

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5938419号
(P5938419)

(45) 発行日 平成28年6月22日(2016.6.22)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00
CO8L 63/00 (2006.01) CO8L 63/00 Z
CO8K 5/524 (2006.01) CO8K 5/524

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2013-549140 (P2013-549140)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成24年9月6日(2012.9.6)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/072810	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(87) 国際公開番号	W02013/088796	(74) 代理人	100163234 弁理士 渡邊 順子
(87) 国際公開日	平成25年6月20日(2013.6.20)	(72) 発明者	瀧本 正己 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審査請求日	平成27年4月7日(2015.4.7)	(72) 発明者	山崎 康宣 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(31) 優先権主張番号	特願2011-272428 (P2011-272428)	審査官	繁田 えい子
(32) 優先日	平成23年12月13日(2011.12.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

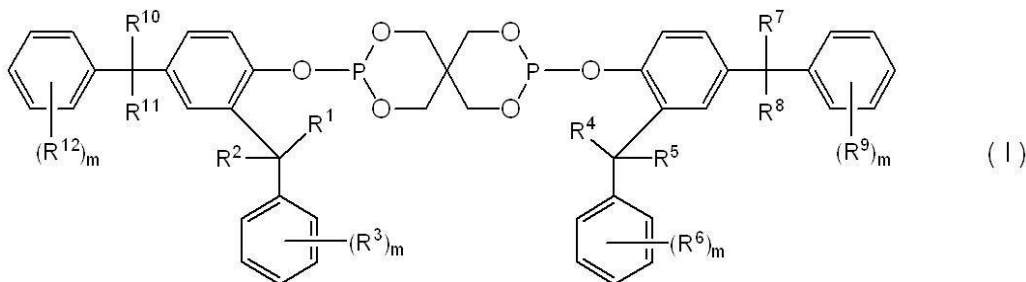
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及び光学成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、下記一般式(I)で表されるジフォスファイト化合物(B)0.005~0.5質量部、及び脂環式エポキシ化合物(C)0.001~0.5質量部を含有し、芳香族ポリカーボネート樹脂換算の粘度平均分子量が10,000~15,000である、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】



10

(式(I)中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基を示し、R³、R⁶、R⁹及びR¹²は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、及び炭素数7~12のアラルキル基から選ばれる基を示し、mは、それぞれ独立に0~3の整

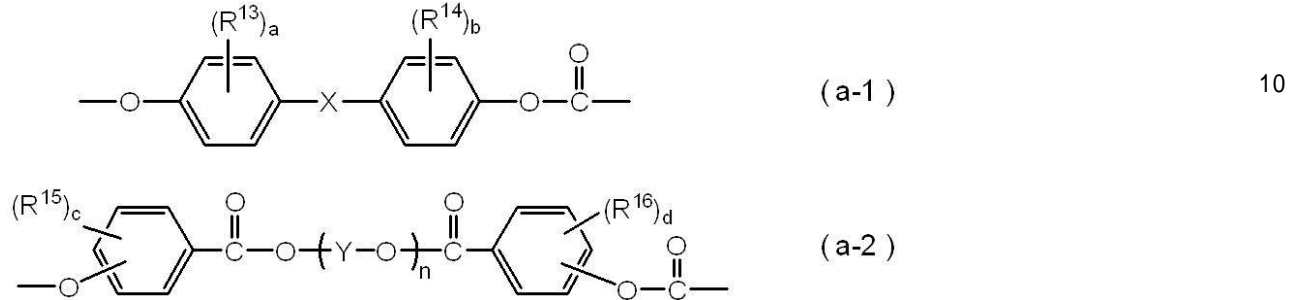
20

数を示す。)

【請求項 2】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) が、芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、下記一般式 (a-1) 及び (a-2) で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体 0 ~ 150 質量部を含有するものである、請求項 1 に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【化 2】



(上記式 (a-1) 中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、 X は、単結合、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 8 のアルキリデン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 5 ~ 15 のシクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ から選ばれる結合を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示す。また、上記 (a-2) 中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、 Y は炭素数 2 ~ 15 の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 c 及び d は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を示し、 n は、2 ~ 200 の整数を示す。)

【請求項 3】

前記ジフオスファイト化合物 (B) が、ビス (2, 4 - ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジフオスファイトである、請求項 1 又は 2 に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ジフオスファイト化合物 (B) に含まれる残留ナトリウム分が 3 質量 ppm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

前記脂環式エポキシ化合物 (C) が、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート及び / 又は 2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - プタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】

前記芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 100 質量部に対し、さらに変性シリコン化合物 0.01 ~ 1 質量部を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

溶融混練した後のペレット 100 g 当たり、1 片 50 μm 以上の異物数が 5 個以下であり、1 片 20 μm 以上 50 μm 未満の異物数が 20 個以下であり、かつ 1 片 5 μm 以上 20 μm 未満の異物数が 200 個以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】

前記ペレットの粘度平均分子量が、芳香族ポリカーボネート樹脂換算で 13,000 以下である、請求項 7 に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる光

学成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及び光学成形品に関する。さらに詳しくは、光線透過率及び輝度、並びに高温成形での熱安定性に優れ、また、高温高湿環境下に長時間さらされたとしても変色や劣化が起きず、光透過性に優れた成形体を得ることができる樹脂組成物であって、光学成形品、特に、導光板として有用な芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びそれを成形してなる光学成形品に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、機械的性質、熱的性質、電気的性質及び耐候性等に優れ、その特性を活かして導光板、レンズ、光ファイバー等の光学成形品に使用されている。光学成形品の材料には、高い導光性能が要求されることから、導光性能を上げるポリカーボネート共重合体の開発や、各種添加剤による性能改良が行われてきた。

例えば、ビーズ状架橋アクリル樹脂及び蛍光増白剤を配合することにより輝度むらを少なくし、色調及び面発光性を優れさせる方法（例えば、特許文献1参照）、特定の分子量のアクリル系樹脂を配合することにより、あるいは、ポリアルキレングリコール又はその脂肪酸エステルを配合することによりポリカーボネート樹脂の特性を維持したまま全光線透過率を向上させる方法（例えば、特許文献2及び3参照）、特定の繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を用い、共重合体中のスズ含有量を一定量以下としたり、光拡散剤あるいは特定のフォスファイト化合物を酸化防止剤として配合したりすることでポリカーボネート樹脂組成物の流動性を高めつつ高温成形時の変色を低減させる方法（例えば、特許文献4～6参照）、シリコーン架橋粒子と特定のフォスファイト化合物を酸化防止剤として配合することにより大型射出成形品を成形できる程度に熱安定性を優れさせる方法（例えば、特許文献7参照）が開示されている。

20

【0003】

さらに、近年ではスマートフォンやタブレットPC等、従来製品に比べて大画面薄型の表示商品が普及したことから、高流動材料の要求が強くなっている。

芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の流動性を上げるには、分子量を下げるか、特許文献4～6に開示されるような、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオールを共重合したポリカーボネート共重合体と組み合わせる流動性を上げる方法等が知られている。また、高温成形時の劣化や黄変に対応するため、特許文献6及び7に開示されるように、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物にフォスファイト（亜リン酸エステル）系の酸化防止剤を添加することが知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-20860号公報

【特許文献2】特開平11-158364号公報

40

【特許文献3】特許第4069364号公報

【特許文献4】特開2009-298994号公報

【特許文献5】特開2007-16079号公報

【特許文献6】特開2009-40843号公報

【特許文献7】特開2009-111713号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の分子量を下げたり、あるいは高流動のポリカーボネート共重合体によって流動性を上げる場合、耐湿性能が低下するという

50

問題が生じる。また、フォスファイト系の酸化防止剤は加水分解し易く、導光板に加工した後も、一定以上の温度、湿度条件で行う耐湿熱試験で加水分解して、導光板が変色したり、白濁したりして導光板の導光性能を落とす問題が生じる。

【 0 0 0 6 】

さらに、流動性を上げた低分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いた導光板は、導光板の性能を評価する耐湿熱試験後に、導光板内部にクラックが発生し易く、内部欠陥を作り易いという問題がある。この内部クラックは、湿度や温度の条件が厳しければ厳しい程、また、分子量が低い程激しく起きる。例えば、一般的な耐湿熱条件である 60、90% RH の恒温恒湿槽に 1000 時間程度の試験であれば、分子量が 13,000 以上であれば問題ない程度のクラック発生で済むが、分子量が 13,000 以下となれば、この条件であっても多くのクラックが発生する。また、クラックが発生しても時間と共に閉じて解消することがあるが、分子量が低い場合、解消せずに傷として残り、導光板として全く機能しなくなることもある。

10

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高温成形での熱安定性に優れ、また、光線透過率及び輝度に優れ、耐湿熱試験後に変色や内部クラックが発生しない成形品を得ることができる樹脂組成物及び光学成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂に、特定のジフォスファイト化合物及び脂環式エポキシ化合物を特定量配合することにより上記課題を解決し得ることを見出した。

20

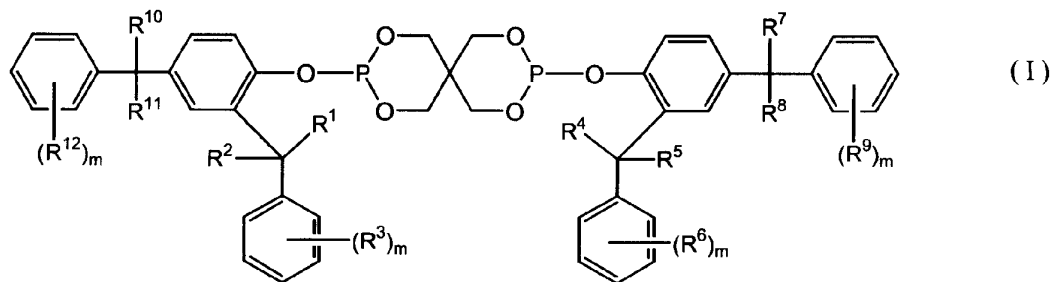
すなわち、本発明は、下記の樹脂組成物及び光学成形品である。

【 0 0 0 9 】

1. 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 100 質量部に対して、下記一般式 (I) で表されるジフォスファイト化合物 (B) 0.005 ~ 0.5 質量部、及び脂環式エポキシ化合物 (C) 0.001 ~ 0.5 質量部を含有する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 1 0 】

【化 1】



30

【 0 0 1 1 】

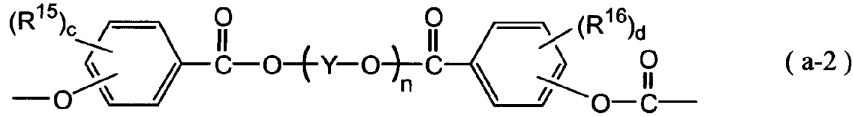
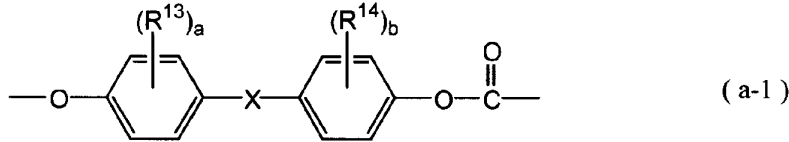
(式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 R^3 、 R^6 、 R^9 及び R^{12} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる基を示し、 m は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。)

40

2. 前記芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) が、芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、下記一般式 (a-1) 及び (a-2) で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体 0 ~ 150 質量部を含有するものである、前記 1 に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

【化2】



10

【0013】

(上記式(a-1)中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示し、 X は、単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ から選ばれる結合を示す。 a 及び b は、それぞれ独立に0~4の整数を示す。また、上記(a-2)中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基を示し、 Y は炭素数2~15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。 c 及び d は、それぞれ独立に0~4の整数を示し、 n は、2~200の整数を示す。)

20

3. 前記ジフオスファイト化合物(B)が、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジフオスファイトである、前記1又は2に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

4. 前記ジフオスファイト化合物(B)に含まれる残留ナトリウム分が3質量ppm以下である、前記1~3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

5. 前記脂環式エポキシ化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキサニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート及び/又は2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物である、前記1~4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

30

6. 前記芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、さらに変性シリコン化合物0.01~1質量部を含有する、前記1~5のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

7. 溶融混練した後のペレット100g当たり、1片50 μ m以上の異物数が5個以下であり、1片20 μ m以上50 μ m未満の異物数が20個以下であり、かつ1片5 μ m以上20 μ m未満の異物数が200個以下である、前記1~6のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

8. 前記ペレットの粘度平均分子量が、芳香族ポリカーボネート樹脂換算で13,000以下である、前記7に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

9. 前記1~8のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形してなる光学成形品。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、高温成形での熱安定性に優れ、また、該樹脂組成物を用いることにより、光線透過率及び輝度に優れ、さらに耐湿熱試験後に変色や内部クラックが発生しない光透過性に優れた光学成形品とすることができる。

さらに、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、分子量が13,000以下の低分子量で、高温高湿環境下に長時間さらされたとしてもクラックが発生しない導光板とすることができる。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 5 】

〔芳香族ポリカーボネート樹脂（A）〕

本発明において、（A）成分の芳香族ポリカーボネート樹脂（以下、芳香族PC樹脂と称することがある）として、公知の製造方法、すなわち、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とを反応させることにより製造したものをを用いることができる。

具体的には、例えば、ジクロロメタン等の不活性溶媒中において、公知の分子量調節剤の存在下、さらに、必要により分岐剤を添加し、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールと炭酸エステル化合物のようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応等によって製造されたものである。

10

【 0 0 1 6 】

上記二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。

ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、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、2, 2 - 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)オクタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；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、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類；9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類；1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類；ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビスフェノール、10, 10 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - アントロン、1, 5 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルチオ) - 2, 3 - ジオキサペンタエン、 - ビスヒドロキシフェニルポリジメチルシロキサン化合物等が挙げられる。これらの二価フェノールは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

20

30

40

【 0 0 1 7 】

分子量調節剤としては、通常ポリカーボネート樹脂の重合に用いられるものなら、特に制限なく用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、o - n - ブチルフェノール、m - n - ブチルフェノール、p - n - ブチルフェノール、o - イソブチルフェノール、m - イソブチルフェノール、p - イソブチルフェノール、o - t - ブチルフェノール、m - t - ブチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、o -

50

n - ペンチルフェノール、m - n - ペンチルフェノール、p - n - ペンチルフェノール、o - n - ヘキシルフェノール、m - n - ヘキシルフェノール、p - n - ヘキシルフェノール、p - t - オクチルフェノール、o - シクロヘキシルフェノール、m - シクロヘキシルフェノール、p - シクロヘキシルフェノール、o - フェニルフェノール、m - フェニルフェノール、p - フェニルフェノール、o - n - ノニルフェノール、m - ノニルフェノール、p - n - ノニルフェノール、o - クミルフェノール、m - クミルフェノール、p - クミルフェノール、o - ナフチルフェノール、m - ナフチルフェノール、p - ナフチルフェノール、2, 5 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、3, 5 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 5 - ジクミルフェノール、3, 5 - ジクミルフェノール、p - クレゾール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、平均炭素数 12 ~ 35 の直鎖状又は分岐状のアルキル基をオルト位、メタ位又はパラ位に有するモノアルキルフェノール、9 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 9 - (4 - メトキシフェニル) フルオレン、9 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 9 - (4 - メトキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、4 - (1 - アダマンチル) フェノール等が挙げられる。これらの一価フェノールは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

10

【0018】

炭酸エステル化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート等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等のジアルキルカーボネート等が挙げられ、これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

分岐剤として、例えば、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1 - トリス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、1 - {1 - メチル - 4 - (4' - ヒドロキシフェニル)エチル} - 4 - {1, 1 - ビス(4'' - ヒドロキシフェニル)エチル}ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(o - クレゾール)等の官能基を3つ以上有する化合物を用いることもできる。これらの分岐剤は一種を単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

20

【0019】

不活性有機溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、トリクロロメタン、四塩化炭素、1, 1 - ジクロロエタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 1 - トリクロロエタン、1, 1, 1, 2 - トリクロロエタン、1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロベンゼン等の塩素化炭化水素や、トルエン、アセトフェノン等が挙げられる。これらの中では、特にジクロロメタンが好適である。これらの不活性有機溶剤は一種を単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。

30

【0020】

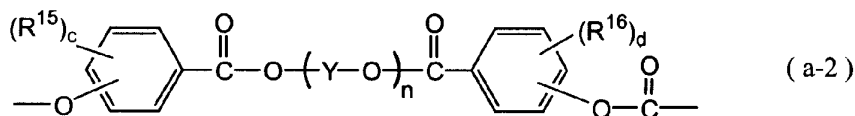
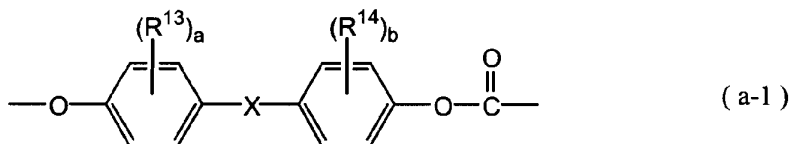
(ポリカーボネート共重合体)

また本発明においては、(A)成分の芳香族ポリカーボネート樹脂として、ホモ芳香族ポリカーボネート樹脂を単独で用いることができるが、樹脂組成物の粘度平均分子量を下げずに流動性を上げる観点から、ホモ芳香族ポリカーボネート樹脂と、下記一般式(a - 1)及び(a - 2)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体(以下、PC共重合体と称することがある)との混合物を用いることもできる。

40

【0021】

【化3】



10

【0022】

上記式(a-1)中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示す。Xは単結合、炭素数1~8のアルキレン基、炭素数2~8のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO-を示す。a及びbは、それぞれ独立に0~4の整数を示す。

また、上記(a-2)中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基を示し、Yは炭素数2~15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示す。c及びdは、それぞれ独立に0~4の整数を示し、nは、2~200の整数を示す。

20

【0023】

上記PC共重合体は、界面重合法と呼ばれる慣用の製造方法により製造することができる。すなわち、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる方法により製造することができる。具体的には、例えば、ジクロロメタン等の不活性溶媒中において、公知の分子量調節剤の存在下、さらに必要により触媒や分岐剤を添加し、二価フェノール、フェノール変性ジオール及びホスゲン等のカーボネート前駆体を反応させる。

【0024】

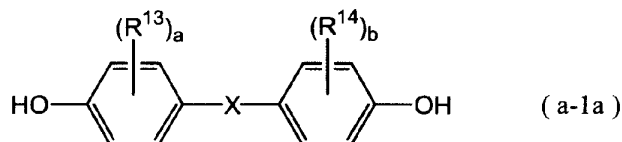
二価フェノール

二価フェノールとしては、下記一般式(a-1a)で表される化合物を挙げることができる。

30

【0025】

【化4】



40

【0026】

上記一般式(a-1a)において、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示し、アルキル基は直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよい。炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げられる。

a及びbは、それぞれ R^{13} 及び R^{14} の置換数を示し、0~4の整数である。なお、 R^{13} が複数ある場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なってもよく、 R^{14} が複数ある場合、複数の R^{14} は互いに同一でも異なってもよい。

50

【 0 0 2 7 】

Xは単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO-結合を示す。

炭素数1～8のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられ、炭素数2～8のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、イソプロピリデン基等が挙げられ、炭素数5～15のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられ、炭素数5～15のシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

上記一般式(a-1a)で表される二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称:ビスフェノールA]が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、前述の芳香族PC樹脂の製造に用いられる二価フェノールにおいて例示したものを使用できる。

不活性有機溶剤、分子量調節剤及び分岐剤としては、通常PC樹脂の重合に用いられるものなら、各種のものを用いることができる。具体的には前述の芳香族PC樹脂の製造に用いられる不活性有機溶剤、分子量調節剤及び分岐剤において例示したものを使用できる。

【 0 0 2 9 】

触媒としては、相間移動触媒、例えば三級アミン又はその塩、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等を好ましく用いることができる。三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン等が挙げられ、また三級アミン塩としては、例えばこれらの三級アミンの塩酸塩、臭素酸塩等が挙げられる。四級アンモニウム塩としては、例えばトリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリブチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド等が、四級ホスホニウム塩としては、例えばテトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

30

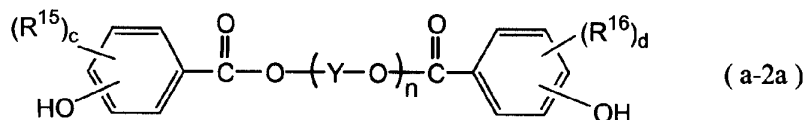
【 0 0 3 0 】

フェノール変性ジオール

フェノール変性ジオールは、下記一般式(a-2a)で表される化合物である。

【 0 0 3 1 】

【化5】



40

【 0 0 3 2 】

上記一般式(a-2a)において、R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基が挙げられる。

Yは炭素数2～15の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基及びイソペンチレン基等の直鎖のアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基及びイソペンチリデン基等のアルキリデン基が挙げられ

50

る。

c 及び d は、それぞれ R^{15} 及び R^{16} の置換数を示し 0 ~ 4 の整数である。なお、 R^{15} が複数ある場合、複数の R^{15} は互いに同一でも異なってもよく R^{16} が複数ある場合、複数の R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。n は、- Y - O - の繰り返し単位数を示し、2 ~ 200 の整数である。

【0033】

上記一般式 (a - 2 a) で表されるフェノール変性ジオールは、ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステル、酸塩化物とポリエーテルジオールから誘導される化合物等である。フェノール変性ジオールは、特開昭62-79222号公報、特開昭60-79072号公報、特開2002-173465号公報等で提案されている方法により合成が
10
ことができるが、これらの方法により得られるフェノール変性ジオールに対し適宜精製を加えることが望ましい。精製方法としては、例えば、反応後段で系内を減圧にし、過剰の原料（例えばパラヒドロキシ安息香酸）を留去する方法、フェノール変性ジオールを水又はアルカリ水溶液（例えば炭酸水素ナトリウム水溶液）等で洗浄する方法等が望ましい。

【0034】

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルとしては、ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、ヒドロキシ安息香酸エチルエステル等が代表例である。ポリエーテルジオールは、 $HO-(Y-O)_n-H$ (Y 及び n は前記と同義である。) で表され、炭素数 2 ~ 15 の直鎖状又は分岐状のオキシアルキレン基からなる繰り返し単位を有するものである。具体的には、
20
ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。入手性及び疎水性の観点からポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。ポリエーテルジオールのオキシアルキレン基の繰り返し数 n は 2 ~ 200、好ましくは 6 ~ 70 であるものが好ましい。n が 2 以上であると、フェノール変性ジオールを共重合する際の効率が良く、n が 200 以下であると、PC 共重合体の耐熱性の低下が小さいという利点がある。

酸塩化物としては、ヒドロキシ安息香酸とホスゲンから得られるものが代表例である。より具体的には特許2652707号公報等に記載の方法により得ることができる。ヒドロキシ安息香酸又はそのアルキルエステルはパラ体、メタ体、オルト体のいずれでも良いが、共重合反応の面からはパラ体が好ましい。オルト体は水酸基に対する立体障害のため共重合の反応性に劣るおそれがある。
30

【0035】

PC 共重合体の製造工程において、フェノール変性ジオールは、その変質等を防ぐため、可能な限り塩化メチレン溶液として用いるのが好ましい。塩化メチレン溶液として用いることができない場合、NaOH等のアルカリ水溶液として用いることができる。

PC 共重合体において、フェノール変性ジオールの共重合量を増やせば流動性は改善されるが耐熱性が低下する。従って、フェノール変性ジオールの共重合量は所望の流動性と耐熱性のバランスにより選択することが好ましい。フェノール変性ジオール共重合量が多すぎると特開昭62-79222号公報に示されるように、エラストマー状となり、一般のPC樹脂と同様の用途への適用ができなくなるおそれがある。100 以上の耐熱性を保持するには、PC 共重合体中に含まれるフェノール変性ジオール残基の量は、本発明において
40
は 1 ~ 15 質量%であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 5 質量%である。

【0036】

(混合割合)

上述したように本発明において、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) として、ホモ芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、ポリカーボネート共重合体を 0 ~ 150 質量部で混合して用いることができる。

ホモ芳香族ポリカーボネート樹脂とポリカーボネート共重合体とを併用する場合、ホモの芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、ポリカーボネート共重合体が 10 ~ 150 質量部であることが好ましく、10 ~ 100 質量部であることがより好ましく、
50

5 ~ 60 質量部であることがさらに好ましい。

ホモ芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に対し、ポリカーボネート共重合体を 10 質量部以上混合することで、樹脂組成物の粘度平均分子量（芳香族 PC 樹脂換算、以下、単に分子量と称することがある）を大きく落とすことなく流動性を上げることができ、混合する量が 150 質量部以下であることで耐熱性の低下を防ぐことができる。

また例えば、分子量が 15,000 の芳香族ポリカーボネート樹脂 100 質量部に、モノマー量を 4 質量% 共重合した分子量 14,000 のポリカーボネート共重合体を 50 質量部混合した場合、芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量 13,000 相当以下の流動性が得られる。このようにポリカーボネート共重合体の混合量を任意に変えることで、流動性の調整は容易にできる。さらには、任意のモノマー量、分子量のポリカーボネート共重合体が重合できるので、一般的には重合が困難な、分子量 10,000 以下の芳香族ポリカーボネート樹脂に相当するような流動性を持った樹脂組成物を得ることもできる。

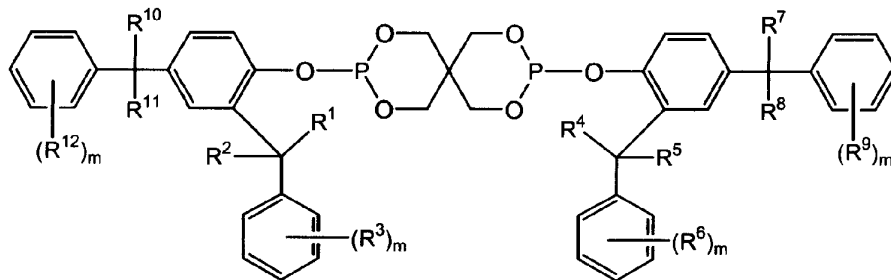
【0037】

[ジフォスファイト化合物 (B)]

本発明において、樹脂組成物の耐熱性及び耐湿熱性の観点から、(B) 成分のジフォスファイト化合物として、下記一般式 (I) で表される酸化防止剤を用いる。

【0038】

【化 6】



(I)

【0039】

上記式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。

R^3 、 R^6 、 R^9 及び R^{12} は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、及び炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基から選ばれる基を示す。

m は、 R^3 、 R^6 、 R^9 及び R^{12} の置換数を示し、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。

【0040】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、スチリル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*t*-ブチル基、*n*-ナフチルメチル基、1-*n*-ナフチルエチル基、2-*n*-ナフチルエチル基等が挙げられる。

【0041】

上記 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に好ましくは水素原子又はメチル基であり、上記 R^3 、 R^6 、 R^9 及び R^{12} は、それぞれ独立に好ましくはメチル基である。上記 m は、それぞれ独立に好ましくは 0 又は 1 である。

また、一般式 (I) で表されるジフォスファイト化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0042】

一般式 (I) で表されるジフォスファイト化合物 (B) を使用するに至った経緯は以下のような理由からである。

10

20

30

40

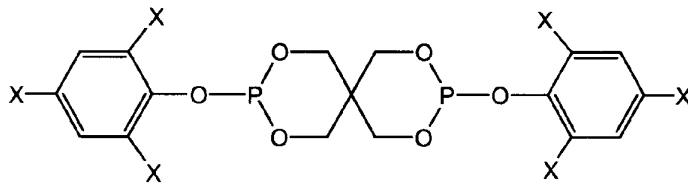
50

例えば、分子量が13,000を下回るような低分子量のポリカーボネート樹脂組成物は、一般的に高温成形で黄変し易くなる。一方で、導光板は薄肉化が進んでいるため、高流動の樹脂組成物であっても、340以上、場合によっては360を超える温度で成形する場合がある。このため、低分子量のポリカーボネート樹脂組成物の高温成形時の黄変防止対策が必要となっていた。

ポリカーボネート樹脂組成物を射出成形する場合、黄変原因となる酸化作用の防止には、フォスファイト系の酸化防止剤が最も有効である。ポリカーボネート樹脂組成物内に練りこまれた酸化防止剤は、射出シリンダー内で、樹脂の酸化防止作用を発揮するのであるが、射出シリンダー温度に対して、酸化防止剤の耐熱性が不足するようであれば、酸化防止作用を発揮するまでもなく、射出シリンダー内で分解、ガス化して、シルバーの発生原因となってしまう。このような高温成形用には、高い耐熱性を持ったフォスファイト系の酸化防止剤、具体的には、下記式で表されるペンタエリスリトールジフォスファイト構造の酸化防止剤を用いることで対処される。

【0043】

【化7】



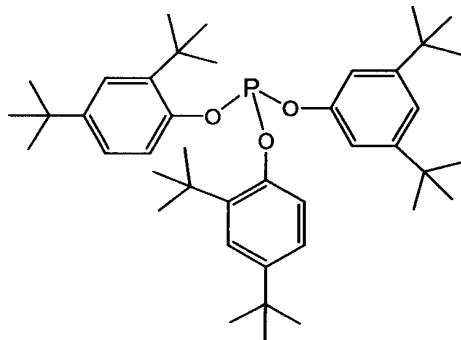
【0044】

上記式で表される構造を持つ化合物としては、例えば、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フォスファイト(市販品としては、例えば、株式会社ADEKA製の商品名アデカスタブPEP36)が知られている。この酸化防止剤は、340を超える高温成形であっても、ガス化することなく、十分な酸化防止作用を果たす。

一方で、フォスファイト系酸化防止剤は加水分解しやすいものが多く、導光板の耐湿熱試験において、導光板内の酸化防止剤が加水分解して、その分解物の影響で導光板が変色したり、白濁で導光性能を低下させたりする問題が発生し易い。フォスファイト系の酸化防止剤で加水分解し難いものとして、下記式で示すトリス・2,4-ジ-tert-ブチルフェニルフォスファイト(市販品としては、例えば、BASFジャパン株式会社製の商品名Irgafos168)が知られているが、これは耐熱性が低いため、導光板の高温成形では分解してしまい、酸化防止機能が発揮されないため、導光板の高温成形には適さない。

【0045】

【化8】



【0046】

耐熱性と耐加水分解性の両要求特性を満足できる酸化防止剤を鋭意研究、探索した結果、本発明において用いられる前記一般式(I)で表される(B)成分が、ビス(2,6-

10

20

30

40

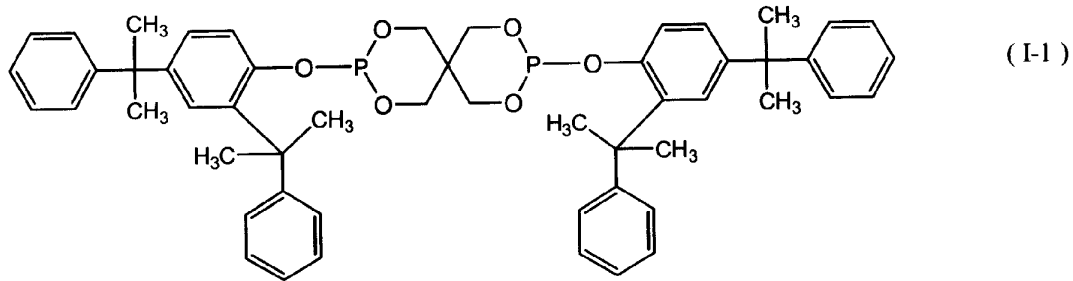
50

ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト以上の耐熱性を有しながら、トリス・2, 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニルフォスファイト相当の耐加水分解性があることを見出した。

上記一般式 (I) で表されるジフォスファイト化合物のなかでも、耐熱性及び耐加水分解性を芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に対し良好に付与することができ、また入手容易であることから、下記式 (I - 1) で表されるビス (2, 4 - ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト (市販品としては、例えば、D o v e r C h e m i c a l 社製の商品名 D o v e r p h o s S - 9 2 2 8 P C) が特に好適である。

【 0 0 4 7 】

【 化 9 】



10

【 0 0 4 8 】

さらに、酸化防止剤の加水分解は、ポリカーボネート樹脂組成物内に残留するナトリウム分が影響し、また酸化防止剤を製造する過程で残留するナトリウム分も影響を及ぼすことが判った。

また酸化防止剤に残留するナトリウム分は活性が高く、ポリカーボネート樹脂と作用して加水分解を促進し、変色や劣化の原因となる。

上記より、ジフォスファイト化合物 (B) に含まれる残留ナトリウム分は、3 質量 p p m 以下であることが好ましく、1 質量 p p m 以下であることがより好ましい。残留ナトリウム分が 3 質量 p p m 以下であれば、残留ナトリウムが (B) 成分の加水分解に影響を及ぼすおそれがない。

ここで残留するナトリウム分 (残留ナトリウム分) とは、酸化防止剤の製造において、ナトリウム原子を含む化合物を用いる工程を経たことで残留したナトリウム分のことである。

残留ナトリウム分が 3 質量 p p m 以下である (B) 成分は、例えば水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する工程を持たないプロセスにより製造することができる。

【 0 0 4 9 】

ジフォスファイト化合物 (B) の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 質量部であり、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 2 質量部であり、より好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 1 質量部である。0 . 0 0 5 質量部未満であると酸化防止剤として機能せず、0 . 5 質量部を超えると流動性を低下させるため好ましくない。

【 0 0 5 0 】

上記ジフォスファイト化合物 (B) を使って、例えば、粘度平均分子量 1 3 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 程度の芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対し、(B) 成分を 0 . 0 5 質量部配合した場合、3 6 0 の成形であっても、黄変すること無く、透明性の高い導光板を得ることができる。

また、上記導光板を一般的耐湿熱条件である 6 0 、 9 0 % R H の恒温恒湿槽に 1 0 0 0 時間入れた状態から取り出しても、変色のない導光板とすることができ、さらに過酷な条件 (6 0 、 9 5 % R H の恒温恒湿槽に 1 0 0 0 時間 ; 8 5 、 8 5 % R H の恒温恒湿槽に 5 0 0 時間 ; 8 5 、 9 5 % R H の恒温恒湿槽に 5 0 0 時間) であっても、若干の変色はあるものの導光板として使用するうえで問題が生じないものとすることができる。

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

〔 脂環式エポキシ化合物 (C) 〕

本発明において、樹脂組成物のさらなる耐湿熱性向上の観点から、脂環式エポキシ化合物 (C) を用いる。

例えば、(A) 成分として分子量 1 3 , 0 0 0 以下の低分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂、あるいは芳香族ポリカーボネート樹脂に前述した一般式 (A - 1) 及び (A - 2) で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート共重合体を混合した、分子量 1 3 , 0 0 0 以下の (A) 成分 1 0 0 質量部に、(B) のジフォスファイト化合物を 0 . 0 5 ~ 0 . 1 質量部添加した場合、一般的耐湿熱条件である 6 0 、 9 0 % R H 耐湿熱試験では、変色の問題は起きないが、6 0 、 9 0 % R H を超える耐湿熱試験では若干の変色が出てしまう。導光板の耐湿熱試験条件には統一した基準はなく、標準条件より厳しい条件で評価されることも多いため、上記のような厳しい耐湿熱条件においても対応できるよう、本発明では樹脂組成物に脂環式エポキシ化合物 (C) を含有させる。これにより、分子量 1 3 , 0 0 0 以下である低分子量の (A) 成分に (B) 成分を配合しただけでは得られない、優れた耐湿熱性を樹脂組成物に付与することができる。

10

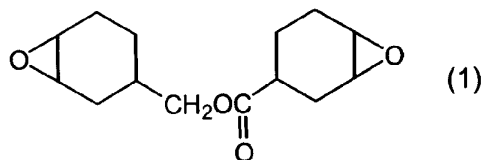
【 0 0 5 2 】

本発明において、脂環式エポキシ化合物とは、脂肪族環内のエチレン結合に酸素 1 原子が付加しエポキシ基を有する環状脂肪族化合物をいい、具体的には下記式 (1) ~ 式 (1 0) で例示した化合物を用いることができる。また、脂環式エポキシ化合物 (C) は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

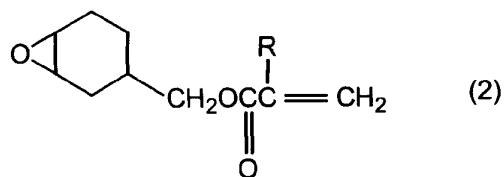
【 0 0 5 3 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 4 】

【 化 1 1 】

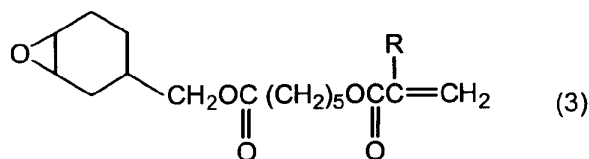


(R : H 又は CH₃)

30

【 0 0 5 5 】

【 化 1 2 】

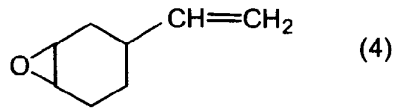


(R : H 又は CH₃)

40

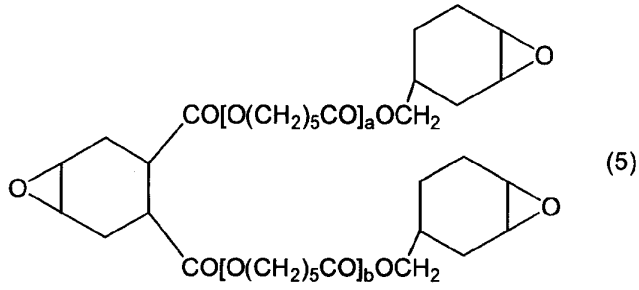
【 0 0 5 6 】

【化 1 3】



【 0 0 5 7】

【化 1 4】

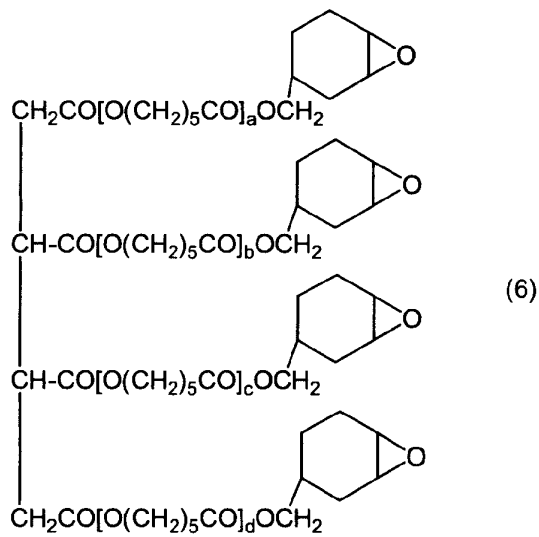


(a + b = 1 又は 2)

10

【 0 0 5 8】

【化 1 5】



(a + b + c + d = 1 ~ 3)

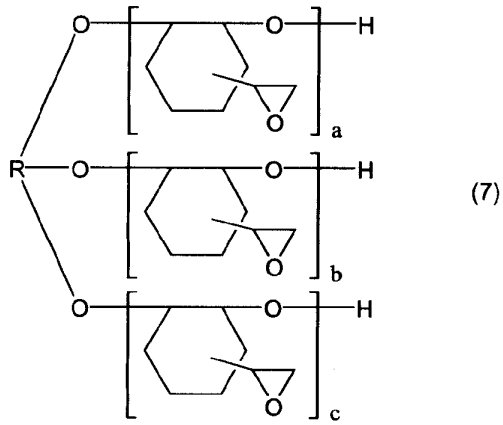
20

30

【 0 0 5 9】

40

【化16】

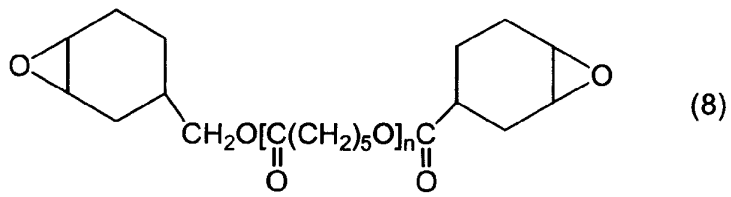


(a + b + c = n (整数)、R : 炭化水素基)

10

【0060】

【化17】

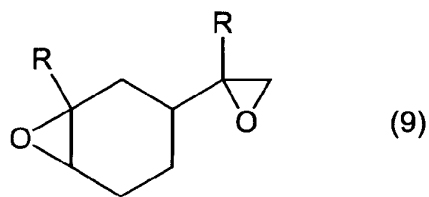


(n : 整数)

20

【0061】

【化18】

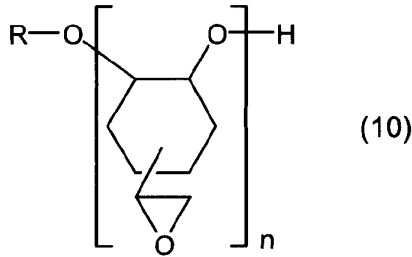


(R : 炭化水素基)

30

【0062】

【化 19】



(R : 炭化水素基、n : 整数)

10

【0063】

上記脂環式エポキシ化合物のなかでも、式(1)、式(7)及び式(10)で表される化合物が好ましく、特に3,4-エポキシシクロヘキサニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(市販品としては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製の商品名セロキサイド2021P)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(市販品としては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製の商品名EHPE3150)、及びこれら2種の混合物(市販品としては、例えば、ダイセル化学工業株式会社製の商品名EHPE3150CE)が好適である。

20

【0064】

脂環式エポキシ化合物(C)の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、0.001~0.5質量部であり、好ましくは0.005~0.1質量部であり、より好ましくは0.01~0.05質量部である。0.001質量部未満では酸化防止剤の加水分解を抑制する効果がなく、0.5質量部を超えると、樹脂組成物を成形加工する際にガス発生が多くなり、シルバーが発生する。また、成形された導光板の剛性低下も引き起こす。

例えば、(C)成分は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対して、0.02質量部配合するだけで、最も厳しい85%RH、500時間の耐湿熱条件

30

【0065】

(変性シリコン化合物)

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて変性シリコン化合物を含有させることができる。

上記変性シリコン化合物としては、アルコキシ基、ビニル基及びフェニル基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有し、例えば、シリコン化合物にメトキシ基、ビニル基、フェニル基の少なくとも一種の基を導入した官能基含有変性シリコン化合物(オルガノシロキサン等)等であることが好ましい。

上記変性シリコン化合物は、成形時の熱劣化による黄変、シルバー(銀条)等の外観不良、気泡混入を防止する等、成形時の熱安定性をより向上させる効果がある。

40

変性シリコン化合物の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)100質量部に対し、好ましくは0.01~1質量部の範囲から適宜選択することができる。

含有量が、0.01質量部以上であると、熱安定化効果が十分に発揮され、1質量部以下であれば、成形品に曇り等が生ずることがない。

【0066】

(添加剤)

また、本発明の樹脂組成物には、上記各成分の他に必要に応じて各種添加剤を配合することができる。例えば、ヒンダードアミン系等の光安定剤、難燃剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。

50

【 0 0 6 7 】

〔樹脂組成物〕

(異物の除去)

本発明の樹脂組成物は、光学成形品、特に導光板に好適なものである。導光板は、先に述べたような条件で耐湿熱試験が行われる。耐湿熱試験で恒温恒湿槽内に長時間入れられた導光板を取り出すと、導光板内部に多数のクラックが発生することがある。発生したクラックは、発生後に時間経過と共に閉じて見えなくなる場合があるが、痕跡が残る場合も多々ある。痕跡が残ると、導光板としては機能し無くなる。

発明者らは、耐湿熱試験後に、導光板内部にクラックが発生する原因について鋭意研究した結果、耐湿熱試験によって、導光板内に吸水される水分量と、導光板内部にある異物の影響で発生することを突き止めた。

10

すなわち、吸水性の高いポリカーボネート製の導光板を、一定の温度、湿度条件の恒温恒湿槽内に長時間入れると、吸水によって膨潤し、内部圧力が増大し、導光板内部にクリープひずみが発生する。ポリカーボネート樹脂は、吸水すると、静的な弾性率、及びクリープ弾性率が低下する性質を持つため、恒温恒湿槽内ではクリープひずみが進行しやすい。しかし、クリープひずみが進行するだけでは、クラックにまで発展することは少ないが、そこに異物があると、そこを起点にクラックが発生することが判った。

【 0 0 6 8 】

ポリカーボネート樹脂は、分子量が低いほどクリープ弾性率が低く、クリープ変形は進行し易い。このため、低分子量のポリカーボネート製の導光板ほど、クラックが発生し易い。また、ポリカーボネート樹脂の吸水率は、恒温恒湿槽の温度が高く、湿度が高いほど高くなる。このため、厳しい耐湿熱条件ほどクラックが発生しやすい条件になる。

20

ここに、クラックの起点となる異物があるとクラックが発生するが、異物の大きさや量によって、クラックの発生量が異なる。

異物は大きい場合、混練機のメッシュやフィルターで濾過され、取り除くことができるが、一般のメッシュやフィルターでは抜ける微小の異物も多く、その大きさがおおよそ1片100 μ mを超えると、分子量15,000を超える導光板用の樹脂組成物でもクラックの起点となる。

本発明の樹脂組成物が、例えば分子量13,000~15,000程度の一般導光板用の樹脂組成物であれば、1片が100 μ m以下の異物であればクラックの発生原因とはならないが、分子量13,000以下である低分子量の樹脂組成物では、より微小な異物でもクラックが発生する。

30

【 0 0 6 9 】

上記より、本発明の樹脂組成物は、溶融混練した後のペレット100g当たり、1片50 μ m以上の異物数が5個以下であり、1片20 μ m以上50 μ m未満の異物数が20個以下であり、かつ1片5 μ m以上20 μ m未満の異物数が200個以下であることが好ましい。

異物の大きさが50 μ m以上であっても、ペレット100g当たりに含まれる異物数が5個以下であれば、導光板内部に入る確率は非常に低いいため、クラックが発生する危険率は低い。また、分子量13000以下でも、異物の大きさが50 μ m未満であるものの個数が、ペレット100g中において上記範囲であれば、異物凝集は起きないので、厳しい耐湿熱条件であってもクラックの発生はない。

40

【 0 0 7 0 】

ペレット100g当たり、50 μ m以上の異物数が5個以下であり、20 μ m以上50 μ m未満の異物数が20個以下であり、かつ5 μ m以上20 μ m未満の異物数が200個以下となるように異物を除去できるフィルターとしては、例えば、メッシュサイズが50 μ m~5 μ m、より好ましくは20 μ m~5 μ mのフィルターを、何層も重ねて焼結したブリーツタイプのフィルターエレメントを、鋼製のハウジングに複数本をセットした、ブリーツキャンドルタイプの溶融フィルター等が挙げられる。

上記フィルターを、混練機と押出ダイス間に設置した混練設備を使って、クリーン設備

50

内にストランドを押し出しし、ペレタイズすることで、異物の極めて少ないペレットを得ることができる。さらに、クリーン環境下で充填、包装することにより、外部からの新規な異物が入ること無く、ペレット100g当たりで、50 μ m以上の異物数が5個以下で、20 μ m以上50 μ m未満の異物数が20個以下で、かつ5 μ m以上20 μ m未満の異物数が200個以下であるペレットを梱包することができる。

【0071】

(粘度平均分子量)

本発明において用いられる各成分は、例えば上述した方法のように、単軸あるいは2軸の混練機で混練し、ペレタイザーで射出成形に適したペレット状に造粒され、例えば射出成形法等の成形方法で導光板等の光学成形品に加工することができる。

本発明において、造粒されたポリカーボネート樹脂組成物の分子量は、粘度数VNを用いて求める芳香族PC樹脂換算の粘度平均分子量で10,000~20,000程度であり、導光製品の用途によって適宜調製される。例えば、高い剛性や耐衝撃性、耐光性、耐疲労性、耐湿熱等を要求する場合は17,000~20,000程度であり、一般的な剛性を要求する場合には15,000~17,000程度である。

分子量を15,000以下にする場合は、薄肉で、画面サイズの大きい導光板等の成形が挙げられる。一般の携帯電話の画面サイズであれば、分子量が13,000~15,000程度で、流動性の指標であるQ値(280、160Kg)が20~60 \times 10⁻²ml/秒の範囲である。さらに、薄肉で画面サイズが広いスマートフォンやタブレットPC向けの導光板等には、分子量が10,000~13,000程度で、Q値(280、160Kg)が60 \times 10⁻²ml/秒以上で、好ましくは75 \times 10⁻²ml/秒以上に仕上げる。

なお、分子量が10,000未満になると、材料の剛性が不足し、衝撃性も低下するので、射出成形時に取り出しが困難となるため、流動性を上げるために平均粘度分子量を下げるにも限界がある。

【実施例】

【0072】

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0073】

実施例及び比較例において用いた各成分は、次のとおりである。

芳香族ポリカーボネート樹脂(A)

・ホモ芳香族PC樹脂[ビスフェノールAを用いて製造されたホモ芳香族PC樹脂、出光興産株式会社製、商品名タフロンFN1500、分子量14,500]

・ホモ芳香族PC樹脂[ビスフェノールAを用いて製造されたホモ芳香族PC樹脂、出光興産株式会社製、商品名タフロンFN1200、分子量12,000]

・PC-PTMG共重合体[ポリカーボネートオリゴマーとポリテトラメチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)との共重合体、ポリテトラメチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)残基量4.0質量%、出光興産株式会社製、商品名タフロンFD1400]

ジフォスファイト化合物(B)

・ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト[Dover Chemical社製、商品名Doverphos S-9228PC、残留ナトリウム分1質量ppm以下]

脂環式エポキシ化合物(C)

・3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート[ダイセル化学工業株式会社製、商品名セロキサイド2021P]

酸化防止剤

・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フォスファイト[株式会社ADEKA製、商品名アデカスタブPEP36]

・トリス・2,4-ジ-tert-ブチルフェニルフォスファイト [BASF ジャパン株式会社製、商品名 I r g a f o s 1 6 8]

変性シリコーン

・フェニル基、メトキシ基及びビニル基を有するオルガノポリシロキサン [信越化学工業株式会社製、商品名 K R 5 1 1]

【 0 0 7 4 】

[実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 , 3 , 6 , 7]

上記の各成分について表 1 及び 2 に示す配合割合とし、日本ポール株式会社製の、孔径が 1 0 μ m のプリーツタイプのフィルターエレメントを 1 2 本セットした、プリーツキャンドルタイプの溶融フィルターを、株式会社日本製綱所製、機種名 T E X 6 5 の 2 軸混練機と押出ダイス間に設置した混練設備を用い、クリーン設備内にストランドを押し出しし、ストランドカッターを使って、ペレタイズした。ペレタイズしたペレットを、クリーンルーム内で空送により 2 5 K g 袋に包装した。

10

[比較例 2 , 4 , 5 , 8 , 9]

上記の各成分について表 2 に示す配合割合とし、排気タイプの簡易クリーンルーム内で、押し出しダイスに、5 0 メッシュ × 3 枚、1 0 0 メッシュ 2 枚、1 5 0 メッシュ × 1 枚を組み合わせて設置した、株式会社石中鉄工所製、機種名 H S 7 0 の単軸押出機を用いて混練、押出したストランドを、ストランドカッターを使って、ペレタイズした。ペレタイズしたペレットは空送により 2 5 K g 袋に包装した。

【 0 0 7 5 】

20

上記各例で得られたペレット化した樹脂組成物の測定及び性能試験は、次のとおり行った。

(1) 粘度平均分子量 (M v)

粘度平均分子量は、I S O 1 6 2 8 - 4 (1 9 9 9) に準拠して粘度数 (V N) を測定し、(式) $M v = 4 3 0 . 4 V N - 2 0 0 1 . 8$ 、より算出した。

(2) Q 値：流動性

高架式フローテスターを用い、J I S K 7 2 1 0 に準拠し、2 8 0 、1 6 0 k g の圧力下にて、直径 1 m m 、長さ 1 0 m m のノズルより流出する溶融樹脂量 ($1 0^{-2}$ m L / 秒) を測定した。

(3) 異物数

30

成形前のペレット 1 0 0 g を採取し、ジクロロメタン溶液にて溶かした後に濾過して異物を抽出し、個数とサイズを光学顕微鏡にて測定した。

(4) イエローインデックス (Y I) : 着色性

(4 - 1) 通常成形の試験片

実施例又は比較例で得られたペレットを 4 0 トン射出成形機 (機種名 : E C 4 0 N 、東芝機械社製) を用い、成形温度 3 5 0 で 2 0 秒、金型温度 8 0 で、平板状試験片 (4 0 m m × 8 0 m m × 3 . 0 m m) を成形した。

上記得られた試験片について、分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製の U - 4 1 0 0 分光光度計) を用い、C 光源、2 度視野の条件で Y I 値を測定した。

(4 - 2) 滞留成形の試験片

40

実施例又は比較例で得られたペレットを 4 0 トン射出成形機 (機種名 : E C 4 0 N 、東芝機械社製) を用い、シリンダー温度 3 5 0 、金型温度 8 0 にて、平板状試験片 (4 0 m m × 8 0 m m × 3 . 0 m m) を 2 0 秒サイクルで 2 0 ショット成形した後、1 5 0 秒サイクルに変更して、最初のショットを 0 ショット目として、3 ショット目 (5 分後) をサンプリングして上記 (4 - 1) と同様に Y I 値を測定した。

(4 - 3) 耐湿熱試験後の試験片

上記 (4 - 1) と同様に成形して得られた平板状試験片について、6 0 で湿度 9 0 % R H の環境下に 1 0 0 0 時間放置する、あるいは、8 5 で湿度 9 5 % R H の環境下に 5 0 0 時間放置する耐湿熱試験を行なった後、それぞれの試験片について上記 (4 - 1) と同様に Y I 値を測定した。

50

(5) 耐湿熱試験後のクラックの有無

上記(4-1)と同様に成形して得られた平板状試験片について、60 で湿度90% RHの環境下に1000時間放置する、あるいは、85 で湿度95% RHの環境下に500時間放置する耐湿熱試験を行なった後、それぞれの試験片について内部クラックの有無を目視で観察し、クラックが無いものを、クラックがあるものを×とした。

【0076】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
樹 脂 組 成	(A)	100	65	—	—	—	—
		—	—	100	65	75	75
		—	35	—	35	25	25
		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1
	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	14000	13600	11300	11800	11700	11700	
	粘度平均分子量(Mv)						
	Q値(280°C、160kg)	26	45	79	84	81	81
	1片50μm以上	3	2	2	3	4	4
	1片20μm以上50μm未満	5	12	6	14	17	8
	1片5μm以上20μm未満	48	105	62	120	155	82
性 能 評 価	YI	1.05	0.95	1.09	0.95	0.96	0.93
		1.09	1	1.11	0.99	0.98	0.96
	耐湿熱試験後のYI	1.08	1.01	1.06	1.01	1.01	0.98
	耐湿熱試験後のクラック有無	1.1	1.07	1.1	1.05	1.08	1.05
	350°C、20秒(通常成形)	○	○	○	○	○	○
	350°C、5分間(滞留成形)	○	○	○	○	○	○
	60°C×90%RH、1000時間	○	○	○	○	○	○
	85°C×95%RH、500時間	○	○	○	○	○	○
	60°C×90%RH、1000時間	○	○	○	○	○	○
	85°C×95%RH、500時間	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】
【 表 2 】

表2

樹脂組成	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(A) 水モ芳香族PC樹脂	FNI500	100	100	65	65	65	—	—	—	65
	FNI200	—	—	—	—	—	100	75	75	—
	FD1400	—	—	35	35	35	—	25	25	35
(B) シンブラス77A化合物	部	0.05	—	0.05	—	—	0.05	0.05	—	—
(C) 脂環式エポキシ化合物	部	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
酸化防止剤	PEP36 (ADEKA)	—	0.05	—	0.05	0.05	—	—	0.05	—
	Irgafos168 (BASFジャパン)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05
	KR511	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粘性シリコーン	粘度平均分子量 (Mv)	14000	14000	13600	13600	13600	11300	11700	11700	13600
	Q値 (280°C, 160kg)	26	26	45	45	45	79	81	81	45
	異物数 (ペレット100g当り)	4	121	2	150	185	4	3	210	155
性能評価	1片50μm以上	10	250	15	420	555	12	11	500	365
	1片20μm以上50μm未満	75	1210	155	1425	1820	89	62	1910	1352
	1片5μm以上20μm未満	1.07	1.09	0.99	0.97	0.97	1.1	0.96	0.96	1.01
YI	350°C、20秒 (通常成形)	1.12	1.15	1.02	1.05	1.05	1.15	1.01	1.02	1.3
	350°C、5分間 (滞留成形)	1.12	1.12	1.05	1.22	1.12	1.2	1.33	1.51	—
	60°C x 90%RH、1000時間	1.2	1.32	1.29	1.67	1.36	1.35	1.45	2.3	—
耐湿熱試験後のYI	85°C x 95%RH、500時間	○	○	○	x	x	○	○	x	x
	60°C x 90%RH、1000時間	○	x	○	x	x	○	○	x	x
耐湿熱試験後のクラック有無	85°C x 95%RH、500時間	○	○	○	x	x	○	○	x	x
	60°C x 90%RH、1000時間	○	○	○	x	x	○	○	x	x

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 6 から、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であれば、条件を変えた恒温恒室槽内に長時間入れられたとしても、何れの条件でも変色しない成形品が得られることが分かる。特に、実施例 3 ~ 6 から、粘度平均分子量が 13,000 以下であっても、滞留成形及び 85 で湿度 95% RH の環境下に 500 時間放置する過酷な耐湿熱条件において、本発明の優れた効果が発揮されることが分かる。

比較例 2, 4, 5, 8 のビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジフオスファイトを用いた場合には、上記のような過酷な耐湿熱条件では導光板として使用できない程変色してしまい、また比較例 9 のトリス・2,4-ジ-tert-ブチルフェニルフォスファイトを用いた場合には、340 程度の高温成形で導光板として使用できない程変色してしまった。また、異物の大きさ及び量によってクラック発生に影響が及ぶことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 9 】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、高温成形での熱安定性に優れ、また、光線透過率及び輝度に優れ、高温高湿環境下に長時間さらされたとしても変色や内部クラックが発生しない成形品を得ることができるため、導光板等の光学製品、具体的にはスマートフォンやタブレット PC 等の大画面薄型の表示商品に好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-071512(JP,A)
特開2005-290320(JP,A)
特表2008-540808(JP,A)
特開2006-111713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 69
CAplus/REGISTRY(STN)