジヒドロキシ化合物であるアダマンタンジオールとしては、一般式 (I I) において、 R_{10} が下記一般式 (I I e) で表される種々の異性体を包含する。このようなものとしては具体的には、1, 3 - アダマンタンジオール等が用いられる。

【0065】

【化13】



(I I e)

10

【0066】

上述した脂環式ジヒドロキシ化合物の具体例のうち、シクロヘキサンジメタノール類、トリシクロデカンジメタノール類、アダマンタンジオール類、ペンタシクロペンタデカンジメタノール類が好ましく、入手のしやすさ、取り扱いのしやすさという観点から、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノールが特に好ましい。

【0067】

尚、前記例示化合物は、本発明に使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの脂環式ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

20

【0068】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂において、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とのモル比率は、任意の割合で選択できるが、前記モル比率を調整することで、衝撃強度 (例えば、ノッチ付きシャルピー衝撃強度) が向上する可能性があり、更にポリカーボネート樹脂の所望のガラス転移温度を得ることが可能である。

【0069】

本発明で用いるポリカーボネート樹脂において、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とのモル比率は、任意の割合で選択できるが、前記モル比率を調整することで、衝撃強度 (例えば、ノッチ付きシャルピー衝撃強度) が向上する可能性があり、更にポリカーボネート樹脂の所望のガラス転移温度を得ることが可能である。

30

【0070】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂において、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位と脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位とのモル比率は、95 : 5 ~ 30 : 70であることが好ましく、80 : 20 ~ 40 : 60であるのが更に好ましい。モル比率が前記範囲であれば、本発明に用いるポリカーボネート樹脂について熱滞留に起因する着色が生じにくくなり、かつ、高分子量化や衝撃強度の向上、ガラス転移温度の維持による耐熱性の向上が可能となるため好ましい。

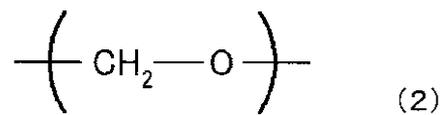
40

【0071】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂においては、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構成単位、脂肪族ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位、脂環式ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位に加えて、更にその他のジヒドロキシ化合物に由来する構成単位を含んでいても良い。その他のジヒドロキシ化合物としては、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物以外の、構造の一部に下記一般式 (2) で表される部位を有するジヒドロキシ化合物や、芳香族系ジヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0072】

【化14】



【0073】

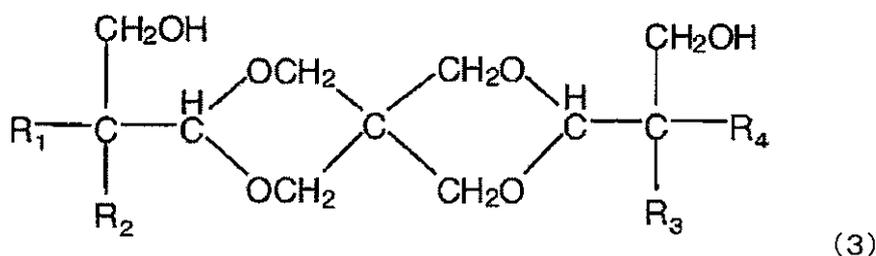
(但し、上記一般式(2)で表される部位が -CH₂-O-Hの一部である場合を除く。)

【0074】

前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外の、構造の一部に前記一般式(2)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのオキシアルキレングリコール類、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)フェニル)フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基が前記一般式(2)で表される部位であるジヒドロキシ化合物が挙げられる。また、下記一般式(3)で表されるスピログリコール等の環状エーテル構造を有する化合物等の複素環基の一部が前記一般式(2)で表される部位であるジヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0075】

【化15】



【0076】

(上記一般式(3)中、R₁~R₄はそれぞれ独立に、炭素数1~炭素数3のアルキル基である。)

【0077】

上記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物としては、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン(慣用名:スピログリコール)、3,9-ビス(1,1-ジエチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、3,9-ビス(1,1-ジプロピル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン、下記式(4)で表されるジオキサングリコールなどが挙げられる。

【0078】

10

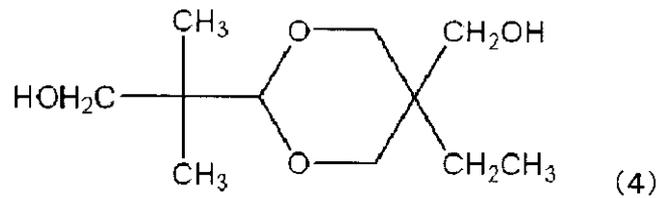
20

30

40

50

【化 16】



【0079】

芳香族系ジヒドロキシ化合物としては、ビスフェノール化合物（置換、非置換を含む）が挙げられ、具体的には、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ペンタン、3, 3 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル） - 3 - メチルブタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサン、3, 3 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル） - 4 - メチルペンタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等の芳香族環上に置換基を有しないビスフェノール化合物；ビス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1 - ビス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1 - ビス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル）プロパン等の芳香族環上に置換基としてアリール基を有するビスフェノール化合物；ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）エタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）プロパン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル）シクロヘキサン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル）エタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル）プロパン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル）シクロヘキサン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル）プロパン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3 - (sec - ブチル)フェニル）プロパン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル）エタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル）プロパン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル）シクロヘキサン、ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル）エタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル）プロパン、ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）メタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）エタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）プロパン、ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）フェニルメタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）フェニルエタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル）シクロヘキサン等の芳香族環上に置換基としてアルキル基を有するビスフェノール化合物；ビス（4 - ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1 - フェニルエタン、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1 - フェニルプロパン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ジベンジルメタン等の芳香族環を連結する2価基

10

20

30

40

50

が置換基としてアリール基を有するビスフェノール化合物；4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等の芳香族環をエーテル結合で連結したビスフェノール化合物；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等の芳香族環をスルホン結合で連結したビスフェノール化合物；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3，3'，5，5'-テトラメチル-4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等の芳香族環をスルフィド結合で連結したビスフェノール化合物等が挙げられるが、好ましくは2，2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別称：ビスフェノール-A)が挙げられる。

【0080】

10

但し、前記芳香族系ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位をポリカーボネート樹脂中に多量に含むと、屋外で使用した場合等において紫外線吸収により黄変が生じることがある。このため、これを防ぐ必要がある場合は、前記芳香族系ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の含有量は、ポリカーボネート樹脂中の全ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に対して0mol%以上かつ40mol%未満が好ましく、0mol%以上かつ30mol%未満がより好ましく、0mol%以上かつ20mol%未満がさらにより好ましく、0mol%以上かつ10mol%未満が特に好ましく、0mol%以上かつ5mol%未満が最も好ましい。

【0081】

一方で、特に紫外線に曝されるおそれのない用途においては、前記芳香族系ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことで、耐熱性、面衝撃性、成形加工性等の改良が期待できる。

20

【0082】

一般に、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、ビスフェノール-Aなどの芳香族系ジヒドロキシ化合物に比べて、重合反応の平衡定数が重合進行する方向へ傾いており、加熱したりフェノール脱揮したりすると重合反応が急激になり反応制御が難しくなる傾向がある。

このため、重合反応の終末段階で前記芳香族系ジヒドロキシ化合物を少量添加すれば、重合末端を前記芳香族系ジヒドロキシ化合物で塞ぐことで、加熱したりフェノール脱揮したりしても重合反応が急激にならずにすむ効果も期待できる。

30

【0083】

上述のその他のジヒドロキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0084】

<炭酸ジエステル>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述した前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルを原料として、エステル交換反応により重縮合させて得ることができる。

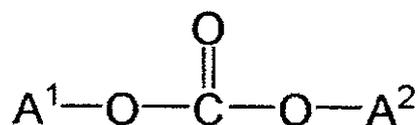
【0085】

用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式(5)で表されるものが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0086】

【化17】



(5)

【0087】

50

但し、上記一般式(5)において、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数18の脂肪族基、または、置換若しくは無置換の芳香族基である。

【0088】

前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-*t*-ブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートが例示されるが、好ましくは、ジフェニルカーボネート、置換基を有するジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートであり、ジアリールカーボネートの中でもジフェニルカーボネートが好ましい。

10

【0089】

なお、炭酸ジエステルは、塩化物イオンなどの不純物を含む場合があり、これらの不純物は重合反応を阻害したり、得られるポリカーボネート樹脂の色相を悪化させたりする場合があるため、必要に応じて、蒸留などにより精製したものを使用することが好ましい。

【0090】

<エステル交換反応触媒>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述のように前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルをエステル交換反応させて得られる。より詳細には、エステル交換させ、副生するモノヒドロキシ化合物等を系外に除去することによって得られる。この場合、通常エステル交換反応触媒の存在下でエステル交換反応により重縮合を行う。

20

【0091】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の製造時に使用し得るエステル交換反応触媒(以下、単に「触媒」、「重合触媒」と言うことがある)は、特に波長350nmにおける光線透過率またはイエローインデックス(YI)値に影響を与えることがある。

【0092】

用いる触媒としては、得られるポリカーボネート樹脂の耐光性を満足させ得る、即ち後述のYI値を所定の値以下にし得るものが好ましく、例えば、長周期型周期表における第1族または第2族(以下、単に「1族」、「2族」と表記する。)の金属化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。これらの中でも、好ましくは1族金属化合物および/又は2族金属化合物が使用される。

30

【0093】

1族金属化合物および/又は2族金属化合物と共に、補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、1族金属化合物および/又は2族金属化合物のみを使用することが特に好ましい。

【0094】

また、1族金属化合物および/又は2族金属化合物の形態としては通常、水酸化物、又は炭酸塩、カルボン酸塩、フェノール塩といった塩の形態で用いられるが、入手のし易さ、取扱いの容易さから、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩が好ましく、色相と重合活性の観点からは酢酸塩が好ましい。

40

【0095】

1族金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ナトリウムのアルコレートまたはフェノレート、およびビスフェノールAの2ナトリウム塩等のナトリウム化合物、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸カリウム、水素化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素カリウム、安息香酸カリウム、リン酸水素2カリウム、フェニルリン酸2カリウム、カリウ

50

ムのアルコレートまたはフェノレート、およびビスフェノールAの2カリウム塩等のカリウム化合物、水酸化リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素リチウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2リチウム、リチウムのアルコレートまたはフェノレート、およびビスフェノールAの2リチウム塩等のリチウム化合物、並びに水酸化セシウム、炭酸水素セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素セシウム、安息香酸セシウム、リン酸水素2セシウム、フェニルリン酸2セシウム、セシウムのアルコレートまたはフェノレート、およびビスフェノールAの2セシウム塩等のセシウム化合物等が挙げられる。中でもリチウム化合物が好ましい。

10

【0096】

2族金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウムおよびステアリン酸カルシウム等のカルシウム化合物、水酸化バリウム、炭酸水素バリウム、炭酸バリウム、酢酸バリウムおよびステアリン酸バリウム等のバリウム化合物、水酸化マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウムおよびステアリン酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、並びに水酸化ストロンチウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウムおよびステアリン酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物等が挙げられる。中でもマグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物が好ましく、重合活性と得られるポリカーボネート樹脂の色相の観点から、マグネシウム化合物およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物が更に好ましく、最も好ましくはカルシウム化合物である。

20

【0097】

塩基性ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩およびストロンチウム塩等が挙げられる。

30

【0098】

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンおよび四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0099】

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシドおよびブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

40

【0100】

アミン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイ

50

ミダゾールおよびアミノキノリン等が挙げられる。

【0101】

前記重合触媒の使用量は、好ましくは用いる全ジヒドロキシ化合物1mol当たり0.1~300 μ mol、より好ましくは0.5~100 μ molである。中でもリチウムおよび長周期型周期表第2族の金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物を用いる場合、特にマグネシウム化合物およびカルシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物を用いる場合、好ましくは用いる全ジヒドロキシ化合物1mol当たり金属量として0.1~20 μ mol、より好ましくは0.5~10 μ mol、特に好ましくは0.7~3 μ molである。

【0102】

重合触媒の使用量が0.1 μ mol以上であれば、重合速度が一定以上となるため、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得ようとする際に、重合温度を高くする必要がなく、得られたポリカーボネート樹脂の色相または耐光性が悪化したり、未反応の原料が重合途中で揮発して前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比率が変化し、所望の分子量に到達しなかったりするおそれが小さいため好ましい。一方、重合触媒の使用量が300 μ mol以下であれば、得られるポリカーボネート樹脂の色相や、ポリカーボネート樹脂の耐光性が悪化する可能性が小さいため好ましい。また、重合反応器内で十分に減圧せずに目標分子量に到達する可能性や、残存するモノマーが十分に脱揮されない可能性が小さいため好ましい。

【0103】

なお、1族金属、特にリチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウムは、ポリカーボネート樹脂中に多く含まれると色相に悪影響を及ぼす可能性があり、該金属は使用する触媒からのみではなく、原料または反応装置から混入する場合があるため、ポリカーボネート樹脂中のこれらの化合物の合計量は、金属量として、通常1重量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは0.8重量ppm以下、更に好ましくは0.7重量ppm以下である。

【0104】

ポリカーボネート樹脂中の金属量は、湿式灰化などの方法でポリカーボネート樹脂中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光またはInductively Coupled Plasma (ICP)等の方法を使用して測定することが出来る。

【0105】

<ポリカーボネート樹脂の製造方法>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と、前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとを触媒の存在下、エステル交換反応により重縮合させることによって得ることができる。

この時、原料であるジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルは、エステル交換反応前に均一に混合しても良いし、混合せずに重合槽へ同時に投入されても良いが、均一に混合することが好ましい。

【0106】

混合の温度は通常80以上であることが好ましく、より好ましくは90以上であり、その上限は通常250以下であることが好ましく、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下である。中でも100以上120以下が好適である。混合の温度が80以上であれば、溶解速度が速くなり、溶解度不足に起因する固化等の運転不具合が生じるおそれが小さいため好ましい。また、混合の温度が250以下であれば、ジヒドロキシ化合物の熱劣化が生じるおそれが小さく、得られるポリカーボネート樹脂の色相や耐光性が良好となるため好ましい。

【0107】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の原料である前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルと混合する操作は、酸素濃度が、好ましくは10体積%以下、より好ましくは0.0001体積

10

20

30

40

50

% ~ 10 体積%、更に好ましくは0.0001 体積% ~ 5 体積%、特に好ましくは0.0001 体積% ~ 1 体積%である雰囲気下で行うことが、色相悪化防止の観点から好ましい。

【0108】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を得るためには、前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.900 ~ 1.200 のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは、0.995 ~ 0.999、又は、1.001 ~ 1.115 のモル比率である。

【0109】

前記モル比率が0.900以上であれば、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基の増加を抑制でき、ポリマーの熱安定性の悪化や、成形時の着色、エステル交換反応の速度の低下などの可能性が小さく、所望する高分子量のポリカーボネート樹脂が得られるため好ましい。

また、前記モル比率が1.200以下であれば、エステル交換反応の速度の低下などの可能性が小さく、所望する高分子量のポリカーボネート樹脂が得られるため好ましい。エステル交換反応速度の低下は、重合反応時の熱履歴を増大させ、結果的に得られたポリカーボネート樹脂の色相または耐光性を悪化させるおそれがある。

【0110】

更には、用いる全ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比率が1.200以下であれば、得られるポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加することなく、これらが紫外線を吸収してポリカーボネート樹脂の耐光性を悪化させたり、成形加工時の臭気の原因となったり、金型の付着物が多くなったりするおそれが小さいため、好ましい。

【0111】

また、用いる全ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比率が0.999以下、又は1.001以上であれば、重合速度が速くなり過ぎず、重合が完結するまでの間に、最終重合槽で残存するモノマーを十分に脱気することが可能となり、樹脂中の残存モノマーの増大に起因する成形時の異臭やガス発生による気泡の発生、成形機での脈動などが発生するおそれが小さいため特に好ましい。

【0112】

さらに連続重合で連続的に重合槽に原料混合物をフィードする場合は、ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比の変動幅は通常0.07以下が好ましく、より好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.03以下である。

変動幅が0.07以下であれば、均一な重合が進行するために得られる分子量の幅が広くなり過ぎず、均一で成形性の良好なポリカーボネート樹脂が得られ、その結果として均一な成形体が得られるため好ましい。

【0113】

耐光性を高く維持するために、本発明に用いるポリカーボネート樹脂に残存する前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルの濃度は、200重量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは100重量ppm以下、更に好ましくは60重量ppm以下、特に好ましくは30重量ppm以下である。現実的にポリカーボネート樹脂は未反応の炭酸ジエステルを含むことがあり、炭酸ジエステル含有量の下限値は通常1重量ppmである。

【0114】

本発明において、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重縮合させる方法は、上述の触媒存在下、通常、複数の反応器を用いて多段階で実施される。反応の形式は、バッチ式、連続式、またはバッチ式と連続式との組み合わせのいずれの方法でもよい。

【0115】

重合初期においては、相対的に低温、低真空でプレポリマーを得、重合後期においては相対的に高温、高真空で所定の値まで分子量を上昇させることが好ましいが、各分子量段階でのジャケット温度と内温、反応系内の圧力を適切に選択することが色相または耐光性

10

20

30

40

50

の観点から重要である。

【0116】

例えば、重合反応が所定の値に到達する前に温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが留出し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのモル比率を狂わせ、重合速度の低下を招いたり、所定の分子量または末端基を持つポリマーが得られなかったりする可能性がある。さらには、均一な分子量のポリマーが得られない可能性、2つ以上のジヒドロキシ化合物を共重合させた場合にはそのジヒドロキシ化合物の組成比が仕込み通りにならない可能性、均一な組成比のポリマーが得られない可能性があり、結果的に成形性や得られるフィルムの物性を低下させ、本発明の目的を達成することができない可能性がある。

10

【0117】

更には、ポリマーのジヒドロキシ化合物組成を均一にし、得られるポリマーの分子量を一定にするために、重合反応器に還流冷却器を用いることは有効であり、特に未反応モノマー成分が多い重合初期の反応器でその効果は大きい。還流冷却器に導入される冷媒の温度は使用するモノマーに応じて適宜選択することができる。

【0118】

通常、還流冷却器に導入される冷媒の温度は該還流冷却器の入口において45～180であることが好ましく、より好ましくは80～150、特に好ましくは100～150である。冷媒の温度が高すぎると還流量が減り、その効果が低下し、逆に低すぎると、本来留去すべきモノヒドロキシ化合物の留去効率が低下する傾向にある。冷媒としては、例えば、温水、蒸気および熱媒オイル等が挙げられ、蒸気および熱媒オイルが好ましい。

20

【0119】

重合速度を適切に維持し、モノマーの留出を抑制しながら、最終的なポリカーボネート樹脂の色相、熱安定性または耐光性等を損なわないようにするためには、前述の触媒の種類と量の選定が重要である。

【0120】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、触媒を用いて、複数の反応器を用いて多段階で重合させて製造することが好ましいが、重合を複数の反応器で実施する理由は、重合反応初期においては、反応液中に含まれるモノマーが多いために、必要な重合速度を維持しつつ、モノマーの揮散を抑制してやることが重要であり、重合反応後期においては、平衡を重合側にシフトさせるために、副生するモノヒドロキシ化合物を十分留去させることが重要になるためである。このように、異なった重合反応条件を設定するには、直列に配置された複数の重合反応器を用いることが、生産効率の観点から好ましい。

30

【0121】

本発明の方法で使用される反応器は、上述の通り、少なくとも2つ以上であればよいが、生産効率などの観点からは、3つ以上であることが好ましく、より好ましくは3～5つ、特に好ましくは4つである。

【0122】

本発明において、反応器が2つ以上であれば、その反応器中で、更に条件の異なる反応段階を複数持たせる、連続的に温度・圧力を変えていくなどしてもよい。

40

【0123】

本発明において、重合触媒は原料調製槽、原料貯槽に添加することもできるし、重合槽に直接添加することもできるが、供給の安定性、重合の制御の観点からは、重合槽に供給される前の原料ラインの途中に触媒供給ラインを設置し、好ましくは水溶液で供給する。

【0124】

重合反応の温度は、低すぎると生産性の低下または製品への熱履歴の増大を招き、高すぎるとモノマーの揮散を招くだけでなく、ポリカーボネート樹脂の分解または着色を助長する可能性がある。

【0125】

50

具体的には、第1段目の反応は、重合反応器の内温の最高温度として、好ましくは130 ~ 270、より好ましくは150 ~ 240、更に好ましくは180 ~ 230で、好ましくは110 ~ 1kPa、より好ましくは70 ~ 5kPa、更に好ましくは30 ~ 10kPa（絶対圧力）の圧力下、好ましくは0.1 ~ 10時間、より好ましくは0.5 ~ 3時間、発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ留去しながら実施する。また、連続重合設備ではこの温度、圧力や時間を可能な限り一定にすることにより均一な組成比で均一な分子量のポリマーが得られる。

【0126】

第2段目以降の反応は、反応系の圧力を第1段目の圧力から徐々に下げ、引き続き発生するモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力（絶対圧力）を好ましくは1kPa以下にして、内温の最高温度を好ましくは200 ~ 270、より好ましくは220 ~ 260にして、好ましくは0.1 ~ 10時間、より好ましくは1 ~ 6時間、特に好ましくは0.5 ~ 3時間行う。また、連続重合設備ではこの温度、圧力や時間を可能な限り一定にすることにより均一な組成比で均一な分子量のポリマーが得られる。

10

【0127】

特にポリカーボネート樹脂の着色または熱劣化を抑制し、色相または耐光性の良好なポリカーボネート樹脂を得るには、全反応段階における内温の最高温度が260未満であることが好ましく、特に220 ~ 240であることが好ましい。また、重合反応後半の重合速度の低下を抑止し、熱履歴による劣化を最小限に抑えるためには、重合の最終段階でプラグフロー性と界面更新性に優れた横型反応器を使用することが好ましい。

20

【0128】

所定の分子量のポリカーボネート樹脂を得るために、重合温度を高く、重合時間を長くし過ぎると、紫外線透過率は下がり、YI値は大きくなる傾向にある。

【0129】

所定の分子量範囲でポリカーボネート樹脂を得るためには、圧力や温度を制御して最終重合槽の攪拌を一定にし、攪拌電流値や攪拌トルクを一定にしたり、重合槽以降のギアポンプの電流値を一定にしたりすることが望ましい。

【0130】

副生したモノヒドロキシ化合物は、資源有効活用の観点から、必要に応じ精製を行った後、炭酸ジフェニルまたはビスフェノールA等の原料として再利用することが好ましい。

30

【0131】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、上述の通り重縮合後、通常、冷却固化させ、回転式カッター等でペレット化される。

【0132】

ペレット化の方法としては、限定されるものではないが、例えば、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させてペレット化させる方法、最終重合反応器から熔融状態で一軸または二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法、又は、最終重合反応器から熔融状態で抜き出し、ストランドの形態で冷却固化させて一旦ペレット化させた後に、再度一軸または二軸の押出機に樹脂を供給し、熔融押し出した後、冷却固化させてペレット化させる方法等が挙げられる。

40

【0133】

その際、押出機中で、残存モノマーの減圧脱揮、または、通常知られている、熱安定剤、中和剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、潤滑剤、可塑剤、相溶化剤若しくは難燃剤等を添加、混練することも出来る。

【0134】

押出機中の、熔融混練温度は、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度または分子量に依存するが、通常150 ~ 300であることが好ましく、より好ましくは200 ~ 270、更に好ましくは230 ~ 260である。熔融混練温度を150以上とすること

50

により、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度を低下し、押出機への負荷が小さくなり、生産性が向上する。また、熔融混練温度を300以下とすることにより、ポリカーボネート樹脂の熱劣化を抑え、分子量の低下による機械的強度の低下、着色またはガスの発生を防ぐことができる。

【0135】

押出機において、減圧脱揮する場合のベント圧は、通常5kPa～0.001kPaであることが好ましく、より好ましくは3kPa～0.005kPa、更に好ましくは2kPa～0.007kPaである。

ベント圧が上記範囲であれば、残存するモノマーや発生するガスを十分に脱揮することが可能であり、ストランド状に押し出す際に、ストランドが切れたり、押出機においてポリカーボネート樹脂の重合反応や分解が進行したりするおそれが小さいため好ましい。

押出機へ投入される樹脂量、押出機の回転数、バレル温度、ベント圧力を可能な限り一定にすることにより、均一な樹脂を得られるようになる。

また、ベントやベント以降の配管を40以上に保温することにより、留出するモノマーがベントやベント以降配管で固化せずに、均一なベント圧力を保持することができる。

【0136】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂を製造する際には、異物の混入を防止するため、フィルターを設置することが好ましい。フィルターの設置位置は押出機の下流側が好ましく、フィルターの異物除去の大きさ(目開き)は、99%除去の濾過精度として100μm以下が好ましい。特に、微少な異物の混入を嫌う用途の場合は、40μm以下が好ましく、10μm以下がより好ましい。

【0137】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の押出は、押出後の異物混入を防止するために、好ましくはJIS B9920(2002年)に定義されるクラス7、更に好ましくはクラス6より清浄度の高いクリーンルーム中で実施することが好ましい。

【0138】

また、押出されたポリカーボネート樹脂を冷却しチップ化する際は、空冷または水冷等の冷却方法を使用するのが好ましい。空冷の際に使用する空気は、ヘパフィルター等で空気中の異物を事前に取り除いた空気を使用し、空気中の異物の再付着を防ぐのが好ましい。

水冷を使用する際は、イオン交換樹脂等で水中の金属分を取り除き、さらにフィルターにて、水中の異物を取り除いた水を使用することが好ましい。用いるフィルターの目開きは、99%除去の濾過精度として10～0.45μmであることが好ましい。

【0139】

さらに得られるペレットの形状を一定にすることにより、成形性のよいポリカーボネート樹脂ペレットとなる。

【0140】

<ポリカーボネート樹脂の物性>

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができ、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の還元粘度は、通常0.30dL/g以上が好ましく、0.35dL/g以上がより好ましく、還元粘度の上限は、1.20dL/g以下が好ましく、1.00dL/g以下がより好ましく、0.80dL/g以下が更に好ましい。

【0141】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の還元粘度が低すぎると得られるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの機械的強度が小さい可能性があり、大きすぎると、成形する際の流動性が低下し、生産性または成形性を低下させる傾向がある。

【0142】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、その還元粘度の範囲幅が小さいことが好ましい。還元粘度の範囲幅は、通常0.05dL/g以下が好ましく、0.04dL/g以下がより好ましい。還元粘度の範囲幅が0.05dL/g以下であれば、押出成形中

の脈動や、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの厚み変動や幅変動を発生するおそれが小さいため好ましい。

なお、本発明においてポリカーボネート樹脂の還元粘度の範囲幅は、該ポリカーボネート樹脂の製造時においてこれを任意に採取し測定した場合の還元粘度の最大値と最小値の差として算出する。

【0143】

更に本発明に用いるポリカーボネート樹脂の下記一般式(6)で表される末端基の濃度(「末端フェニル基濃度」という)の下限量は、通常 $20 \mu\text{eq/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $40 \mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは $50 \mu\text{eq/g}$ であり、上限は通常 $160 \mu\text{eq/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $140 \mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは $100 \mu\text{eq/g}$ である。

10

【0144】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂の下記一般式(6)で表される末端基の濃度が $160 \mu\text{eq/g}$ 以下であれば、重合直後または成形時の色相と紫外線曝露後の色相がともに良好となるため好ましい。また、 $20 \mu\text{eq/g}$ 以上であれば、十分な熱安定性を有するため好ましい。

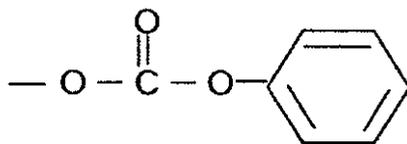
【0145】

下記一般式(6)で表される末端基の濃度を制御するには、原料である前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物を含むジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比率を制御する他、エステル交換反応時の触媒の種類若しくは量、重合圧力または重合温度を制御する方法等が挙げられる。

20

【0146】

【化18】



(6)

【0147】

前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルとして、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等の置換ジフェニルカーボネートを用いて、本発明に用いるポリカーボネート樹脂を製造する場合は、フェノール、置換フェノールが副生し、ポリカーボネート樹脂中に残存することは避けられないが、フェノール、置換フェノールも芳香環を有することから紫外線を吸収し、耐光性の悪化要因になる場合があるだけでなく、成形時の臭気の原因となる場合がある。

30

【0148】

ポリカーボネート樹脂中には、通常のバッチ反応後は 2000 重量ppm以上の副生フェノール等の芳香環を有する芳香族モノヒドロキシ化合物が含まれているが、耐光性または臭気低減の観点、または押出成形時の脈動抑制の観点からは、脱揮性能に優れた横型反応器または真空ベント付の押出機を用いて、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量を、好ましくは 1500 重量ppm以下、更に好ましくは 1000 重量ppm以下、特に 700 重量ppm以下にすることが好ましい。ただし、工業的に完全に芳香族モノヒドロキシ化合物を除去することは困難であり、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の芳香族モノヒドロキシ化合物の含有量の下限值は、通常 1 重量ppmである。

40

【0149】

尚、これら芳香族モノヒドロキシ化合物は、用いる原料により、当然置換基を有していてもよく、例えば、炭素数が5以下であるアルキル基などを有していてもよい。

【0150】

50

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の芳香環に結合した水素原子のモル数を (X)、芳香環以外に結合した水素原子のモル数を (Y)とした場合、芳香環に結合した水素原子のモル数の全水素原子のモル数に対する比率は、 $X / (X + Y)$ で表されるが、耐光性には上述のように、紫外線吸収能を有する芳香族環が影響を及ぼす可能性があるため、 $X / (X + Y)$ は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.05以下、更に好ましくは0.02以下、特に好ましくは0.01以下である。 $X / (X + Y)$ は、 $^1\text{H-NMR}$ で定量することができる。

【0151】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 (T g) は、160 以下が好ましい。ガラス転移温度が160 以下であれば、押出成形時の熱劣化により着色したり、脆化したりするおそれが小さいため好ましい。また前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物は一般に不活性雰囲気下でも熱分解しやすいため、熔融樹脂温度を過度に高く設定する必要がなければ、著しい熱分解を引き起こすおそれも小さいため好ましい。

10

本発明に用いるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は、より好ましくは150 以下、さらに好ましくは145 以下、特に好ましくは143 以下である。

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は通常90 以上であり、好ましくは95 以上、より好ましくは100 以上、特に好ましくは110 以上がよい。

【0152】

ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度をより低いものとし、160 以下を達成する方法としては、前記式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合を少なくしたり、耐熱性の低い脂環式ジヒドロキシ化合物を選定したり、ビスフェノール化合物等の芳香族系ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の割合を少なくしたりする方法等が挙げられる。

20

なお、前記ガラス転移温度は、JIS-K7121に準拠して、示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、DSC220) を用いて、10 / 分の昇温速度で加熱して測定する補外ガラス転移開始温度を指す。

【0153】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の熔融粘度はキャピログラフを用いて測定され、測定温度240 、剪断速度 91.2 sec^{-1} において、1500 Pa・s以上、3500 Pa・s以下となることが好ましく、2000 Pa・s以上、3000 Pa・s以下であることがさらに好ましい。

30

ポリカーボネート樹脂の機械物性や色調、あるいは熔融重合時や成形加工時の流動性などの面から、熔融粘度は上記範囲に収めることが好ましい。熔融粘度が3500 Pa・s以下であれば、機械物性が向上する上、加工温度を高温にする必要がないことから、樹脂の着色や熱分解を抑制することが可能であるため好ましい。

【0154】

[リン酸化合物・亜リン酸化合物]

ポリカーボネート樹脂を熔融重合法で製造する際に、着色を防止する目的で、リン酸化合物や亜リン酸化合物の1種又は2種以上を重合時に添加することができる。

40

【0155】

リン酸化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキルの1種又は2種以上が好適に用いられる。これらは、ポリカーボネート樹脂の製造に用いる全ヒドロキシ化合物成分に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下添加することが好ましく、0.0003モル%以上0.003モル%以下添加することがより好ましい。リン化合物の添加量が前記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、前記上限より多いと、透明性が低下する原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりする。

【0156】

又、亜リン酸化合物としては、下記に示す熱安定剤を任意に選択して使用でき、特に、

50

亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトの1種又は2種以上が好適に使用できる。これらの亜リン酸化合物は、ポリカーボネート樹脂の製造に用いる全ヒドロキシ化合物成分に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下添加することが好ましく、0.0003モル%以上0.003モル%以下添加することがより好ましい。亜リン酸化合物の添加量が前記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、前記上限より多いと、透明性が低下する原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

【0157】

リン酸化合物と亜リン酸化合物は併用して添加することができるが、その場合の添加量はリン酸化合物と亜リン酸化合物の総量で、先に記載した、全ヒドロキシ化合物成分に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下とすることが好ましく、更に好ましくは0.0003モル%以上0.003モル%以下である。この添加量が前記下限より少ないと、着色防止効果が小さく、前記上限より多いと、透明性が低下する原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

【0158】

[酸化防止剤]

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤の含有により、フィルムの着色抑制効果が良好に発現する。ここで、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムにおける酸化防止剤の含有量(即ち、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの押出成形材料であるポリカーボネート樹脂組成物中の含有量)は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.0001~0.1重量部、特に好ましくは0.0002~0.01重量部である。

【0159】

酸化防止剤の含有量が0.0001重量部以上であれば、熱履歴を受けたときの着色抑制効果が十分であるため好ましい。また、酸化防止剤の含有量が1重量部以下であれば、押出成形時に口金やロールに析出物が堆積して汚染したり、これらが製品に転写して外観形状を損なったり、これらが製品内に混入して異物欠陥の原因となったり、長期的に製品表面にブリードアウトして製品外観を損なったり、得られるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの着色や明度が悪化したり等の不具合を生じるおそれ小さいため好ましい。

【0160】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、フェノール系酸化防止剤および/またはホスファイト系酸化防止剤が更に好ましい。中でも、フェノール系酸化防止剤およびホスファイト系酸化防止剤の併用が効果的である。

【0161】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-ter

10

20

30

40

50

t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、4, 4' - ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) および 3, 9 - ビス{1, 1 - ジメチル - 2 - [(3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル} - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ(5, 5) ウンデカン等の化合物が挙げられる。

【0162】

これらの化合物の中でも、炭素数5以上のアルキル基によって1つ以上置換された芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましく、具体的には、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリチル - テトラキス{3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート}、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] および 1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン等が好ましく、ペンタエリスリチル - テトラキス{3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート}が更に好ましい。

10

【0163】

ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2 - メチレンビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトおよびジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトが挙げられる。

20

【0164】

これらの中でも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトおよびビス(2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイトが更に好ましい。

30

【0165】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル - 3, 3' - チオジプロピオン酸エステル、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - ラウリルチオプロピオネート)、ビス[2 - メチル - 4 - (3 - ラウリルチオプロピオニルオキシ) - 5 - tert - ブチルフェニル]スルフィド、オクタデシルジスルフィドおよびメルカプトベンズイミダゾール、2 - メルカプト - 6 - メチルベンズイミダゾール、1, 1' - チオビス(2 - ナフトール)などが挙げられる。上記のうち、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - ラウリルチオプロピオネート)が好ましい。

40

【0166】

本発明において、ポリカーボネート樹脂に配合する前記の酸化防止剤の配合時期、配合方法は特に限定されない。配合時期としては、例えば、エステル交換法でポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が溶融した状態のとき；押出機等を用い、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際；等が挙げられる。

50

【0167】

配合方法としては、例えば、ポリカーボネート樹脂に酸化防止剤を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂又は他の樹脂等と酸化防止剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして混合する方法；などが挙げられる。

【0168】

[ヒンダードアミン系安定剤]

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、ヒンダードアミン系安定剤を含有することが好ましい。

【0169】

従来のビスフェノールAを主たるジヒドロキシ化合物原料としたポリカーボネート樹脂においては、ヒンダードアミン系安定剤のように塩基性を示す添加剤を入れると容易に分解するおそれがあるため、殆ど添加されることがないか、低塩基性な特定の添加剤を選択して少量添加せざるを得なかった。しかしながら、本発明に用いるポリカーボネート樹脂は、ヒンダードアミン系安定剤を添加してもこうした分解劣化が非常に起こりにくく、その種類に特段の制限もない。これは前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物がフェノール性ヒドロキシ基でなく、アルコール性ヒドロキシ基が主たる成分として選択されているため、塩基性添加剤による攻撃を受けにくいことが要因と推定される。

10

【0170】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムにおけるヒンダードアミン系安定剤の含有量(即ち、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの押出成形材料であるポリカーボネート樹脂組成物中の含有量)は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、通常好ましくは0.0001~1重量部、より好ましくは0.0001~0.1重量部、特に好ましくは0.0002~0.01重量部である。

20

【0171】

ヒンダードアミン系安定剤の含有量が0.0001重量部以上であれば、耐光性の向上効果が十分に得られるため好ましい。また、ヒンダードアミン系安定剤の含有量が1重量部以下であれば、押出成形時に口金やロールに析出物が堆積して汚染したり、これらが製品に転写して外観形状を損なったり、これらが製品内に混入して異物欠陥の原因になったり、長期的に製品表面にブリードアウトして製品外観を損なったり、得られるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの着色や明度が悪化したり等の不具合を生じるおそれ小さいため好ましい。

30

【0172】

前記ヒンダードアミン系安定剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{ (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルアミノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物およびジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6)-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物等が挙げられる。

40

【0173】

これらのヒンダードアミン系安定剤は、複数種を組み合わせ使用してもよい。なかでもビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートおよびビス-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートが好ましい。

【0174】

本発明において、ポリカーボネート樹脂に配合する上記のヒンダードアミン系安定剤の配合時期、配合方法は特に限定されない。配合時期としては、例えば、エステル交換法で

50

ポリカーボネート樹脂を製造した場合は重合反応終了時；さらに、重合法に関わらず、ポリカーボネート樹脂と他の配合剤との混練途中等のポリカーボネート樹脂が熔融した状態のとき；押出機等を用い、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネート樹脂とブレンド・混練する際；等が挙げられる。

【0175】

配合方法としては、例えば、ポリカーボネート樹脂にヒンダードアミン系安定剤を直接混合又は混練する方法；少量のポリカーボネート樹脂又は他の樹脂等とヒンダードアミン系安定剤を用いて作成した高濃度のマスターバッチとして混合する方法；などが挙げられる。

【0176】

[酸性化合物又はその誘導体]

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、酸性化合物又はその誘導体を含有してもよい。本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムにおける酸性化合物又はその誘導体の配合量（即ち、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの押出成形材料であるポリカーボネート樹脂組成物中の含有量）は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、少なくとも1種の酸性化合物0.00001重量部以上0.1重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.0001重量部以上0.01重量部以下、さらに好ましくは0.0002重量部以上0.001重量部以下である。

【0177】

酸性化合物又はその誘導体の配合量が0.00001重量部以上であれば、押出成形する際に、ポリカーボネート樹脂組成物の滞留時間が長くなった場合に着色を十分に抑制することが可能であるため好ましい。また、酸性化合物の配合量が0.1重量部以下であれば、ポリカーボネート樹脂組成物の耐加水分解性が低下するおそれが小さいため好ましい。

【0178】

酸性化合物又はその誘導体としては、例えば、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸およびマレイン酸等のプレンステッド酸並びにそのエステル類が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0179】

これらの酸性化合物又はその誘導体の中でも、スルホン酸類又はそのエステル類が好ましく、中でも、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸ブチルが特に好ましい。

【0180】

これらの酸性化合物は、上述したポリカーボネート樹脂の重縮合反応において使用される塩基性エステル交換触媒を中和する化合物として、ポリカーボネート樹脂組成物の製造工程において添加することができる。

【0181】

[その他の添加成分]

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、本発明の目的を損なわない範囲で、帯電防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、光安定剤、無機充填剤、着色剤、意匠性付与粒子等を含有してもよい。更に、本発明の目的を損なわない範囲で、樹脂組成物に通常用いられる核剤、難燃剤、衝撃改良剤、発泡剤、染顔料等が含まれても差し支えない。

【0182】

また、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムにおいては、本発明の目的を損な

10

20

30

40

50

わない範囲で、前述のポリカーボネート樹脂を例えば、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリオレフィン、アクリル系樹脂、ABSおよびASなどの合成樹脂、並びに各種エラストマーや各種コア-シエルゴムなどの1種又は2種以上と混練して、ポリマーアロイとしても用いることもできる。

【0183】

[ポリカーボネート樹脂無延伸フィルム]

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、前記ポリカーボネート樹脂を用いて作製される。この時、一般に用いられる各種の添加剤、具体的には酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、滑剤、帯電防止剤などを、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

10

【0184】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、前記ポリカーボネート樹脂を溶融押出成形することにより製造される。押出成形法としては、Tダイ成形法、インフレーション成形法などが挙げられるが、本発明においては以下のようにTダイ成形法を選択することが好ましい。

【0185】

まず前記ポリカーボネート樹脂と、必要に応じて各種の添加剤をドライブレンドしたものや、前記ポリカーボネート樹脂に事前に各種添加剤を添加して作製したペレット、前記ポリカーボネート樹脂に事前に各種添加剤を高濃度添加して作製したマスターバッチペレットと前記ポリカーボネート樹脂をドライブレンドしたもの等を、フィーダーを通じて押出機に投入し、溶融混練し、Tダイによってフィルム状に成形しながら押し出す。この時、押出機やTダイの設定温度は通常200以上、280以下であることが好ましく、200以上、250以下であることがより好ましい。

20

【0186】

フィルム状に成形しながら溶融押出した樹脂は、キャストロールに接触させて冷却し、さらに後段の少なくとも1つの冷却ロールに接触させて冷却しながら引き取ることで、本発明に用いるポリカーボネート樹脂フィルムを得ることができる。なお、さらにタッチロールやタッチベルト等を用いて、フィルムの表面を平滑化することもできる。

30

【0187】

極めて高い厚さ精度が要求されるフィルムは、通常表面が鏡面形状であることを要求されることが多い。この場合は、キャストロール又はタッチロールの少なくとも一方が、金属製鏡面ロールであることが好ましく、さらにその鏡面ロールについて、JIS-B0601(2001年)に準拠して測定した表面の最大高さRzが0.3μm以下であることが好ましい。一般にロール表面に微小凹凸があると、製品フィルムにその凹凸が転写される。光学用途等の取り分け高精度なフィルム厚み精度を要求される用途においては、こうした転写凹凸が看過できないため、ロール表面の微小凹凸の大きさの上限として、前記の範囲が好ましい。

【0188】

また、キャストロールの設定温度は、前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度(Tg())に対し、(Tg-50)以上、(Tg-5)以下が好ましい。キャストロールの設定温度が前記下限以下ではロール密着が不十分になり、局所的な冷却不足、周期的な厚さ斑、突発的な破断等が生じるおそれがある。キャストロールの設定温度が前記上限以上では、全面的な冷却不足による剥離不良、ロール汚染、剥離痕の転写等が生じるおそれがある。

40

【0189】

この時、前記押出機と前記Tダイとの間にギアポンプを設けて、ギアポンプの出口側樹脂圧力変動を30分あたり0.1%以上、10%以下とすることにより、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムを製造することが好ましい。通常、単軸押出機または二軸押出機はスクリュウの回転による押出脈動が生じるため、これに同調してフィルムの厚さ

50

変動が生じる。このため2ギア式ポンプや3ギア式ポンプなどを設けることで、押出脈動を相殺させることが好ましい。

ギアポンプの出口側樹脂圧力変動が30分あたり10%以下、好ましくは5%以下であることにより、フィルムの流れ方向の厚さが急激に変化することがなく、また製膜運転中の微調整により厚さ制御をしやすい利点もある。一方、30分あたりのギアポンプの出口側樹脂圧力変動を0.1%未満とすることは、設備能力上非常に困難であり、それ以上でも本発明の目的は達成できる。

【0190】

また、前記Tダイのリップ下端と、冷却ロールとフィルムとの中心接触位置との距離(エアギャップ)は、10mm以上、60mm以下とすることが好ましい。

10

エアギャップが60mm以下であることにより、風や熱対流等の外乱要因の影響を受けにくくなる。さらにネックイン量が少なくなり、フィルム端部に生じる耳の幅が最小限となり、耳の大きさが変動するなどしてフィルムの厚み変動が生じるおそれが小さくなるため好ましい。一方、エアギャップを10mm未満とするためには、キャストロールとタッチロールとを挟圧して製膜する場合、口金先端を極めて薄く製作したり、口金を傾斜をつけて設置させたり等の特段の工夫が必要となるため、設備設計が非常に困難であり、それ以上でも本発明の目的は達成できる。

加えて、Tダイの両端部に風除けの板を設ける方法も採用することができる。

【0191】

また、本発明においては、前記Tダイにおける、フィルムの流れ方向のリップ長さは、15mm以上、50mm以下とする。

20

流れ方向のリップ長さが15mm以上であると、熔融樹脂の整流化により優れるものとなる。また、流れ方向のリップ長さが50mm以下であることにより、樹脂圧力が過剰に高くなったり切断発熱により着色したりするなどの不具合が生じない。

【0192】

また、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法においては、幅方向のネックイン率を92%以上、98%以下とすることが好ましい。

ここで、幅方向のネックイン率は、「製膜直後のフィルムの幅方向の長さ/前記Tダイにおけるフィルムの幅方向のリップ長さ×100」により算出される。

また「製膜直後のフィルム」とは、Tダイから熔融押し出し、冷却ロールに接触させながらフィルムを引き取る工程において、端部の耳をスリットするなどの加工を一切施さない状態のフィルムのことを指す。

30

ネックイン率が92%以上であれば、フィルム端部の耳の幅が最小限となり、かつこの耳の大きさが変動しにくくなる結果、該フィルムの膜厚変動が小さくなるため好ましい。一方、熔融押し出し成形における技術的な制約から、ネックイン率は通常98%以下である。

【0193】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法で製造されるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、該フィルムの幅方向の両端部からフィルム幅の10%内側の2点間において、該フィルムの幅方向の一端から他端に向かって50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値 T_{max} - 最小値 T_{min} 」の値が、平均値 T_a の5%以下であり、かつ、該フィルムの幅方向の中央において、流れ方向に1mにわたって、50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値 t_{max} - 最小値 t_{min} 」の値が、平均値 t_a の5%以下であることが好ましい。なお、フィルム厚さは実施例に記載の方法により求める。また、この時のフィルムは、前記「製膜直後のフィルム」であっても、「製膜直後のフィルム」について端部の耳をスリットしたものであっても構わない。

40

【0194】

ポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの前記幅方向及び流れ方向の厚さ変動が、前記の範囲を超えて大きくなると、極めて高い厚さ精度が要求される用途には適用することが困難である。

前記幅方向及び流れ方向の厚さ精度を達成する手段としては、例えば前記ポリカーボネ

50

ート樹脂の還元粘度やその範囲幅、熔融粘度、ガラス転移温度、前記ポリカーボネート樹脂を製造する際における前記一般式(5)で表される炭酸ジエステルのモル比率やモル比の変動幅などについて、本明細書に記載の範囲で調整する手段や、該フィルムの製造方法において、本明細書に記載範囲で条件を適宜変更する手段を挙げることができる。

【0195】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、該フィルムの幅方向の両端部からフィルム幅の10%内側の2点間において、該フィルムの幅方向の中央から両端部に向かって50mm間隔で測定したフィルム厚さの平均値 T_a が30 μm 以上、300 μm 以下であることが好ましい。

T_a が30 μm 以上であることにより、フィルムのハンドリング性に優れるため好ましい。また、 T_a が300 μm 以下であることにより、該フィルムを巻層体としたときの巻きじわを抑制したり、高い全光線透過率を維持したりすることが可能であるため好ましい。

【0196】

また、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、該フィルムの幅方向の中央において、流れ方向に1mにわたって、50mm間隔で測定したフィルム厚さの平均値 t_a が30 μm 以上、300 μm 以下であることが好ましい。

なお、通常は T_a と t_a の値が略等しくなるものである。

【0197】

本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、該フィルムの幅方向の長さが20mm以上、2000mm以下であることが好ましい。幅方向の長さが200mm以上であれば、生産性が高くなり、製品部に対する両端の耳の割合が小さくなるため経済的である。また2000mm以下であれば、両端を除いた全幅において所定の厚み精度を出しやすくなる。

【0198】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の還元粘度に対する、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの製造方法により製造されるポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの還元粘度の比として算出した、該フィルムの還元粘度保持率は、80%以上、100%以下であることが好ましく、この還元粘度保持率は、より好ましくは85%以上100%以下、更に好ましくは90%以上100%以下である。還元粘度保持率が80%以上であれば、本発明に用いるポリカーボネート樹脂について成形機での分解が抑制されており、機械物性が良好なポリカーボネート樹脂無延伸フィルムであるため好ましい。

なお、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの還元粘度も、本発明に用いるポリカーボネート樹脂の還元粘度と同様の方法で測定する。

【実施例】

【0199】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0200】

[評価方法]

ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネート樹脂無延伸フィルムの物性又は特性の評価は次の方法により行った。

【0201】

(1) ガラス転移温度(T_g)

JIS-K7121に準拠して、示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、DSC220)を用いて、ポリカーボネート樹脂約10mgを10/分の昇温速度で加熱して測定し、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求め、それをガラス転移温度とした。

【0202】

(2) フィルム厚さの測定

JIS一級金尺定規を用いてフィルムの所定位置に50mm間隔で目印を記入し、接触式厚さ計(ミットヨ社製、デジマチックインジケータID-F125)を用いて目印近傍のフィルム厚さを測定した。

幅方向の厚み精度については、作製したフィルムについて、フィルムの幅方向の両端部からフィルム幅の10%内側の2点間において、該フィルムの幅方向の一端から他端に向かって50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値 T_{max} - 最小値 T_{min} 」の値を平均値 T_a で割って百分率で、幅方向の厚み精度(%)を算出した。

また、流れ方向の厚み精度については、フィルムの幅方向の中央において、流れ方向に1mにわたって、50mm間隔で測定したフィルム厚さの「最大値 t_{max} - 最小値 t_{min} 」の値を平均値 t_a で割って百分率で、流れ方向の厚み精度(%)を算出した。

【0203】

(3) 還元粘度の測定

ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂無延伸フィルムのサンプルを、溶媒として塩化メチレンを用いて溶解し、0.6g/dLの濃度のポリカーボネート溶液を調製した。森友理化工業(株)製:ウベローデ型粘度管を用いて、温度 20.0 ± 0.1 で測定を行い、溶媒の通過時間 t_0 と溶液の通過時間 t から次式(i)より相対粘度 r_{e1} を求め、相対粘度から次式(ii)より比粘度 s_p を求めた。

$$r_{e1} = t / t_0 \quad (i)$$

$$s_p = (r_{e1} - 1) / c \quad (ii)$$

比粘度を濃度 c (g/dL)で割って、還元粘度 s_p / c を求めた。この値が高いほど分子量が大きい。

【0204】

(4) ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比及び末端フェニル基濃度の測定

ポリカーボネート樹脂中の各ジヒドロキシ化合物構造単位比は、ポリカーボネート樹脂30mgを秤取し、重クロロホルム約0.7mLに溶解し、溶液とし、これを内径5mmのNMR用チューブに入れ、日本電子社製JNM-AL400(共鳴周波数400MHz)を用いて常温で 1H NMRスペクトルを測定した。各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位に基づくシグナル強度比より各ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位比を求めた。

【0205】

(5) ポリカーボネート樹脂中の芳香族モノヒドロキシ化合物含有量の測定

ポリカーボネート樹脂試料1.25gを塩化メチレン7mLに溶解し溶液とした後、総量が25mLになるようにアセトンを追加して再沈殿処理を行った。次いで、該処理液を0.2 μ mディスクフィルターでろ過して、液体クロマトグラフィーにて定量を行った。

【0206】

また、以下の製造例および実施例で用いた化合物の略号等は以下の通りである。

【0207】

- ・ISB: イソソルビド(ロケットフルーレ社製、商品名: POLYSORB)
- ・CHDM: 1,4-シクロヘキサジメタノール(新日本理化社製、商品名: SKYCHDM)
- ・DPC: ジフェニルカーボネート(三菱化学社製)

【0208】

- ・酸化防止剤1: ヒンダードフェノール系酸化防止剤(BASFジャパン社製、商品名: イルガノックス1010)
- ・酸化防止剤2: ホスファイト系酸化防止剤(ADEKA社製、商品名: アデカスタブ2112)
- ・ヒンダードアミン系安定剤(BASFジャパン社製、商品名: チヌピン765)

10

20

30

40

50

【0209】

[製造例：ポリカーボネート樹脂の製造]

[製造例1]

十分に窒素置換した（酸素濃度0.0005vol%～0.001vol%）原料調製槽において、ISB/CHDM/DPCのモル比が50/50/99.8になるように6時間おきに調製した原料を、オイルを熱媒体とした熱媒体ジャケット、熱媒体内部コイル、および攪拌翼、真空ポンプに連結された留出管および凝縮器を具備した第1重合反応器に、連続的に一定量供給すると同時に、原料供給配管に連結した触媒供給配管より、水溶液にした酢酸カルシウム1水和物を、全ジヒドロキシ化合物1mol当たり 1.25×10^{-6} mol（カルシウム金属原子換算）になるように連続的に供給した。

10

原料と触媒水溶液を配管で混合した後、第1反応器に入るまでの流路にプリーツ型円筒タイプの原料濾過フィルターを2器設置し、上流側の原料濾過フィルターの目開きを10 μ m、下流側の目開きを1 μ mとした。

【0210】

第1重合反応器の留出管には、冷媒としてオイル（入口温度130 $^{\circ}$ C）を用いた還流冷却器、更に還流冷却器で凝縮されないフェノール等を凝縮させるため、還流冷却器と真空ポンプの間に冷媒として温水（入口温度45 $^{\circ}$ C）を用いた凝縮器を配置した。

第1重合反応器の攪拌翼の回転数を一定にしながら、内温183～185 $^{\circ}$ C、圧力23～25kPa、滞留時間1.4～1.5時間となるよう制御し、反応液を反応槽槽底から連続的に抜き出し、第2重合反応器に供給した。

20

【0211】

第2重合反応器は、第1重合反応器と同様、熱媒体ジャケット、熱媒体内部コイル、攪拌翼、真空ポンプに連結された留出管および留出管には還流冷却器、凝縮器を具備しており、内温211～213 $^{\circ}$ C、圧力13～14kPa、滞留時間0.8～1時間で一定となるよう制御し、反応液を反応槽槽底から連続的に抜き出し、第3重合反応器に供給した。

【0212】

第3重合反応器は、内温227～229 $^{\circ}$ C、圧力5～6kPa、滞留時間1～1.1時間で一定となるよう制御し、引き続き副生するフェノールを留去しながら重縮合反応を進行させ、反応液を反応槽槽底から連続的に抜き出し、2本の水平な回転軸とこの水平軸にほぼ直角に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有する横型攪拌反応器（第4重合反応器）に供給した。

30

【0213】

第4重合反応器は、入口付近の内温を227～228 $^{\circ}$ C、出口付近の内温を238～240 $^{\circ}$ C、攪拌翼トルク範囲を3N \cdot mの範囲に収まるように圧力を0.30～0.50kPaの範囲で調整し、滞留時間を1.3～1.5時間になるよう制御し、さらに重縮合反応を進行させた。

【0214】

得られたポリカーボネート樹脂は、添加剤供給口および3つのベント口を有し、L/D=42、押出機のスクリュウ全体を構成するエレメントの長さに占めるニーディングディスクの長さが6%の二軸押出機にギアポンプで連続的に供給した（ニーディングディスクの他のスクリュウエレメントは、フルフライトとシールリングで構成）。

40

押出機内に、処理されるポリカーボネート樹脂に対して0.1%の水を供給し、ベント口は、真空ポンプに連結させ0.01～0.03kPaに減圧し、ポリカーボネート樹脂中に含まれる揮発成分を除去した。

【0215】

水の供給ノズルとそれに続くベント口の下流にサイドフィーダーを設置し、酸化防止剤1をポリカーボネート樹脂100重量部に対し0.1重量部、酸化防止剤2を同じく0.05重量部、ステアリン酸モノグリセリド（理研ビタミン社製）を同じく0.3重量部になるよう連続的に供給した。

押出機のパレル温度の設定は、上流の4ブロックを245 $^{\circ}$ C、下流の6ブロックを22

50

5 とし、スクリー回転数は250回転とした。押出機で処理されたポリカーボネート樹脂は、その出口に設置したギアポンプを経て、樹脂の入口が下部、出口が上部にあるフィルターユニットに供給した。

【0216】

フィルターユニットの内部には、目開き15 μ mのリーフディスクフィルター（日本ボール（株）製）を装着し、ポリカーボネート樹脂中の異物を除去した。該フィルターは、使用前に水蒸気雰囲気下、310 で40時間、続いて空気雰囲気下420 で52時間、焙焼処理を行い室温まで冷却した後、30重量%の硝酸水溶液に30分間浸漬し、酸化皮膜を形成させ、水洗および乾燥を行ったものを用いた。フィルターユニットは複数のブロックで構成されるヒーターが具備されており、それぞれの温度を230～240 に設定した。

10

フィルターユニットの出口側には、複数のブロックからなるヒーターを具備したポリマー配管を通じてダイスを設置し、ポリマー配管のヒーターの設定温度は220～230、ダイスのヒーターは220 に設定した。該ダイスからクラス10000の清浄度に保持された部屋の中で、ポリカーボネート樹脂をストランドの形態で抜き出し、水槽で固化させて、回転式カッターでペレット化した。

【0217】

20時間連続生産を実施し、得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フェノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

【0218】

20

[製造例2]

第4重合反応器の攪拌翼トルク範囲を5N・mの範囲に収まるように圧力を0.10～1.00kPaの範囲で調整した以外は製造例1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フェノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

【0219】

[製造例3]

十分に窒素置換した（酸素濃度0.0005vol%～0.001vol%）原料調製槽において、ISB/CHDM/DPCのモル比が50/50/100.0になるよう調製し、その後は50/50/99.8になるように6時間おきに調製し、第4重合反応器の圧力を0.3～0.4kPaとした以外は製造例1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フェノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

30

【0220】

[製造例4]

押出機のベント口を塞いだ以外は製造例1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フェノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

【0221】

[製造例5]

水溶液にした酢酸カルシウム1水和物を、全ジヒドロキシ化合物1mol当たり1.25 $\times 10^{-5}$ mol（カルシウム金属原子換算）になるように連続的に供給し、第4重合反応器の攪拌翼トルク範囲を3N・mの範囲に収まるように圧力を5.00～3.00kPaの範囲で調整した以外は製造例1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フェノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

40

【0222】

[製造例6]

ISB/CHDM/DPCのモル比が70/30/99.8となるように原料を調製した以外は、製造例1と同様に行った。得られたポリカーボネート樹脂の還元粘度と残存フ

50

エノールを1時間目、6時間目、11時間目、16時間目で測定した。その結果を表1に示す。

【0223】

【表1】

		1時間	6時間	11時間	16時間	平均	最大値-最小値	
製造例1	還元粘度	dl/g	0.623	0.629	0.638	0.629	0.630	0.015
	残存フェノール	ppm	540	632	549	619	585	-
製造例2	還元粘度	dl/g	0.632	0.659	0.612	0.683	0.647	0.071
	残存フェノール	ppm	635	498	1024	442	650	-
製造例3	還元粘度	dl/g	0.681	0.652	0.628	0.635	0.649	0.053
	残存フェノール	ppm	1001	928	622	598	787	-
製造例4	還元粘度	dl/g	0.622	0.612	0.608	0.618	0.615	0.014
	残存フェノール	ppm	2061	2054	2032	2102	2062	-
製造例5	還元粘度	dl/g	0.638	0.641	0.645	0.633	0.639	0.012
	残存フェノール	ppm	1875	1652	1792	1992	1828	-
製造例6	還元粘度	dl/g	0.432	0.449	0.442	0.438	0.440	0.017
	残存フェノール	ppm	706	706	642	683	684	-

【0224】

製造例1において製造したポリカーボネート樹脂を「PC1」、製造例6において製造したポリカーボネート樹脂を「PC2」とする。「PC1」のガラス転移温度(Tg)は100、「PC2」のガラス転移温度(Tg)は120であった。

【0225】

[実施例1, 3~5, 比較例1, 参考例2]

設定温度220の二軸押出機、ギアポンプ、ポリマーフィルター、Tダイの順に導管で接続された押出製膜機へ、ポリカーボネート樹脂ペレットを供給し、上流側から設定温

10

20

30

40

50

度70、85、50のタッチロール、キャストロール（表面の最大高さRz = 0.3 μm）、冷却ロールに順次接触させ、連続してフィルムを得た。得られたフィルムについて、上記評価方法により、各種物性等を評価した。その結果を表2に示す。

【0226】

【表2】

		実施例1	参考例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ギアポンプ出口圧力変動	%	2.9	8.0	2.9	2.9	3.0	2.9
エアギャップ	mm	50.0	50.0	60.0	50.0	50.0	50.0
リップ長さ	mm	22.0	22.0	22.0	30.0	22.0	5.0
ネックイン率	%	96.1	96.1	97.6	97.2	96.1	95.8
使用樹脂	-	PC1	PC1	PC1	PC1	PC2	PC1
還元粘度変動	dL/g	0.015	0.015	0.015	0.015	0.017	0.015
幅方向厚み変動	%	1.3	3.5	1.4	1.0	1.2	15.6
流れ方向厚み変動	%	1.3	3.7	1.4	1.1	1.3	15.4

【0227】

表2の実施例1, 3~5に示すように、本発明のポリカーボネート樹脂無延伸フィルムは、幅方向、流れ方向ともに、極めて厚さ精度の優れたものとなっている。

【0228】

一方で比較例1は、リップ長さが好適な範囲を外れているため、厚み変動が大きくなっている。よって本発明の構成要件を兼ね備えてはじめて、本発明の目的を達成できることが分かる。

フロントページの続き

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 特開2007-152558(JP,A)
特開2008-062519(JP,A)
特開2008-274203(JP,A)
国際公開第2007/141899(WO,A1)
特開2011-084058(JP,A)
特開2002-256070(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	5/00	-	5/02
C08J	5/12	-	5/22
B29C	47/00	-	47/96
C08G	64/34		
B29K	69/00		
B29L	7/00		