

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-82713

(P2005-82713A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 64/06	C08G 64/06	4J029
G02B 1/04	G02B 1/04	5D029
G11B 7/24	G11B 7/24 526G	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-316699 (P2003-316699)	(71) 出願人	000215888 帝人化成株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22) 出願日	平成15年9月9日(2003.9.9)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
		(72) 発明者	丹藤 和志 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内
		Fターム(参考)	4J029 AA10 AB01 AC02 AE04 BB10A BB10B BB12A BB12B BB13A BB13B BB16A BB16B BC07A BC07B BE04 BE05A BE05B BE07 BF13 BF14A BF14B HA01 HC01 HC04A HC05A JA013 JA183 KB02 KB04 5D029 KA07

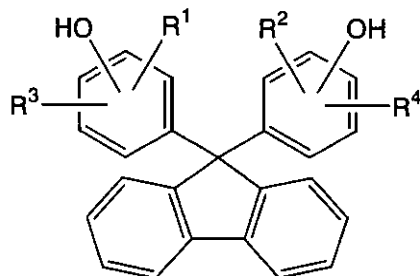
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂

(57) 【要約】

【課題】 押出、成形加工時に悪臭を発生することがなく、優れた耐熱性、剛性を有し、色相の改善された芳香族ポリカーボネート樹脂を提供する。

【解決手段】 芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式[1]、

【化1】



[1]

[式中、R¹～R⁴は夫々独立して水素原子、炭素原子数1～9の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。]で表されるフルオレン系ビスフェノールであり、

95～5モル%が下記一般式[2]

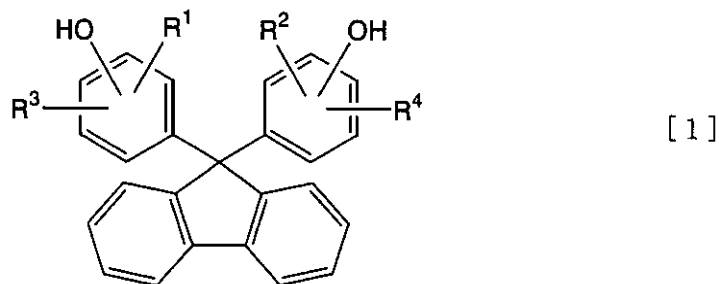
【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ~ 95 モル% が下記一般式 [1]、

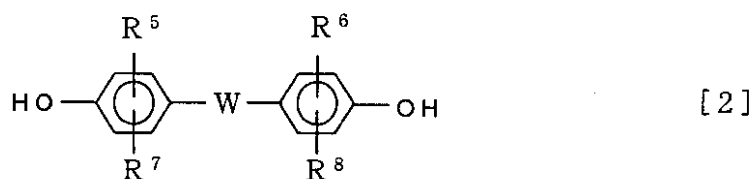
【化 1】



10

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。] で表されるフルオレン系ビスフェノール、
95 ~ 5 モル% が下記一般式 [2]

【化 2】



20

[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、CO 又は COO 基である。]

で表されるジヒドロキシ成分からなる芳香族ポリカーボネート樹脂であって、硫黄または硫黄化合物の含有量が、硫黄原子として 50 ppm 以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂。

【請求項 2】

該フルオレン系ビスフェノールが 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンである請求項 1 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂。 30

【請求項 3】

一般式 [2] で表される化合物が、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び/又は、 m -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- m -ジイソプロピルベンゼンである請求項 1 又は 2 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂からなる成形品。

【請求項 5】

成形品がピックアップレンズ、カメラレンズ、マイクロアレーレンズ、プロジェクターレンズ及びフレネルレンズなどのレンズ、プリズム及び光ファイバーなどの光路変換部品、リフローハンダ付け部品、光ディスク、プラスチックミラー、各種筐体、トレイ又は容器である請求項 4 記載の成形品。 40

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 記載の芳香族ポリカーボネート樹脂からなるフィルム又はシート。

【請求項 7】

フィルム又はシートが位相差フィルム、プラセル基板、光ディスクの保護フィルム、導光板又は拡散板である請求項 6 記載のフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂に関する。さらに詳しくは、押出、成形加工時に着色したり、悪臭を発生することがなく、優れた耐熱性、剛性を有し、色相の改善された芳香族ポリカーボネート樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ビスフェノールAにカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、機械的特性、寸法安定性が優れているがゆえにエンジニアリングプラスチックとして多くの分野に広く使用されている。特に透明性に優れることから光学材料としての用途も多く、近年液晶ディスプレイの液晶基板用フィルムや位相差フィルム用途にも使用されている。しかしながら、通常のビスフェノールAからのポリカーボネート樹脂より得られるフィルムでは、殊に液晶ディスプレイに用いるフィルムが配向膜形成プロセスや電極形成プロセス等で180以上の高温処理を要し、その耐熱性が不足するという問題がある。

10

【0003】

ポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上させるためには、一般的に嵩高い動きにくい構造を有するビスフェノール類を用いる方法があり、種々のポリカーボネートが提案されている。中でも、特定のフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が提案されている（例えば特許文献1, 2参照）。しかしながら、これらの構造を有するポリカーボネート樹脂は耐熱性に優れるものの、色相の点で十分ではなく、その改善が求められている（例えば特許文献3, 4参照）。

20

【0004】

また、ビスフェノールAのアルカリ水溶液にホスゲンを反応させるホスゲン化法でポリカーボネートを製造する場合、ビスフェノールAがアルカリ水溶液中で容易に着色化合物に酸化されるため、着色を防ぐ目的でハイドロサルファイトのような還元剤を添加することが一般的である。しかしながら、該製造法により得られたポリカーボネート樹脂パウダーの色相は良好であるものの、押出時、及び成形加工時に着色したり、硫黄系臭気のため作業に多大な負担を強いられることがあり、その改善が求められている。

【0005】

【特許文献1】特開平11-174424号公報

【特許文献2】特開平8-134198号公報

【特許文献3】特開2001-146526号公報

【特許文献4】特開2001-240666号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、優れた耐熱性、剛性をもち、押出、成形加工時に着色したり、悪臭を発生することがなく、且つ色相が改善された特定構造の芳香族ポリカーボネート樹脂を提供することにある。

【0007】

本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、硫黄または硫黄化合物に着目し、特定の二価フェノールを使用して合成した芳香族ポリカーボネート樹脂に含まれる硫黄化合物を硫黄原子換算で特定値以下に制御することによって上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

40

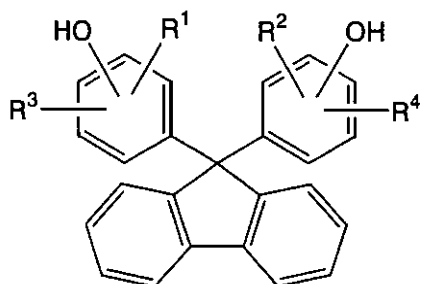
【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明によれば、芳香族ジヒドロキシ成分の5～95モル%が下記一般式[1]

【0009】

【化 1】



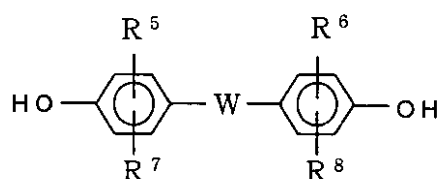
[1]

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。] で表されるフルオレン系ビスフェノール、好ましくは 9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、95 ~ 5 モル % が下記一般式 [2]

10

【 0 0 1 0 】

【化 2】



[2]

20

[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲンであり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、CO 又は COO 基である。]

で表されるジヒドロキシ成分からなる芳香族ポリカーボネート樹脂であって、硫黄または硫黄化合物の含有量が、硫黄原子として 50 ppm 以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、それを構成する芳香族ジヒドロキシ成分として、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレンが全芳香族ジヒドロキシ成分の 5 ~ 95 モル %、好ましくは 10 ~ 95 モル %、さらに好ましくは 30 ~ 85 モル % である。5 モル % 未満の場合、本発明の目的である耐熱用材料として不満足な性質となり好ましくない。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂において用いられる上記一般式 [2] で示される他のジヒドロキシ成分としては、通常芳香族ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4 - ビスフェノール、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (ビスフェノール E)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) プロパン (ビスフェノール C)、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) - 1 - フェニルエタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン (ビスフェノール Z)、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ペンタン、4, 4 - (p - フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール、- ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン (ビスフェノール M)、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - イソプロピルシクロヘキサンなどが挙げられ、なかでもビスフェノール A、ビスフェノール Z、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール M が好ましく、特にビスフェノール A が好ましい。

40

【 0 0 1 3 】

50

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えば芳香族ジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。ただし、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには後述するような方法を実施する必要がある。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【0014】

カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40であり、反応時間は数分～5時間である。

10

【0015】

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～300の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。

20

【0016】

また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用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、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)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、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0017】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、硫黄または硫黄化合物を硫黄原子として50ppm以下、好ましくは30ppm以下含有することが好ましい。そのため、製造工程において硫黄または硫黄化合物の混入や溶出が起こらないような手段を講じることが必要である。例えば、コークスを原料にホスゲンを製造する場合、コークス中の硫黄成分がホスゲン中に混入するため、硫黄成分が少ないコークスを用いるか、生成した一酸化炭素をアルカリ処理して発生した硫黄成分を除去することが必要である。また、ビスフェノールのアルカリ水溶液の着色を防ぐ目的でハイドロサルファイトのような硫黄系還元剤を使用する場合、使用量を必要十分量まで低減させることが必要である。しかし、本発明の共重合体の場合、着色防止のため上記硫黄系還元剤を過剰に添加する必要があり、そのため過剰分を水溶性化合物まで酸化させてから水洗除去することが必要である。また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造に使用するその他原材料や洗浄水、パッキン等の材質は硫黄の含有量及び溶出量の少ないものを使用することも必要である。

30

【0018】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される単官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた芳香族ポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

40

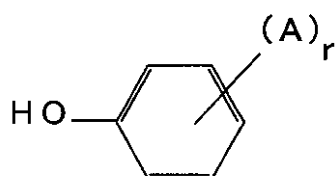
【0019】

かかる単官能フェノール類としては、芳香族ポリカーボネート樹脂の末端停止剤として使用されるものであればよく、一般にはフェノール或いは低級アルキル置換フェノールであって、下記一般式で表される単官能フェノール類を示すことができる。

50

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



[式中、A は水素原子、炭素数 1 ~ 9 の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリーールアルキル基であり、r は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 の整数である。]

10

【 0 0 2 1 】

前記単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p - t e r t - ブチルフェノール、p - クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

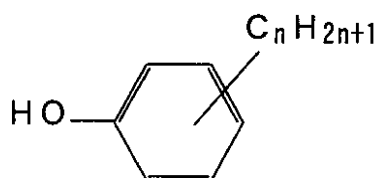
【 0 0 2 2 】

また、他の単官能フェノール類としては、長鎖のアルキル基或いは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類または安息香酸クロライド類、もしくは長鎖のアルキルカルボン酸クロライド類を使用することができ、これらを用いて芳香族ポリカーボネート樹脂の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の溶融流動性が改良され、成形加工が容易となるばかりでなく、物性も改良される。特に樹脂の吸水率を低くする効果があり、好ましく使用される。これらは下記一般式 [I - a] ~ [I - h] で表される。

20

【 0 0 2 3 】

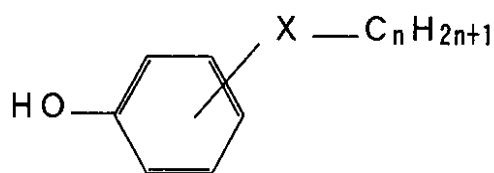
【 化 4 】



[I - a]

【 0 0 2 4 】

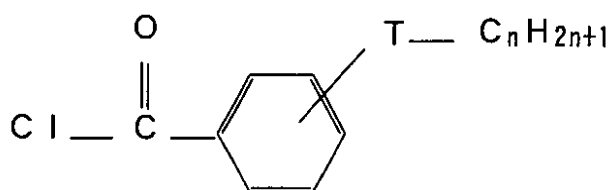
【 化 5 】



[I - b]

【 0 0 2 5 】

【 化 6 】



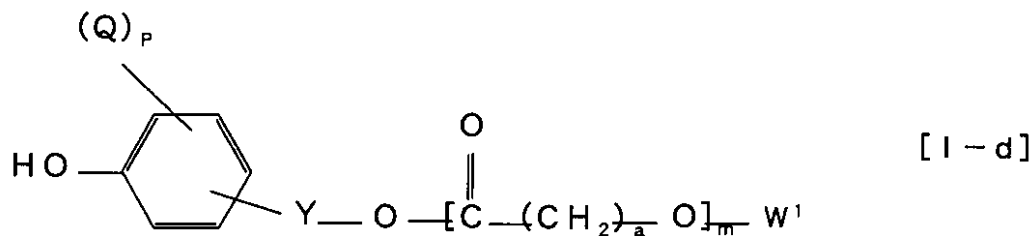
[I - c]

【 0 0 2 6 】

30

40

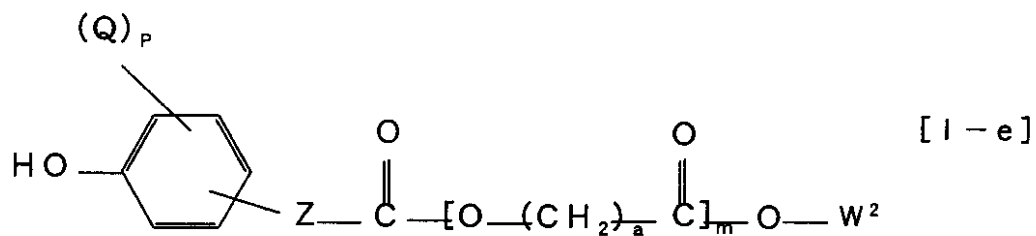
【化7】



【0027】

10

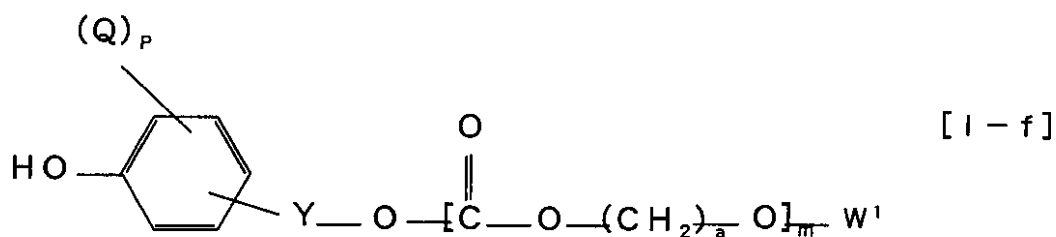
【化8】



【0028】

20

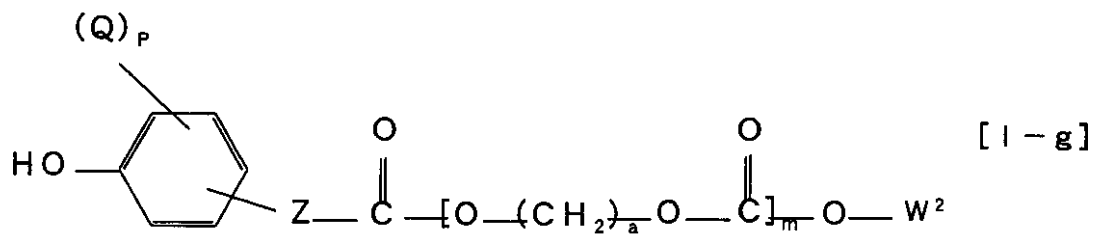
【化9】



【0029】

30

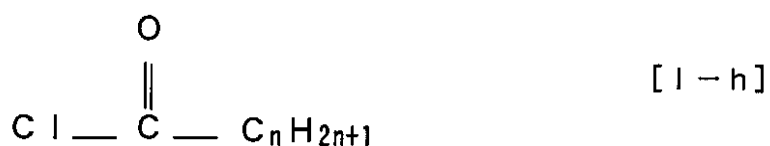
【化10】



【0030】

40

【化11】



【0031】

[前記一般式 [I-a] ~ [I-h] 中、Xは -R-O-、-R-CO-O- または -R-O-CO- である、ここで R は単結合または炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の二価

50

の脂肪族炭化水素基を示し、Tは単結合または上記Xと同様の結合を示し、nは10～50の整数を示す。

Qはハロゲン原子または炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基を示し、pは0～4の整数を示し、Yは炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W¹は水素原子、-CO-R¹⁷、-CO-O-R¹⁸またはR¹⁹である、ここでR¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

aは4～20、好ましくは5～10の整数を示し、mは1～100、好ましくは3～60、特に好ましくは4～50の整数を示し、Zは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、W²は水素原子、炭素数1～10、好ましくは1～5の一価の脂肪族炭化水素基、炭素数4～8、好ましくは5～6の一価の脂環族炭化水素基または炭素数6～15、好ましくは6～12の一価の芳香族炭化水素基を示す。

10

]

【0032】

これらのうち好ましいのは、[I-a]および[I-b]の置換フェノール類である。この[I-a]の置換フェノール類としては、nが10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては、例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノールなどを挙げることができる。

20

【0033】

また、[I-b]の置換フェノール類としてはXが-R-CO-O-であり、Rが単結合である化合物が適当であり、nが10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては、例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

【0034】

前記一般式[I-a]～[I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライドにおいて置換基の位置は、p位またはo位が一般的に好ましく、その両者の混合物が好ましい。

30

【0035】

前記単官能フェノール類は、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また単官能フェノール類は単独でもしくは2種以上混合して使用してもよい。

【0036】

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂において、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが、全芳香族ヒドロキシ成分の60モル%以上である場合は、樹脂の流動性が低下することがあり、そのため前記一般式[I-a]～[I-g]で示される置換フェノール類または置換安息香酸クロライド類を末端停止剤として使用することが好ましい。

40

【0037】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。また少量の3官能化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0038】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、離型剤、蛍光増白剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、抗菌剤等改質改良剤を適宜添加して用いること

50

ができる。

【0039】

本発明において使用される蛍光増白剤は、合成樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。蛍光増白剤の配合量は、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、0.0005~0.1重量部、好ましくは0.001~0.05重量部、さらに好ましくは0.005~0.02重量部である。配合量が0.0005重量部より少ないと、十分な色調の改良効果が得られず、0.1重量部を超えると、かえって色調のムラが生じて好ましくない。また、コスト高にもなる。

10

【0040】

本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が使用される。

【0041】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3-(4-メトキシ- -クミル)-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

20

【0042】

なかでも2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールが好ましく、更に2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

30

【0043】

トリアジン系の紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系の例えば商品名チヌピン400(チバスベシャルティーケミカル社製)が好ましい。

40

【0044】

ベンゾオキサジン系の紫外線吸収剤としては、2-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ピフェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2,6又は1,5-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1,3,5-トリス(3,1-ベンゾオキサジン-4-

50

オン - 2 - イル) ベンゼンなどが挙げられるが、中でも 2, 2' - p - フェニレンビス (3, 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン) が好ましい。

【0045】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2' - カルボキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン等が挙げられ、なかでも 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノンが好ましい。これらの紫外線吸収剤は単独で用いても、二種以上併用してもよい。

【0046】

これらの紫外線吸収剤は、芳香族ポリカーボネート樹脂と紫外線吸収剤との合計量を 100 重量%として 0.01 ~ 5 重量%であり、好ましくは 0.02 ~ 3 重量%であり、特に好ましくは 0.05 ~ 2 重量%である。0.01 重量%未満では紫外線吸収性能が不十分で、5 重量%を超えると樹脂の色相が悪化することがあるので好ましくない。

【0047】

本発明では、ブルーイング剤を用いてもよく、かかるブルーイング剤としては、例えばバイエル(株)製のマクロレックスバイオレット、三菱化学(株)製のダイアレジンバイオレット、ダイアレジンブルー、サンド(株)製のテラゾールブルー等が挙げられ、最も好適なものとしてマクロレックスバイオレットが挙げられる。これらのブルーイング剤は好ましくは 0.1 ~ 3 ppm、より好ましくは 0.3 ~ 1.5 ppm、最も好ましくは 0.3 ~ 1.2 ppm の芳香族ポリカーボネート樹脂中に配合される。

【0048】

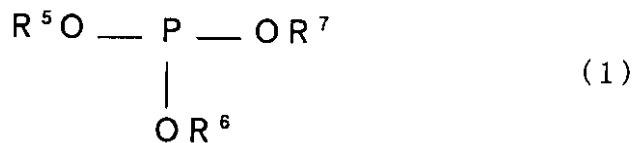
本発明において、前記芳香族ポリカーボネート樹脂に必要な応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも 1 種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、該芳香族ポリカーボネート樹脂に対して 0.0001 ~ 0.05 重量%が好ましく、0.0005 ~ 0.02 重量%がより好ましく、0.001 ~ 0.01 重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる芳香族ポリカーボネート樹脂の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0049】

かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

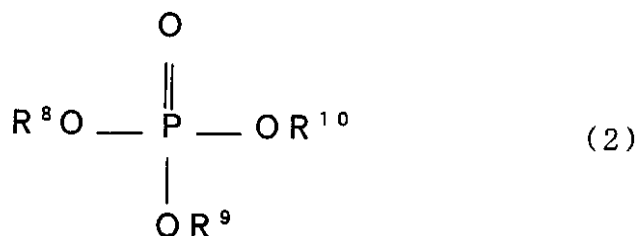
【0050】

【化12】



【0051】

【化13】



10

20

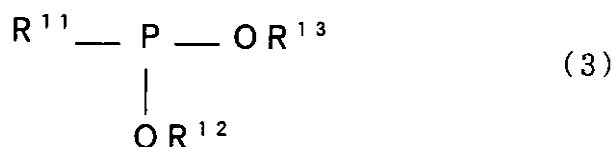
30

40

50

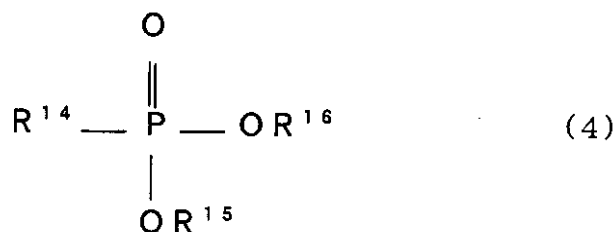
【 0 0 5 2 】

【 化 1 4 】



【 0 0 5 3 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 5 4 】

[式中、 $R^5 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数 6 ~ 15 のアリール基またはベンジル、フェネチルなどの炭素数 7 ~ 18 のアラルキル基を表し、また 1 つの化合物中に 2 つのアルキル基が存在する場合は、その 2 つのアルキル基は互いに結合して環を形成していてもよい。]

20

よりなる群から選択された少なくとも 1 種のリン化合物である。

【 0 0 5 5 】

上記 (1) 式で示されるリン化合物としては、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、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

30

【 0 0 5 6 】

上記 (2) 式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記 (3) 式で示されるリン化合物としては、テトラキス (2 , 4 - ジ - *tert* - ブチルフェニル) - 4 , 4 - ジフェニレンホスホナイトなどが挙げられ、また上記 (4) 式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピルなどが挙げられる。

40

【 0 0 5 7 】

これらのリン化合物のなかで、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、テトラキス (2 , 4 - ジ - *tert* - ブ

50

チルフェニル) - 4, 4 - ジフェニレンホスホナイトが好ましく使用される。

【0058】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えば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 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、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) ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は芳香族ポリカーボネート樹脂に対して 0.0001 ~ 0.05 重量% である。

10

【0059】

さらに本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

20

【0060】

かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数 1 ~ 20 の一価または多価アルコールと炭素原子数 10 ~ 30 の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート、2 - エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましく用いられる。

30

【0061】

かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、該芳香族ポリカーボネート樹脂に対して 0.01 ~ 2 重量% が好ましく、0.015 ~ 0.5 重量% がより好ましく、0.02 ~ 0.2 重量% がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0062】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂には、さらに滑剤、充填剤などの添加剤や他のポリカーボネート樹脂、他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で少割合添加することもできる。

40

【0063】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、塩化メチレンに溶解した溶液での 20 における比粘度が 0.2 ~ 1.2 の範囲が好ましく、0.25 ~ 1.0 の範囲がより好ましく、0.27 ~ 0.80 の範囲がさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であれば成形品、殊にシートの強度が十分強く、熔融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

【0064】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、そのガラス転移温度が 160 以上が好ましく、180 以上がより好ましく、200 以上がさらに好ましい。

50

【0065】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂から成形品を得る方法としては、射出成形、押し出し成形、ブロー成形等が用いられ、フィルムやシートを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクラッチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶融押し出し法、カレンダー法等が挙げられる。

【0066】

かかる方法により製造された成形品は光透過性が高く、その上耐熱性、剛性が高いため、ソリが少なく、色調の優れた光学成形品に好適に用いられる。

【発明の効果】

【0067】

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、光透過性が高く、優れた耐熱性と剛性を有しており、色相にも優れているため、各種光学成形品、レンズ、プリズム、光ファイバ、光学フィルム、液晶ディスプレイ、液晶テレビのバックライト方式の光拡散板またはスクリーンに用いられている導光板等に好適であり、本発明がもたらす工業的効果は格別である。

10

【実施例】

【0068】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。なお、評価は下記の方法によった。

(1) 硫黄含有量：リガク電機工業社製蛍光X線分析装置にて全元素分析を行い、硫黄原子のX線強度から換算して求めた。

20

(2) ガラス転移温度(T_g)：デュポン社製910型DSC測定装置にて、40mL/分の窒素気流下、20 /分の昇温条件で測定し求めた。

(3) 粘度平均分子量(M_v)：ポリカーボネート樹脂0.7gを塩化メチレン100mLに溶解し20 で測定した比粘度(η_{sp})を次式に挿入し、ビスフェノールAより得られるポリカーボネート樹脂の極限粘度に換算して求めた。

$$\eta_{sp} / c = [\quad] + 0.45 \times [\quad]^2 c$$

$$[\quad] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し[]は極限粘度、c = 0.7)

(4) b値：厚さ2mmの試験片を作成し、日本電色(株)製分光色差計SE-2000を用いて測定した。

30

(5) 臭気：官能検査によって判定した。押出、あるいは成形作業中に硫黄臭を感じたものは「有」、感じなかったものは「無」とした。

(6) ハイドロサルファイトの残存量：日立工業所製分光光度計を用いてUVスペクトルを測定し、315nmの吸光度から換算して求めた。

【0069】

[実施例1]

温度計、攪拌機、還流冷却器付き反応器にイオン交換水22109部、48%水酸化ナトリウム水溶液3925部を入れ、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(以下“ビスクレゾールフルオレン”と略称することがある)1162部、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下“ビスフェノールA”と略称することがある)2804部およびハイドロサルファイト130部を溶解した後、塩化メチレン15661部を加えた後攪拌下15~25 でホスゲン1900部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール92部を塩化メチレン330部に溶解した溶液および48%水酸化ナトリウム水溶液633部を加え、乳化後、トリエチルアミン5部を加えて28~33 で1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して、水相に含まれるハイドロサルファイトの残存量が5ppm以下になるまでで水洗を繰り返した。その後、塩酸酸性にしてから再度中性になるまで水洗を行い、脱水後、塩化メチレンを除去してビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAとの構成単位の比がモル比で20:80であるポリマーを得た(ポリマ

40

50

ー収率97%)。ガラス転移温度(Tg)は165、粘度平均分子量(Mv)は18,500であった。このポリマーの硫黄含有量は硫黄原子として12ppmであった。次に、このポリマーにチバスペシャルティケミカルズ社製「Irgafos 168」を0.1重量%添加し、30単軸押出機を用いてシリンダー温度300で押し出してペレット化し、射出成形機(日本製鋼所(株)製:日鋼アンカー V-17-65型)を用いてシリンダー温度340で可塑化後、厚さ2mmの試験片を得た。この時硫黄臭は感じなかった。また試験片のb値は1.4と良好であった。結果を表1に示す。

【0070】

[実施例2]

実施例1と同様の装置にイオン交換水23272部、48%水酸化ナトリウム3999部を入れ、ビスフェノールA1845部、ビスクレゾールフルオレン3058部およびハイドロサルファイト140部を溶解した後、塩化メチレン16485部を加え、攪拌下15~20でホスゲン1920部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール97部と48%水酸化ナトリウム水溶液666部を加え乳化後、トリエチルアミン5.6部を加えて、28~33で1時間攪拌して反応を終了した。このものを実施例1と同様に処理してビスクレゾールフルオレンとビスフェノールAの比がモル比で50:50であるポリマーを得た(収率96%)。ガラス転移温度(Tg)は197、粘度平均分子量(Mv)は15,500であった。このポリマーの硫黄含有量は硫黄原子として11ppmであった。次に、このポリマーにチバスペシャルティケミカルズ社製「Irgafos 168」を0.1重量%添加し、30単軸押出機を用いてシリンダー温度300で押し出してペレット化し、射出成形機(日本製鋼所(株)製:日鋼アンカー V-17-65型)を用いてシリンダー温度340で可塑化後、厚さ2mmの試験片を得た。この時硫黄臭は感じなかった。また試験片のb値は1.5と良好であった。結果を表1に示す。

【0071】

[実施例3]

実施例1と同様の装置にイオン交換水35315部、48%水酸化ナトリウム3920部を入れ、p-tert-ブチルフェノール(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールMと略称)2954.9部、ビスクレゾールフルオレン3228.1部およびハイドロサルファイト150部を溶解した後、塩化メチレン12775部を加え、攪拌下15~20でホスゲン1946部を60分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、p-tert-ブチルフェノール108.5部と48%水酸化ナトリウム水溶液710.5部を加え乳化後、トリエチルアミン4.55部を加えて、28~33で1時間攪拌して反応を終了した。このものを実施例1と同様に処理してビスフェノールMとビスクレゾールフルオレン構成単位のモル比が50:50であるポリマーを得た(収率98%)。ガラス転移温度(Tg)は180、粘度平均分子量(Mv)は13,200であった。このポリマーの硫黄含有量は硫黄原子として15ppmであった。次に、このポリマーにチバスペシャルティケミカルズ社製「Irgafos 168」を0.1重量%添加し、30単軸押出機を用いてシリンダー温度300で押し出してペレット化し、射出成形機(日本製鋼所(株)製:日鋼アンカー V-17-65型)を用いてシリンダー温度340で可塑化後、厚さ2mmの試験片を得た。この時硫黄臭は感じなかった。また試験片のb値は1.6と良好であった。結果を表1に示す。

【0072】

[比較例1]

実施例1において、アルカリ溶解に使用する48%水酸化ナトリウム水溶液を3623部に変更し、重合時に48%水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと、ハイドロサルファイトの残存量を減少させるための水洗を実施しなかったこと以外は同様に行い、ポリマーを得た。このポリマーを実施例1と同様に評価した結果を表1に示す。

【0073】

[比較例2]

10

20

30

40

50

実施例 2 において、アルカリ溶解に使用する 48% 水酸化ナトリウム水溶液を 3771 部に変更し、重合時に 48% 水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと、ヒドロサルファイトの残存量を減少させるための水洗を実施しなかったこと以外は同様に行い、ポリマーを得た。このポリマーを実施例 2 と同様に評価した結果を表 1 に示す。

【0074】

[比較例 3]

実施例 3 において、アルカリ溶解に使用する 48% 水酸化ナトリウム水溶液を 3696 部に変更し、重合時に 48% 水酸化ナトリウム水溶液を添加しなかったこと、ヒドロサルファイトの残存量を減少させるための水洗を実施しなかったこと以外は同様に行い、ポリマーを得た。このポリマーを実施例 3 と同様に評価した結果を表 1 に示す。

10

【0075】

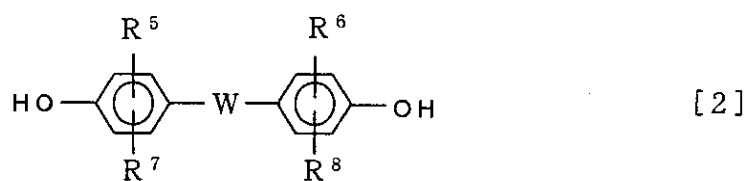
【表 1】

	Tg (°C)	硫黄含有量 (ppm)	b 値	臭気
実施例 1	165	12	1.4	無
実施例 2	197	11	1.5	無
実施例 3	180	15	1.6	無
比較例 1	165	89	7.1	有
比較例 2	197	113	8.9	有
比較例 3	180	176	13.5	有

20

フロントページの続き

【要約の続き】



[式中、 $R^5 \sim R^8$ は夫々独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 9 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基又はハロゲン原子であり、W は単結合、炭素原子数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでもよい炭化水素基、O、CO 又は COO 基である。] で表されるジヒドロキシ成分からなる芳香族ポリカーボネート樹脂であって、硫黄または硫黄化合物の含有量が、硫黄原子として 50 ppm 以下であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂。

【選択図】なし