



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666677 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080051967. 2

清水享

(22) 申请日 2010. 11. 18

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(30) 优先权数据

代理人 郑树槐

2009-264337 2009. 11. 19 JP

2010-121985 2010. 05. 27 JP

2010-149799 2010. 06. 30 JP

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

C08G 64/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/070609 2010. 11. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/062239 JA 2011. 05. 26

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

申请人 日东电工株式会社

(72) 发明人 田中智彦 藤通昭 村上奈穗

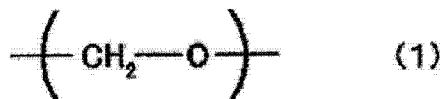
权利要求书 2 页 说明书 31 页

(54) 发明名称

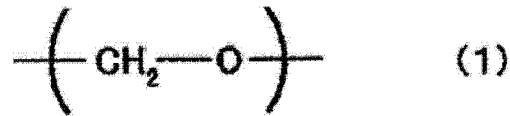
聚碳酸酯树脂膜、以及透明膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供包含来自特定的二羟基化合物的结构单元、机械强度及厚度均匀性优异的聚碳酸酯树脂膜及透明膜的制造方法。本发明的聚碳酸酯树脂膜由聚碳酸酯树脂成形而得到,所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有下述结构式(1)所示键合结构的二羟基化合物的结构单元,以1000%/分的拉伸速度(应变速率)在拉伸基准温度下对该聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时,满足下述式(2): $0.9 \leq \text{拉伸下屈服应力} / \text{拉伸上屈服应力} \leq 1$ (2)。其中,结构式(1)中的氧原子未与氢原子键合。



1. 一种聚碳酸酯树脂膜, 其是拉伸膜成形用聚碳酸酯树脂膜, 其中,
该聚碳酸酯树脂膜由聚碳酸酯树脂成形而得到, 所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有下述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元,



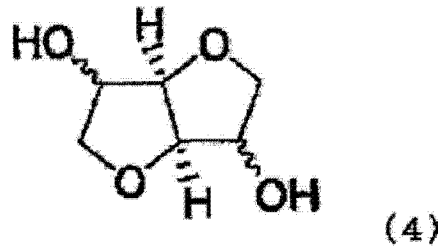
结构式 (1) 中的氧原子未与氢原子键合,
以 1000%/ 分的拉伸速度 (应变速率)、在拉伸基准温度下对该聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时, 满足下述式 (2),

$$0.9 \leq \text{拉伸下屈服应力} / \text{拉伸上屈服应力} \leq 1 \quad (2)$$

2. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂膜, 其中, 以 1000%/ 分的拉伸速度 (应变速率)、在拉伸基准温度下对所述聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时, 满足下述式 (3),

$$\text{拉伸断裂应力} / \text{拉伸上屈服应力} \geq 1 \quad (3)$$

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚碳酸酯树脂膜, 其中, 具有上述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物是下述式 (4) 所示的化合物,



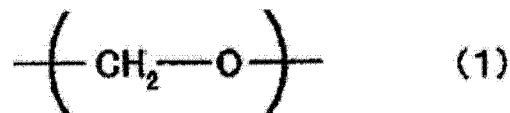
4. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂膜, 其中, 所述聚碳酸酯树脂在 40°C 下的储能模量为 2.7GPa 以下。

5. 根据权利要求 3 所述的聚碳酸酯树脂膜, 其中, 所述聚碳酸酯树脂是包含来自上述式 (4) 所示的化合物的结构单元和来自 1, 4- 环己烷二甲醇的结构单元的共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂膜, 其中, 在所述聚碳酸酯树脂的拉伸基准温度 +5°C 的条件下对该聚碳酸酯树脂膜进行自由端 2.0 倍拉伸后的双折射为 0.001 以上。

7. 一种透明膜的制造方法, 该方法包括:

在满足下述式 (5) 的条件下对由聚碳酸酯树脂成形而得到的膜沿至少一个方向进行拉伸, 所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有下述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元,



结构式 (1) 中的氧原子未与氢原子键合,
200%/ 分 \leq 拉伸速度 (应变速率) \leq 1200%/ 分 (5)。

8. 一种透明膜, 其由权利要求 1~5 中任一项所述的聚碳酸酯树脂沿至少一个方向拉伸而形成。

9. 根据权利要求 8 所述的透明膜, 该透明膜在钠 D 线 (589nm) 下的折射率为 1.57~1.62。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的透明膜,该透明膜的双折射为 0.001 以上。

11. 根据权利要求 8~10 中任一项所述的透明膜,该透明膜在波长 450nm 下测定的相位差 R450 与在波长 550nm 下测定的相位差 R550 之比满足下述式 (6),

$$0.75 \leq R450/R550 \leq 1.1 \quad (6)。$$

12. 根据权利要求 8 所述的透明膜,该透明膜的光弹性系数为 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。

13. 根据权利要求 8 所述的透明膜,该透明膜的厚度为 150 μm 以下。

14. 根据权利要求 8 所述的透明膜,其中,所述透明膜的平面内两个方向的折射率 n_x 、 n_y 及厚度方向的折射率 n_z 的关系满足下述式 (7)~(9) 中的任一式,

$$n_x > n_y = n_z \quad (7)$$

$$n_x > n_y > n_z \quad (8)$$

$$n_x > n_z > n_y \quad (9)。$$

15. 根据权利要求 8 所述的透明膜,其中,所述透明膜的平面内两个方向的折射率 n_x 、 n_y 及厚度方向的折射率 n_z 、以及厚度 d 的关系满足下述式 (10) 及 (11),

$$\text{NZ 系数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 0.2 \sim 8 \quad (10)$$

$$\Delta n d = (n_x - n_y) \cdot d = 30 \sim 400 \text{nm} \quad (11)。$$

16. 根据权利要求 8 所述的透明膜,该透明膜的吸水率为 0.5 重量%~2.0 重量%。

17. 一种偏振片,其由权利要求 8~16 中任一项所述的透明膜与起偏器叠层而得到。

聚碳酸酯树脂膜、以及透明膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热性、机械性能优异、并且经过拉伸后的膜的厚度不均少的拉伸膜成形用聚碳酸酯树脂膜、以及由该聚碳酸酯树脂膜经拉伸而形成的透明膜（即拉伸膜）及该透明膜的制造方法，所述聚碳酸酯树脂膜是由聚碳酸酯树脂经成形而得到的膜，所述聚碳酸酯树脂含有来自于具有特定键合结构的二羟基化合物的结构单元。

背景技术

[0002] 对于以用作液晶显示器等的光学补偿膜的相位差膜为代表的光学膜中使用的透明膜而言，不仅要求透明性，还要求厚度的均匀性。例如，就光学补偿膜而言，存在下述问题：如果厚度的不均大，则双折射与厚度的乘积、即相位差的不均将会增大，这会导致显示画面内无法获得均匀的光学补偿，进而无法获得视场角等显示品质优异的显示装置。另外，近年来，伴随着液晶显示器的大型化，相位差膜也趋于大面积化，厚度不均的减少对于提高成品率也是有效的。特别是，在经拉伸工序制造膜的情况下，有时会因产生局部拉伸而使中央部分变薄、端部部分加厚，而这可能会导致中央部分与端部的厚度差增大，因此期待更为均匀的膜。

[0003] 由于聚碳酸酯树脂是透明的，因此作为光学膜具有工业实用性，但聚碳酸酯通常使用由石油资源衍生的原料来制造。近年来，出于对石油资源面临枯竭的担忧，要求提供使用从植物等生物质资源中得到的原料而得到的聚碳酸酯。另外，还存在由于二氧化碳排放量的增加、蓄积而引起的地球变暖引发气候变化等的隐患，因此，即使进行使用后的废弃处理，也要求进行碳平衡的、以植物来源的单体为原料的聚碳酸酯的开发。至今为止，已提出了使用异山梨醇作为植物来源的单体，并通过与碳酸二苯酯进行酯交换来获得聚碳酸酯的方案（例如，参见专利文献 1）。但是，所得聚碳酸酯为褐色，不满足作为光学膜的要求。另外，还尝试了通过将异山梨醇和直链脂肪族二元醇共聚，在不破坏光学物性的情况下改善由异山梨醇形成的均聚碳酸酯的刚直性的方案（例如，参见专利文献 2 及 3）。此外，已知通过将异山梨醇和脂环式二元醇共聚，可对耐热性、机械强度加以改善。

[0004] 但是，对于针对含有作为植物来源的单体而已知的异山梨醇等来自具有特定键合结构的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂，抑制其拉伸时的厚度不均的方法，尚无任何报道。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1：英国专利第 1,079,686 号说明书

[0008] 专利文献 2：日本特开 2006-028441 号公报

[0009] 专利文献 3：国际公开第 2008/020636 号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

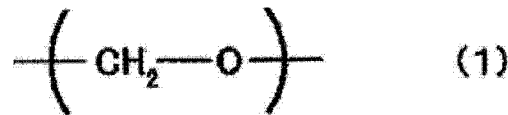
[0011] 本发明针对使用了含有来自具有下述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂的聚碳酸酯树脂膜, 目的在于克服了上述现有技术的问题点, 提供一种机械强度优异、具有耐热性、且拉伸后的膜的厚度不均少的聚碳酸酯树脂膜、以及厚度不均少的透明膜及其制造方法。解决问题的方法

[0012] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究, 结果发现: 通过提供至少包含来自具有特定键合结构的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂的膜, 并使其具有特定的机械物性, 可使上述问题得以解决, 从而完成了本发明。

[0013] 即, 本发明涉及一种聚碳酸酯树脂膜, 其是至少包含来自具有下述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元的拉伸膜成形用聚碳酸酯树脂膜, 其中, 以 1000%/分的拉伸速度 (即, 应变速率) 在拉伸基准温度下对该聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时, 满足下述式 (2)。

[0014] [化学式 1]

[0015]



[0016] (其中, 结构式 (1) 中的氧原子未与氢原子键合。)

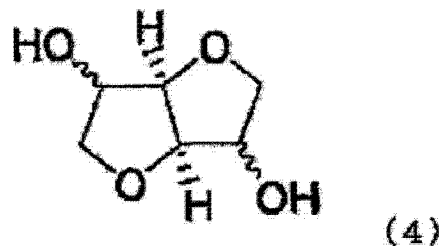
[0017] $0.9 \leq \text{拉伸下屈服应力 (lower yiled stress in tension)} / \text{拉伸上屈服应力 (upper yiled stress in tension)} \leq 1 \quad (2)$

[0018] 另外, 优选以 1000%/分的拉伸速度 (应变速率) 在拉伸基准温度下对该聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时, 满足下述式 (3), 并优选具有上述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物为下述式 (4) 所示的化合物。

[0019] $\text{拉伸断裂应力} / \text{拉伸上屈服应力} \geq 1 \quad (3)$

[0020] [化学式 2]

[0021]

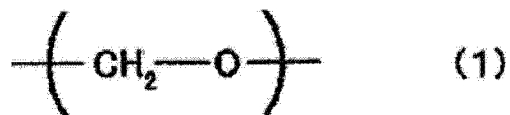


[0022] 另外, 更优选至少包含来自具有上述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂在 40°C 下的储能模量为 2.7GPa 以下, 进一步优选至少包含来自具有上述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂是包含来自上述式 (4) 所示的化合物的结构单元和来自 1,4-环己烷二甲醇的结构单元的共聚物。

[0023] 此外, 就本发明的另一要点而言, 涉及透明膜的制造方法, 该方法包括: 在满足下述式 (5) 的条件下对由聚碳酸酯树脂成形而得到的膜沿至少一个方向进行拉伸, 所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有下述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元。

[0024] [化学式 3]

[0025]



[0026] (其中,结构式(1)中的氧原子未与氢原子键合。)

[0027] $200\%/分 \leq \text{拉伸速度(应变速率)} \leq 1200\%/分$ (5)

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,可提供一种能够成形透明性、色调、耐热性、成形性及机械强度优异、且膜的厚度不均小、具有优异光学特性的透明膜(拉伸膜)的聚碳酸酯树脂膜。此外,根据本发明的制造方法,能够稳定地制造厚度不均小的透明膜。

[0030] 需要说明的是,为了得到厚度不均小的透明膜,可通过下述方法实现:以具备由上述特殊拉伸试验而带来的特性的本发明的聚碳酸酯树脂膜为原料来制作拉伸膜,或者,即使使用不具备由上述特殊拉伸试验而带来的特性的聚碳酸酯树脂膜为原料,也可以通过限定了上述特定拉伸条件的本发明的制造方法来制作透明膜。最优选具备两者的条件,使用本发明的聚碳酸酯树脂膜来实施本发明的制造方法,此时,能够更为切实地减小透明膜的厚度不均。

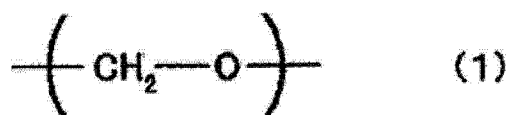
具体实施方式

[0031] 以下,针对本发明的实施方式进行具体说明,但下述记载的对构成要件的说明为本发明的实施方式的一例(即代表例),在不超出其要点的范围内,本发明并不限于下述内容。

[0032] 本发明的聚碳酸酯树脂膜是由聚碳酸酯树脂成形而得到的膜,所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有下述结构式(1)所示键合结构的二羟基化合物的结构单元,其中,以1000%/分的拉伸速度(应变速率)在拉伸基准温度下对该聚碳酸酯树脂进行拉伸试验时,满足下述式(2)。其中,结构式(1)中的氧原子未与氢原子键合。

[0033] [化学式4]

[0034]



[0035] $0.9 \leq \text{拉伸下屈服应力} / \text{拉伸上屈服应力} \leq 1$ (2)

[0036] <聚碳酸酯树脂膜>

[0037] 本发明的聚碳酸酯树脂膜以聚碳酸酯树脂为原料,所述聚碳酸酯树脂至少包含来自具有特定的键合结构、即上述结构式(1)所示键合结构的二羟基化合物的结构单元,并且,本发明的聚碳酸酯树脂膜具有特定的物性。

[0038] • 拉伸上屈服应力和拉伸下屈服应力

[0039] 本发明的聚碳酸酯树脂膜的拉伸上屈服应力与拉伸下屈服应力的关系在下述式(2)所示的特定范围。通过满足该特定的范围,可得到机械强度特性及透明性优异、且拉伸后的厚度不均少的聚碳酸酯树脂膜。拉伸上屈服应力和拉伸下屈服应力的测定方法在后述的实施例项中阐述。

[0040] $0.9 \leq \text{拉伸下屈服应力} / \text{拉伸上屈服应力} \leq 1$ (2)

[0041] 为了获得具有本发明规定的拉伸上屈服应力与拉伸下屈服应力的关系的聚碳酸酯树脂膜,可通过下述方法实现:在采用具有本发明中规定的特定结构的聚碳酸酯树脂的基础上,将适当调整其分子量的方案、适当选择其结构单元的方案、调节其结构单元的比例的方案、在聚碳酸酯树脂中添加增塑剂的方案等适当组合,或选择适宜的制膜条件、拉伸条件。

[0042] • 拉伸断裂应力和拉伸上屈服应力

[0043] 另外,为了获得拉伸后的厚度不均进一步减少的聚碳酸酯树脂膜,优选使膜的拉伸上屈服应力与拉伸断裂应力的关系在下述式(3)所示的特定范围。通过满足该特定的范围,可得到厚度不均进一步减少的聚碳酸酯树脂膜。拉伸断裂应力的测定方法在后述的实施例项中阐述。

[0044] 拉伸断裂应力 / 拉伸上屈服应力 ≥ 1 (3)

[0045] 为了获得具有本发明规定的拉伸上屈服应力与拉伸断裂应力的关系的聚碳酸酯树脂膜,可通过下述方法实现:在采用具有本发明中规定的特定结构的聚碳酸酯树脂的基础上,将适当调整其分子量的方案、适当选择其结构单元的方案、调节其结构单元的比例的方案、在聚碳酸酯树脂中添加增塑剂的方案等适当组合,或选择适宜的制膜条件、拉伸条件。

[0046] • 储能模量

[0047] 另外,为了获得拉伸后的厚度不均进一步减少的聚碳酸酯树脂膜,优选使具有本发明中规定的特定结构的聚碳酸酯树脂在 40°C 下的储能模量为 2.7GPa 以下。通过满足该特定的范围,可得到厚度不均进一步减少的聚碳酸酯树脂膜。储能模量的测定方法在后述的实施例项中阐述。

[0048] 为了获得具有本发明规定的特定范围的储能模量的聚碳酸酯树脂膜,可通过下述方法实现:在采用具有本发明中规定的特定结构的聚碳酸酯树脂的基础上,将适当调整其熔融粘度的方案、适当选择其结构单元的方案、调节其结构单元的比例的方案、在聚碳酸酯树脂中添加增塑剂的方案等适当组合,或选择适宜的制膜条件、拉伸条件。

[0049] • 聚碳酸酯树脂膜的制造方法

[0050] 通过以后述〈聚碳酸酯树脂〉项中说明的聚碳酸酯树脂为原料,将适当调整该聚碳酸酯树脂的熔融粘度的方案、适当选择其结构单元的方案、调节其结构单元的比例的方案、在制作聚碳酸酯树脂膜时利用特定的拉伸速度进行拉伸的方案、制膜时在特定的温度下进行拉伸的方案、在聚碳酸酯树脂中添加增塑剂的方案等适当组合,将聚碳酸酯树脂制成膜状,可制造出本发明的聚碳酸酯树脂膜。

[0051] 作为此时的制膜方法,并无特殊限制,可采用本身公知的成形方法。可列举例如熔融挤出法、T型模成形法、吹塑成形法、压延成形法、溶液浇铸法、流延法、热压制法等,优选列举 T型模成形法、吹塑成形法及流延法。也可以通过进一步在制膜后进行拉伸来制造上述得到的膜或片。

[0052] 需要说明的是,根据本发明的目的,本发明的聚碳酸酯树脂膜的原料也可以是后述本发明的聚碳酸酯树脂与下述树脂中的 1 种或 2 种以上形成的组合物,所述树脂包括:利用双酚 A、双酚 Z 等其它的聚碳酸酯树脂、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(3-甲基-4-羟基苯基)芴、9,9-双(3-乙基-4-羟基苯基)芴等进行了改性的聚碳酸酯树脂及聚酯树脂、

聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二羧酸酯、聚环己烷二亚甲基环己烷二羧酸酯、聚对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯等聚酯树脂等。

[0053] 制膜得到的聚碳酸酯树脂膜的厚度通常为 $20\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 、优选为 $50\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ 。例如,作为相位差膜使用的情况下,制膜得到的膜的厚度通常为 $10\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 、优选为 $30\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$ 。另外,制膜得到的聚碳酸酯树脂膜的相位差值优选为 20nm 以下、更优选为 10nm 以下。膜的相位差值大于上述值时,在经过拉伸而制成相位差膜时,存在相位差值的膜面内不均增大的隐患。

[0054] • 聚碳酸酯树脂膜的拉伸方法

[0055] 本发明的透明膜是通过将由具有上述结构式 (1) 所示键合结构的聚碳酸酯树脂成形得到的聚碳酸酯树脂膜沿至少一个方向拉伸而得到的膜。作为拉伸该聚碳酸酯树脂膜的方法,可采用公知的沿纵向、横向中任一方向的单向拉伸、分别沿纵向和横向进行拉伸的双向拉伸等拉伸方法。此外,也可以通过实施如日本特开平 5-157911 号公报中所示的特殊的双向拉伸,来控制膜在三维方向上的折射率。

[0056] 作为制造本发明的透明膜时能够采用的拉伸条件,优选在膜原料的玻璃化转变温度 $-20^{\circ}\text{C}\sim +40^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行。更优选在膜原料的玻璃化转变温度 $-10^{\circ}\text{C}\sim +20^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行。

[0057] 另外,为了减小透明膜厚度不均,拉伸速度以拉伸方向上的长度计,为拉伸前的膜的 200%/分以上且 1200%/分以下,优选为 300% 以上、更优选为 400% 以上,且优选为 1100% 以下、更优选为 1000% 以下。

[0058] 膜的拉伸倍率根据所要实现的目标机械物性、例如在用作相位差膜时所要获得的目标相位差值而决定,纵向单向拉伸的情况下,拉伸倍率通常为 1.05 倍 \sim 4 倍、优选为 1.1 倍 \sim 3 倍。对于拉伸后的聚碳酸酯树脂膜,可以直接在室温下冷却,但优选在玻璃化转变温度 $-20^{\circ}\text{C}\sim +40^{\circ}\text{C}$ 的温度气氛中保持至少 10 秒钟以上、优选保持 1 分钟以上、更优选保持 10 分钟 \sim 60 分钟,以进行热定形,然后再冷却至室温,由此,能够获得不仅具有稳定的各种物性、并且厚度不均小的透明膜。

[0059] 对于由本发明的聚碳酸酯树脂膜成形得到的透明膜而言,其双折射优选为 0.001 以上。为了将透明膜的厚度设计为非常薄,优选双折射高者。因此,更优选透明膜的双折射为 0.002 以上。双折射小于 0.001 的情况下,需要过度增大膜的厚度,因此从增加材料的用量、厚度、透明性及相位差方面考虑,难以控制均质性。因此,双折射小于 0.001 的情况下,上述透明膜可能不适用于要求精密性、薄型及均质性的设备。

[0060] 需要说明的是,对本发明的聚碳酸酯树脂膜的特性进行评价时,优选根据该聚碳酸酯树脂在拉伸基准温度 $+5^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行自由端拉伸 2.0 倍而得到的膜的双折射 (Δn_2) 进行评价。通过评价上述条件下的双折射 (Δn_2),能够在拉伸取向性高的状态下测定双折射,因此存在下述优点:能够在不破坏材料本身所具有的取向性的情况下实现对特性的评价。

[0061] 对于由本发明的聚碳酸酯树脂膜成形得到的透明膜而言,其在钠 D 线 (589nm) 下的折射率为 1.57 \sim 1.62。该折射率小于 1.57 时,可能会导致双折射变得过小。另一方面,上述折射率超过 1.62 时,可能会导致反射率增大、光透过性下降。

[0062] 上述透明膜在波长 450nm 下测定的相位差 R450 与在波长 550nm 下测定的相位差

R550 的比例 (R450/R550) 优选为 0.75 以上且 1.1 以下。上述比例在该范围内时,可获得理想的相位差特性。例如,制作将上述透明膜用于 $1/4\lambda$ 板的圆偏振片的情况下,不仅能够提供可见光区的理想的 $1/4\lambda$ 板,而且能够实现波长依赖性少且具有中性的色相的偏振片及显示装置。为了能够更加稳定地获得该效果,更优选上述比例 (R450/R550) 为 0.76 以上且 0.98 以下,特别优选为 0.77 以上且 0.95 以下。

[0063] 另外,上述透明膜的光弹性系数优选为 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。光弹性系数大于 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 时,以上述透明膜为相位差膜贴合于偏振片、并将该偏振片搭载于显示装置中时,由于贴合时的应力,会引发下述问题:在视觉辨认环境及背光源的热的作用下,会对相位差膜施予部分应力,引发不均匀的相位差变化,进而引起图像品质的显著下降。因此,本发明的透明膜的光弹性系数优选为 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、更优选为 $35 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。

[0064] 此外,上述透明膜的厚度优选为 $150 \mu\text{m}$ 以下、更优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $60 \mu\text{m}$ 以下。厚度大于 $150 \mu\text{m}$ 时,材料的用量增加,难以控制均匀性,不适用于要求精密性、薄型及均质性的设备。

[0065] 另外,上述透明膜的平面内两个方向的折射率 n_x 、 n_y 及厚度方向的折射率 n_z 的关系优选满足下述式 (7)~(9) 中的任意式。

$$[0066] \quad n_x > n_y = n_z \quad (7)$$

$$[0067] \quad n_x > n_y > n_z \quad (8)$$

$$[0068] \quad n_x > n_z > n_y \quad (9)$$

[0069] 折射率的关系为 $n_x > n_y = n_z$ 时,可获得 λ 板、 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板等单轴性的相位差膜,可用于液晶显示器的视场角补偿板、反射或半透射型液晶显示器、有机 EL 显示器等的反射色相补正。

[0070] 折射率的关系为 $n_x > n_y > n_z$ 时,可作为液晶显示器的视场角补偿板、特别是 VA (垂直排列, Vertical Alignment) 模式下的视场角补偿板,用于以 1 片进行补偿的类型或以 2 片进行补偿的类型。另外,还可以与上述同样地用作反射色相补正用膜。

[0071] 折射率的关系为 $n_x > n_z > n_y$ 时,可以用作偏振片的视场角补正膜、圆偏振片的视场角补正膜,另外,还可以与上述同样地用作反射色相补正用膜。此外,还可以进行不只是正面的视场角的补偿。

[0072] 此外,优选上述透明膜的平面内两个方向的折射率 n_x 、 n_y 及厚度方向的折射率 n_z 、以及厚度 d 的关系满足下述式 (10) 及 (11)。

$$[0073] \quad \text{NZ 系数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 0.2 \sim 8 \quad (10)$$

$$[0074] \quad \Delta n d = (n_x - n_y) \cdot d = 30 \sim 400 \text{nm} \quad (11)$$

[0075] 通过使 NZ 系数为上述范围,可获得能够制作各种显示器的视场角补偿用相位差膜及色相补正用相位差膜的效果。

[0076] 另一方面, NZ 系数小于 0.2 时,需要非常特殊的制作方法,因此存在产生 NZ 系数的精度不良、生产性降低的不良情况的隐患。

[0077] NZ 系数超过 8 的情况下,由式: $R_{th} = (n_x - n_z) \cdot d$ 计算出的层的厚度方向的相位差值非常大,因此需要加大材料的厚度。因此,存在材料成本升高、相位差可靠性下降的隐患。

[0078] 另外,通过使 $\Delta n d$ 在上述范围内,可容易地制作 $\lambda/2$ 板、 $\lambda/4$ 板。

[0079] 另一方面, $\Delta n d$ 小于 30nm 时,落入所谓的负的单轴性相位差膜、即 C-plate 的区

域。单独的 C-plate 无法用于显示器的视场角补偿,需要其它的相位差膜。因此,存在导致相位差膜的总数增加、薄层化及低成本化变得困难的隐患。

[0080] Δnd 超过 400nm 时,为了得到高的相位差,需要加大厚度,可能会成为导致生产性、可靠性下降的主要原因。

[0081] 另外,上述透明膜优选吸水率为 0.5 重量%~2.0 重量%。吸水率在该范围内时,将本透明膜与其它膜贴合时,能够容易地确保粘接性。例如,与偏振片贴合时,由于透明膜为亲水性,因此水的接触角低,易于自由地设计粘接剂,可实现高的粘接设计。另一方面,吸水率低于该范围的下限的情况下,透明膜变为疏水性,水的接触角也高,难以实现粘接性的设计。另外,还会产生膜容易带电、卷入异物等在组装于偏振片、显示装置中时外观缺陷增多的问题。此外,吸水率大于 2.0 重量%时,湿度环境下的光学特性的耐久性变差,因此不甚理想。因而,本发明的透明膜优选吸水率为 0.5 重量%~2.0 重量%、更优选为 0.6 重量%~1.4 重量%。

[0082] 此外,通过将上述透明膜与起偏器叠层,可构成偏振片。

[0083] 作为上述起偏器,可采用公知的各种构成的起偏器。例如,可使用利用传统公知的方法使各种膜吸附碘、二色性染料等二色性物质,并进行染色、交联、拉伸、干燥而制备的起偏器等。

[0084] • 用途

[0085] 将本发明的透明膜用于例如 STN(超级扭曲向列, Super Twisted Nematic) 液晶显示装置的色补偿用时,其相位差值通常在 400nm~2000nm 的范围内选择。另外,将本发明的聚碳酸酯树脂膜用作例如 1/2 波长板时,其相位差值在 200nm~400nm 的范围内选择。

[0086] 将本发明的透明膜用作例如 1/4 波长板时,其相位差值在 90nm~200nm 的范围内选择。作为 1/4 波长板的更优选的相位差值为 100nm~180nm。

[0087] 例如,将本发明的透明膜用于 VA 模式用液晶显示器的视场角补偿用途时,选择相位差值为 30~70nm、NZ 系数=2~8 的范围的双轴相位差板。另外,将本发明的透明膜用于 IPS(平面控制, In Place Switching) 模式用液晶显示器的视场角补偿用途时,选择相位差值为 100~160nm、NZ 系数=0.9~1.6 的单轴相位差板、相位差值为 200~300nm、NZ 系数=0.3~0.8 的三维折射率控制相位差板。

[0088] 用作上述相位差板时,可单独使用本发明的透明膜(即,由聚碳酸酯树脂膜经拉伸而形成的拉伸膜),也可以将 2 片以上组合使用,还可以与其它膜等组合使用。

[0089] 如上所述,本发明的透明膜可经由公知的碘系或染料系的偏振片(即,起偏器)和粘结剂而实现叠层贴合。叠层时,需要根据用途而使偏振片的偏光轴和透明膜的慢轴保持特定角度地叠层。

[0090] 可以将本发明的透明膜作为例如 1/4 波长板,将其与偏振片叠层贴合来制成圆偏振片使用。此时,通常使偏振片的偏光轴和透明膜的慢轴保持实质上 45° 的相对角度来叠层。

[0091] 另外,也可以将本发明的透明膜用作例如构成偏振片的偏光保护膜而叠层。此外,还可以将本发明的透明膜作为例如 STN 液晶显示装置的色补偿板,通过将其与偏振片叠层贴合制成椭圆偏振片使用。

[0092] 如上所述,本发明的透明膜可用于各种液晶显示装置用相位差板用途。例如,相位

差膜可适宜用于液晶、等离子显示器、有机 EL 显示器等显示装置。这些显示装置的制造可利用其本身已知的方法进行。

[0093] 作为能够使用本发明的透明膜的光学用膜,可列举例如:以液晶显示器为代表的相位差膜、视场角放大膜、起偏器保护膜、棱镜片、扩散片、反射片、表面反射防止膜等构件用膜或片、在制造工序内使用的剥离膜、保护膜等。

[0094] < 聚碳酸酯树脂 >

[0095] 本发明的聚碳酸酯树脂是至少包含来自具有上述结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物的结构单元的树脂,其由二羟基化合物和碳酸二酯在聚合催化剂存在下反应而制造,所述二羟基化合物至少包含分子内具有至少一个键合结构 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的二羟基化合物。

[0096] 在此,作为具有结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物,只要是具有 2 个醇性羟基、分子内包含具有连结基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的结构,能够在聚合催化剂存在下与碳酸二酯反应而生成聚碳酸酯的化合物,则能够使用任意结构的化合物,也可以将多种组合使用。此外,作为用于本发明的聚碳酸酯树脂的二羟基化合物,也可以组合使用不具有结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物。以下,将具有结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物简称为二羟基化合物 (A)、将不具有结构式 (1) 所示键合结构的二羟基化合物简称为二羟基化合物 (B)。

[0097] • 二羟基化合物 (A)

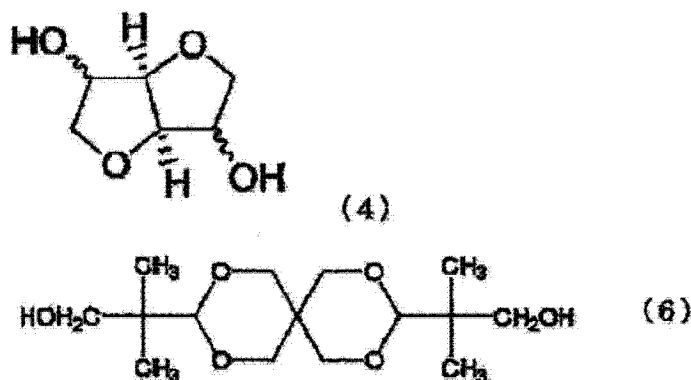
[0098] 二羟基化合物 (A) 中的所述“连结基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ”,是指与氢原子以外的原子相互键合而构成分子的结构。在该连结基团中,作为至少能够与氧原子键合的原子或能够同时键合碳原子和氧原子的原子,最优选碳原子。二羟基化合物 (A) 中的“连结基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ”的个数为 1 个以上、优选为 2~4 个。

[0099] 更具体而言,作为二羟基化合物 (A),可列举例如:诸如 9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丙基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-异丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-环己基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)芴、9,9-双(4-(2-羟基乙氧基)-3-叔丁基-6-甲基苯基)芴、9,9-双(4-(3-羟基-2,2-二甲基丙氧基)苯基)芴等这样的侧链具有芳基、主链具有与芳基键合的醚基的化合物,诸如双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]甲烷、双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]二苯基甲烷、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-苯基乙烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[3,5-二甲基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、1,4-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、1,3-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-苯基苯基]丙烷、2,2-双[(2-羟基乙氧基)-3-异丙基苯基]丙烷、2,2-双[3-叔丁基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-4-甲基戊烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]辛烷、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]癸烷、2,2-双[3-溴-4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双[3-环己基-4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷等这样的双(羟基

烷氧基芳基) 烷烃类, 诸如 1, 1- 双 [4-(2- 羟基乙氧基) 苯基] 环己烷、1, 1- 双 [3- 环己基 -4-(2- 羟基乙氧基) 苯基] 环己烷、1, 1- 双 [4-(2- 羟基乙氧基) 苯基] 环戊烷等这样的双 (羟基烷氧基芳基) 环烷烃类, 诸如 4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基) 二苯基醚、4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基)-3, 3'- 二甲基二苯基醚等这样的二羟基烷氧基二芳基醚类, 诸如 4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基苯基) 硫醚、4, 4'- 双 [4-(2- 二羟基乙氧基)-3- 甲基苯基] 硫醚等这样的双羟基烷氧基芳基硫醚类, 诸如 4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基苯基) 亚砷、4, 4'- 双 [4-(2- 二羟基乙氧基)-3- 甲基苯基] 亚砷等这样的双羟基烷氧基芳基亚砷类, 诸如 4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基苯基) 砷、4, 4'- 双 [4-(2- 二羟基乙氧基)-3- 甲基苯基] 砷等这样的双羟基烷氧基芳基砷类, 1, 4- 双羟基乙氧基苯、1, 3- 双羟基乙氧基苯、1, 2- 双羟基乙氧基苯、1, 3- 双 [2-[4-(2- 羟基乙氧基) 苯基] 丙基] 苯、1, 4- 双 [2-[4-(2- 羟基乙氧基) 苯基] 丙基] 苯、4, 4'- 双 (2- 羟基乙氧基) 联苯、1, 3- 双 [4-(2- 羟基乙氧基) 苯基]-5, 7- 二甲基金刚烷、以下述式 (4) 表示的二羟基化合物为代表的无水糖醇、以及下述通式 (6) 表示的螺环二醇等具有环状醚结构的化合物, 这些化合物可以单独使用, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0100] [化学式 5]

[0101]



[0102] 这些二羟基化合物 (A) 可以单独使用, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0103] 本发明中, 作为上述式 (4) 表示的二羟基化合物, 可列举存在空间异构体关系的异山梨醇、异二缩甘露醇、异艾杜糖醇, 这些化合物可单独使用 1 种, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0104] 需要说明的是, 就式 (4) 表示的二羟基化合物与其它二羟基化合物的使用比例而言, 如前面的来自构成本发明的聚碳酸酯树脂的各二羟基化合物的结构单元的比例所述。

[0105] 这些二羟基化合物 (A) 中, 从获取及制造的容易程度、光学特性、成形性方面考虑, 最优选能够由作为资源丰富存在、且能够容易获取的各种淀粉制造的山梨糖醇经脱水缩合而得到的异山梨醇。

[0106] 由于异山梨醇容易在氧作用下缓慢氧化, 因此在保存、制造时的操作中, 为了防止由氧引起的分解, 使用脱氧剂、或置于氮气氛围中是至关重要的。另外, 不使水分混入也是必要的。

[0107] 异山梨醇经氧化后, 会生成以甲酸为首的分解物。例如, 使用包含这些分解物的异山梨醇制造聚碳酸酯时, 会成为所得聚碳酸酯上产生着色、引起物性显著劣化的原因。另外, 有时还会对聚合反应造成影响, 无法获得高分子量的聚合物。

[0108] 此外, 添加用以防止甲酸产生的稳定剂的情况下, 根据稳定剂的种类不同, 会在所

得聚碳酸酯上产生着色、或引起物性显著劣化。作为稳定剂,可使用还原剂、制酸剂,其中,作为还原剂,可列举硼氢化钠、硼氢化锂等,作为制酸剂,可列举氢氧化钠等,添加上述碱金属盐时,由于碱金属也会成为聚合催化剂,因此,如果过量添加则会导致聚合反应无法控制。

[0109] 为了获得不含氧化分解物的异山梨醇,也可以根据需要而对异山梨醇进行蒸馏。另外,为了防止异山梨醇的氧化、分解而配合稳定剂的情况下,为了将这些稳定剂除去,还可以根据需要而对异山梨醇进行蒸馏。此时,异山梨醇的蒸馏可以是简单蒸馏、也可以是连续蒸馏,并无特殊限制。作为气体氛围,在形成氩气、氮气等非活泼气体氛围后,于减压下实施蒸馏。

[0110] 例如,对于异山梨醇,通过进行上述的蒸馏,可获得甲酸含量低于 20ppm、优选为 10ppm 以下、更优选为 5ppm 以下、进一步优选为 3ppm 以下、特别优选完全不含甲酸这样的高纯度。同时,可获得相对于异山梨醇 1 摩尔的碱金属和 / 或碱土金属化合物的含量以金属换算量计为 10 微摩尔以下、优选 5 微摩尔以下、更优选 3 微摩尔以下、进一步优选 1 微摩尔以下、特别优选完全不含碱金属和 / 或碱土金属化合物这样的高纯度。

[0111] 本发明中,优选使用甲酸含量低于 20ppm 的二羟基化合物 (A)、例如通式 (1) 表示的二羟基化合物。进一步优选甲酸含量为 10ppm 以下、更优选为 5ppm 以下、进一步优选为 3ppm 以下、特别优选完全不含由二羟基化合物 (A) 分解等而产生的甲酸的二羟基化合物。通过使用上述高纯度的二羟基化合物 (A)、例如式 (4) 表示的二羟基化合物作为原料,可解决在后述聚合反应中存在的问题,能够稳定且有效地制造着色等更少的高品质聚碳酸酯。

[0112] 这样,作为将甲酸及碱金属和 / 或碱土金属化合物的含量少的二羟基化合物 (A)、例如式 (4) 表示的二羟基化合物用于与碳酸二酯的具体的反应的方法,并无特别限制,可采用例如下述方法。

[0113] 优选高纯度的二羟基化合物 (A)、例如式 (4) 表示的二羟基化合物在即将与碳酸二酯反应之前,保持于非活泼气体氛围或减压乃至真空气体氛围这样的不存在氧的气体氛围中。从该保存状态中取出后,在 40℃、80%RH 的环境中保存的情况下,通常优选在 2 周以内、更优选在 1 周以内供给到与碳酸二酯的反应体系。在 40℃、80%RH 的环境中保存时,在通常 2 周以内、优选 1 周以内的期间内即使将上述式 (4) 表示的二羟基化合物放置于大气中,也不会对聚合造成阻碍。在低于 40℃、80%RH 的温度、湿度的情况下,能够进一步延长保存期间。

[0114] 这里所说的非活泼气体氛围中,可列举氮气、氩气等一种或二种以上的氧含量为 1000ppm 以下、特别是完全不含氧的气体氛围中,另外,所说的减压气体氛围中,可列举 13.3kPa 以下且氧含量为 100ppm 以下的气体氛围中。在该保存体系内,还可以根据需要而使以铁粉为主成分的脱氧剂、例如 AGELESS(注册商标)(三菱瓦斯化学株式会社制造)、OKISHITA(上野制药株式会社制造)等脱氧剂,硅胶、分子筛、氧化铝等干燥剂共存。

[0115] 此外,由于二羟基化合物 (A)、例如异山梨醇一经氧化,就会产生以甲酸为首的分解物,因此为了不使该分解物产生,在低温下保存也是有效的。

[0116] 保存温度在 40℃ 以下时,如果使脱氧剂共存,在非活泼气体氛围中保持氧浓度 1000ppm 以下的环境,能够在 1 个月内用于聚合。保存温度为 40℃ 以下、优选为 25℃ 以下、更优选为 10℃ 以下、进一步优选为 5℃ 以下。

[0117] 粉末、鳞片状的异山梨醇在湿度为 80%RH 的高湿度下也能够保存,但由于存在由吸湿引起的重量变化,因此优选在铝防湿袋等中的密封保存、在非活泼气体氛围中的保存,以防止水分的吸湿。

[0118] 此外,可以将这些条件适当组合使用。

[0119] 需要说明的是,将二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物用于与后述的碳酸二酯的反应时,对于其形态没有特殊限制,可以是粉末状、鳞片状,也可以是熔融状态或水溶液等液状。

[0120] • 二羟基化合物(B)

[0121] 本发明中,作为二羟基化合物,也可以使用二羟基化合物(A)以外的二羟基化合物、即二羟基化合物(B)。作为二羟基化合物(B),可以将例如脂环式二羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧化亚烷基二醇类、芳香族二羟基化合物、具有环状醚结构的二元醇类等作为可成为聚碳酸酯的结构单元的二羟基化合物,与二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物共同使用。

[0122] 作为可用于本发明的脂环式二羟基化合物,并无特殊限制,通常优选使用包含 5 元环结构或 6 元环结构的化合物。另外,6 元环结构也可以通过共价键而固定为椅形或船形。通过使脂环式二羟基化合物为 5 元环或 6 元环结构,可提高所得聚碳酸酯的耐热性。脂环式二羟基化合物中所含的碳原子数通常为 70 以下、优选为 50 以下、更优选为 30 以下。该值越大,耐热性越高,但会导致合成困难、纯化困难、成本升高。碳原子数越小,越容易纯化,越容易获取。

[0123] 作为能够在本发明中使用的包含 5 元环结构或 6 元环结构的脂环式二羟基化合物,具体可列举下述通式(II)或(III)表示的脂环式二羟基化合物。

[0124] $\text{HOCH}_2\text{-R}^1\text{-CH}_2\text{OH}$ (II)

[0125] $\text{HO-R}^2\text{-OH}$ (III)

[0126] (式(II)、(III)中, R^1 、 R^2 分别表示碳原子数 4~20 的环亚烷基。)

[0127] 作为上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合物、即环己烷二甲醇,在通式(II)中, R^1 包含下述通式(IIa)(式中, R^3 代表碳原子数 1~12 的烷基或氢原子)表示的各种异构体。作为这样的结构,具体可列举 1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等。

[0128] [化学式 6]

[0129]

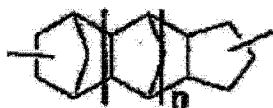


(IIa)

[0130] 作为上述通式(II)表示的脂环式二羟基化合物、即三环癸烷二甲醇、五环十五碳二甲醇,在通式(II)中, R^1 包含下述通式(IIb)(式中, n 代表 0 或 1)表示的各种异构体。

[0131] [化学式 7]

[0132]

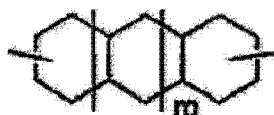


(IIb)

[0133] 作为上述通式 (II) 表示的脂环式二羟基化合物、即萘烷二甲醇或三环十四碳烷二甲醇, 在通式 (II) 中, R^1 包含下述通式 (IIc) (式中, m 代表 0 或 1) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可列举 2, 6-萘烷二甲醇、1, 5-萘烷二甲醇、2, 3-萘烷二甲醇等。

[0134] [化学式 8]

[0135]



(IIc)

[0136] 此外, 作为上述通式 (II) 表示的脂环式二羟基化合物、即降冰片烷二甲醇, 在通式 (II) 中, R^1 包含下述通式 (II d) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可列举 2, 3-降冰片烷二甲醇、2, 5-降冰片烷二甲醇等。

[0137] [化学式 9]

[0138]



(II d)

[0139] 作为通式 (II) 表示的脂环式二羟基化合物、即金刚烷二甲醇, 在通式 (II) 中, R^1 包含下述通式 (II e) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可列举 1, 3-金刚烷二甲醇等。

[0140] [化学式 10]

[0141]



(II e)

[0142] 此外, 作为上述通式 (III) 表示的脂环式二羟基化合物、即环己烷二元醇, 在通式 (III) 中, R^2 包含下述通式 (III a) (式中, R^3 代表碳原子数 1~12 的烷基或氢原子) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可列举 1, 2-环己烷二元醇、1, 3-环己烷二元醇、1, 4-环己烷二元醇、2-甲基-1, 4-环己烷二元醇等。

[0143] [化学式 11]

[0144]

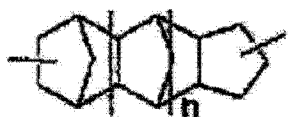


(III a)

[0145] 作为上述通式 (III) 表示的脂环式二羟基化合物、即三环癸烷二元醇、五环十五碳烷二元醇, 在通式 (III) 中, R^2 包含下述通式 (III b) (式中, n 代表 0 或 1) 表示的各种异构体。

[0146] [化学式 12]

[0147]



(IIIb)

[0148] 作为上述通式 (III) 表示的脂环式二羟基化合物、即萘烷二醇或三环十四碳烷二醇, 在通式 (III) 中, R^2 包含下述通式 (IIIc) (式中, m 代表 0 或 1) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可使用 2, 6- 萘烷二醇、1, 5- 萘烷二醇、2, 3- 萘烷二醇等。

[0149] [化学式 13]

[0150]



(IIIc)

[0151] 作为上述通式 (III) 表示的脂环式二羟基化合物、即降冰片烷二醇, 在通式 (III) 中, R^2 包含下述通式 (III d) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可使用 2, 3- 降冰片烷二醇、2, 5- 降冰片烷二醇等。

[0152] [化学式 14]

[0153]



(III d)

[0154] 作为上述通式 (III) 表示的脂环式二羟基化合物、即金刚烷二醇, 在通式 (III) 中, R^2 包含下述通式 (III e) 表示的各种异构体。作为这样的结构, 具体可使用 1, 3- 金刚烷二醇等。

[0155] [化学式 15]

[0156]



(III e)

[0157] 在上述脂环式二羟基化合物的具体例中, 特别优选环己烷二甲醇类、三环癸烷二甲醇类、金刚烷二醇类、五环十五碳烷二甲醇类, 从获取的容易程度、操作的容易程度方面考虑, 优选 1, 4- 环己烷二甲醇、1, 3- 环己烷二甲醇、1, 2- 环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇。

[0158] 作为可用于本发明的脂肪族二羟基化合物, 可列举例如: 乙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 3- 丁二醇、1, 2- 丁二醇、1, 5- 庚二醇、1, 6- 己二醇等。

[0159] 作为可用于本发明的氧化亚烷基二醇类, 可列举例如: 二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇等。

[0160] 作为可用于本发明的芳香族二羟基化合物, 可列举例如: 2, 2- 双(4- 羟基苯基) 丙烷 [= 双酚 A]、2, 2- 双(4- 羟基-3, 5- 二甲基苯基) 丙烷、2, 2- 双(4- 羟基-3, 5- 二乙基苯基) 丙烷、2, 2- 双(4- 羟基-(3, 5- 二苯基) 苯基) 丙烷、2, 2- 双(4- 羟基-3, 5- 二溴苯基) 丙烷、2, 2- 双(4- 羟基苯基) 戊烷、2, 4'- 二羟基二苯基甲烷、双(4- 羟基苯基) 甲烷、双(4- 羟基-5- 硝基苯基) 甲烷、1, 1- 双(4- 羟基苯基) 乙烷、3, 3- 双(4- 羟基苯基) 戊烷、1, 1- 双(4- 羟基苯基) 环己烷、双(4- 羟基苯基) 砜、2, 4'- 二羟基二苯基砜、双(4- 羟

基苯基) 硫醚、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚、4,4'-二羟基-2,5-二乙氧基二苯基醚、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基-2-甲基)苯基]芴、9,9-双(4-羟基苯基)芴、9,9-双(4-羟基-2-甲基苯基)芴等。

[0161] 作为可用于本发明的具有环状醚结构的二醇类,可列举例如:螺环二醇类、二氧杂环己烷二醇类。

[0162] 需要说明的是,上述例示化合物是可用于本发明的脂环式二羟基化合物、脂肪族二羟基化合物、氧化亚烷基二醇类、芳香族二羟基化合物、具有环状醚结构的二醇类的一例,完全不受这些实例的限制。可以将这些化合物中的1种或2种以上与式(4)表示的二羟基化合物共同使用。

[0163] 通过使用这些二羟基化合物(B),可获得因用途而异的柔软性的改善、耐热性的提高、成形性的改善等效果。对于二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物相对于构成本发明的聚碳酸酯树脂的全部二羟基化合物的比例,并无特殊限制,优选为10摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上,且优选为90摩尔%以下、更优选为80摩尔%以下、进一步优选为70摩尔%以下。如果来自其它二羟基化合物的结构单元的含有比例过多,可能导致光学特性等性能下降。

[0164] 在上述的其它二羟基化合物中,使用脂环式二羟基化合物的情况下,二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物与脂环式二羟基化合物的总量相对于构成聚碳酸酯的全部二羟基化合物的比例并无特殊限制,优选为80摩尔%以上、更优选为90摩尔%以上、特别优选为95摩尔%以上。

[0165] 另外,作为本发明的聚碳酸酯树脂中来自二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物的结构单元和来自脂环式二羟基化合物的结构单元的含有比例,可选择任意比例,但优选来自式(4)表示的二羟基化合物的结构单元:来自脂环式二羟基化合物的结构单元=1:99~99:1(摩尔%),特别优选来自式(4)表示的二羟基化合物的结构单元:来自脂环式二羟基化合物的结构单元=10:90~90:10(摩尔%)。相比于上述范围,如果来自式(4)表示的二羟基化合物的结构单元多、来自脂环式二羟基化合物的结构单元少,则容易着色;相反,如果来自式(4)表示的二羟基化合物的结构单元少、来自脂环式二羟基化合物的结构单元多,则趋向于难以提高分子量。

[0166] 此外,使用脂肪族二羟基化合物、氧化亚烷基二醇类、芳香族二羟基化合物、具有环状醚结构的二醇类的情况下,对于二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物与上述各二羟基化合物的总量相对于构成聚碳酸酯的全部二羟基化合物的比例并无特殊限制,可选择任意比例。另外,对于来自二羟基化合物(A)、例如式(4)表示的二羟基化合物的结构单元和来自上述各二羟基化合物的结构单元的含有比例也没有特殊限制,可选择任意比例。

[0167] 这里,作为具有来自上述二羟基化合物的结构单元的本发明的聚碳酸酯树脂(以下,也称为“聚碳酸酯共聚物”)的聚合度,以使用苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷以重量比1:1混合的混合溶液作为溶剂、将聚碳酸酯浓度精密调整至1.00g/dl、在温度30.0℃±0.1℃下测定的对比粘度(以下也简称为“聚碳酸酯的对比粘度”)计,优选为0.40dl/g以上、更优选为0.43dl/g以上,并且,通常优选使对比粘度为2.00dl/g以下、优选为1.60dl/g以下

的聚合度。对于该聚碳酸酯对比粘度极低的情况,其成形时的机械强度弱。另外,如果聚碳酸酯的对比粘度大,则会导致成形时的流动性低、循环特性下降、成形周期变长,另外,还存在易导致所得成形品的双折射增大的倾向。

[0168] 另外,本发明的聚碳酸酯树脂的阿贝数优选为 20 以上、更优选为 50 以上、特别优选为 55 以上。该值越大,折射率的波长分散越小,像差越小,越适宜用作光学用膜。阿贝数越小,折射率的波长分散越大,色像差越大。因此,阿贝数值越大越优选,对其上限并无特殊限制。

[0169] 另外,本发明的聚碳酸酯树脂的 5% 热重损失温度优选为 340℃ 以上、更优选为 345℃ 以上。5% 热重损失温度越高,热稳定性越高,越能够耐受更高温度下的使用。另外,还能够提高制造温度、可进一步加大制造时的控制范围,因此可使制造变得容易。5% 热重损失温度越低,热稳定性越低,可能导致在高温下的使用越困难。另外,还可能导致制造时的控制容许范围变窄,不易制作。因此,对于 5% 热重损失温度的上限没有特殊限制,越高越好,以共聚物的分解温度为上限。

[0170] 另外,本发明的聚碳酸酯树脂的光弹性系数优选为 $-20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上、更优选为 $-10 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以上,且优选为 $40 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、更优选为 $30 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。例如在制造光学膜时,如果光弹性系数的值高,则通过熔融挤出、溶液浇铸法等制作的膜的相位差值增大,对该膜进行拉伸时,可能因张力的少许变动而导致膜面内相位差的偏差的进一步加大。另外,贴合这样的相位差膜时,不仅可能会因贴合时的张力而导致所期待的相位差发生偏离,还可能因贴合后偏振片的收缩等而导致相位差值易发生变化。光弹性系数越小,越能够减小相位差的偏差。

[0171] 此外,本发明的聚碳酸酯树脂的艾氏冲击强度优选为 30J/m^2 以上。艾氏冲击强度越大,成形体的强度越高,越不易破坏,因此对其上限没有特殊限制。

[0172] 另外,本发明的聚碳酸酯树脂在 110℃ 下每单位面积的苯酚成分以外的气体产生量(以下也简称为“气体产生量”)优选为 5ng/cm^2 以下,此外,更优选来自式(4)表示的二羟基化合物以外的二羟基化合物的气体产生量为 0.5ng/cm^2 以下。该气体产生量越少,越能够适用于需要回避产生气体的影响的用途,例如保存半导体等电子部件的用途、建筑物的内部装饰材料用途、家电制品等的框体等。

[0173] 需要说明的是,本发明的聚碳酸酯树脂的光弹性系数、玻璃化转变温度的测定方法具体如后述实施例项中所示。

[0174] 另外,对本发明的聚碳酸酯树脂进行差示扫描量热测定(DSC)时,会出现单一的玻璃化转变温度,但通过对式(4)表示的二羟基化合物与脂环式二羟基化合物的种类、配合比进行调整,可根据用途获得例如具有 45℃ 左右 ~ 155℃ 左右的任意玻璃化转变温度的聚合物。

[0175] 在膜用途中,通常要求柔软性,因此优选将聚碳酸酯树脂的玻璃化转变温度调整至 45℃ 以上、例如 45~130℃。

[0176] 在本发明的聚碳酸酯树脂中,优选同时具有上述物性中的至少两项的树脂,更优选进一步组合具有其它物性的树脂。

[0177] 本发明的聚碳酸酯树脂可通过熔融聚合法制造,所述熔融聚合法是使包含上述二羟基化合物(A)的二羟基化合物在聚合催化剂存在下与碳酸二酯反应的方法。

[0178] • 碳酸二酯

[0179] 作为在本发明的聚碳酸酯的制造方法中使用的碳酸二酯,可列举例如:以碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯为代表的取代碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸二叔丁酯等,但特别优选列举碳酸二苯酯及取代碳酸二苯酯。这些碳酸二酯可单独使用 1 种,也可以将 2 种以上混合使用。

[0180] 相对于用于反应的全部二羟基化合物,优选以 0.90~1.10 的摩尔比例使用碳酸二酯,更优选以 0.96~1.04 的摩尔比例使用。该摩尔比小于 0.90 时,可能导致所制造的聚碳酸酯的末端 OH 基增加、聚合物的热稳定性变差,或无法获得所期望的高分子量体。另外,该摩尔比大于 1.10 时,不仅会导致同一条件下酯交换反应的速度降低、难以制造所需分子量的聚碳酸酯,还可能导致所制造的聚碳酸酯共聚物中的残存碳酸二酯量增加,而该残存碳酸二酯可能会成为成形时或成形品产生臭气的原因。

[0181] • 聚合催化剂

[0182] 作为用于制造本发明的聚碳酸酯树脂的聚合催化剂,优选使用碱金属和 / 或碱土金属化合物。

[0183] 使用碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物作为聚合催化剂的情况下,相对于用于反应的全部二羟基化合物 1 摩尔,该碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的用量以金属换算量计通常为 0.1 微摩尔~25 微摩尔、优选为 0.5 微摩尔~20 微摩尔、更优选在 0.5 微摩尔~15 微摩尔的范围内,其上限值更优选为 10 微摩尔以下、特别优选为 5 微摩尔以下。通过使其用量在上述范围内,能够切实地控制聚合反应,从而能够稳定且有效地制造高品质的聚碳酸酯。如果聚合催化剂的用量过少,则可能导致无法获得为制造所需分子量的聚碳酸酯而必需的聚合活性;另一方面,如果聚合催化剂的用量过多,则可能导致所得聚碳酸酯的色相变差,产生副产物,或流动性的降低、凝胶的生成增多,进而难以制造出目标品质的聚碳酸酯。

[0184] 此外,还可以在使用碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物的同时,辅助性地组合使用碱性硼化合物、碱性磷化合物、碱性铵化合物、胺类化合物等碱性化合物,但特别优选仅使用碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物。

[0185] 作为可用作聚合催化剂的碱金属化合物,可列举例如:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢锂、碳酸氢铯、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸锂、乙酸铯、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、硬脂酸铯、硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化锂、硼氢化铯、苯基化硼钠、苯基化硼钾、苯基化硼锂、苯基化硼铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、苯甲酸铯、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、磷酸氢二铯、苯基磷酸二钠、苯基磷酸二钾、苯基磷酸二锂、苯基磷酸二铯、钠、钾、锂、铯的醇盐、酚盐、双酚 A 的二钠盐、二钾盐、二锂盐、二铯盐等。

[0186] 另外,作为碱土金属化合物,可列举例如:氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸氢钡、碳酸氢镁、碳酸氢锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、乙酸钙、乙酸钡、乙酸镁、乙酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸锶等。需要说明的是,本说明书中使用的所述“碱金属”及“碱土金属”的技术用语分别与长周期型周期表(Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)中的“第 1 族金属”及“第 2 族金属”同义。

[0187] 这些碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物可单独使用 1 种, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0188] 另外, 作为可与碱金属化合物和 / 或碱土金属化合物组合使用的碱性硼化合物的具体例, 可列举: 四甲基硼、四乙基硼、四丙基硼、四丁基硼、三甲基乙基硼、三甲基苄基硼、三甲基苯基硼、三乙基甲基硼、三乙基苄基硼、三乙基苯基硼、三丁基苄基硼、三丁基苯基硼、四苯基硼、苄基三苯基硼、甲基三苯基硼、丁基三苯基硼等的钠盐、钾盐、锂盐、钙盐、钡盐、镁盐、或镉盐等。

[0189] 作为碱性磷化合物, 可列举例如: 三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三正丁基磷、三苯基磷、三丁基磷、或季磷盐等。

[0190] 作为碱性铵化合物, 可列举例如: 四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、三甲基乙基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、三乙基苯基氢氧化铵、三丁基苄基氢氧化铵、三丁基苯基氢氧化铵、四苯基氢氧化铵、苄基三苯基氢氧化铵、甲基三苯基氢氧化铵、丁基三苯基氢氧化铵等。

[0191] 作为胺类化合物, 可列举例如: 4-氨基吡啶、2-氨基吡啶、N, N-二甲基-4-氨基吡啶、4-二乙氨基吡啶、2-羟基吡啶、2-甲氧基吡啶、4-甲氧基吡啶、2-二甲氨基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-巯基咪唑、2-甲基咪唑、氨基喹啉等。这些碱性化合物可单独使用 1 种, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0192] < 聚碳酸酯树脂的制造方法 >

[0193] 本发明中, 上述二羟基化合物 (A)、例如上述式 (4) 表示的二羟基化合物可以以固体形式供给, 也可以加热成熔融状态供给, 还可以以水溶液形式供给。

[0194] 另一方面, 上述二羟基化合物 (B)、例如脂环式二羟基化合物及其它二羟基化合物也可以以固体形式供给, 或加热成熔融状态供给, 如果是可溶于水的化合物, 还可以以水溶液形式供给。

[0195] 如果以熔融状态或水溶液形式供给这些原料二羟基化合物, 在进行工业制造时, 存在容易进行计量、搬运的优点。

[0196] 本发明中, 作为使上述二羟基化合物 (A)、例如上述式 (4) 表示的二羟基化合物、脂环式二羟基化合物、及根据需要而使用的其它二羟基化合物在聚合催化剂存在下与碳酸二酯反应的方法, 可通过 1 步工序进行, 但通常通过 2 步以上的多步工序实施。具体而言, 第 1 步反应在 140~220°C、优选在 150~200°C 的温度下实施 0.1~10 小时、优选实施 0.5~3 小时。第 2 步之后, 边使反应体系的压力从第 1 步的压力缓慢下降边提高反应温度, 同时, 边将产生的苯酚排除到反应体系外, 边在使最终反应体系的压力为 200Pa 以下、210~280°C 的温度范围的情况下进行缩聚反应。

[0197] 对于该缩聚反应中的减压而言, 控制温度和反应体系内压力的平衡是至关重要的。特别是, 使温度、压力中的任一者变化过快时, 可能会导致未反应的单体馏出, 二羟基化合物与碳酸二酯的摩尔比失常, 聚合度下降。例如, 使用异山梨醇和 1, 4-环己烷二甲醇作为二羟基化合物的情况下, 相对于全部二羟基化合物, 1, 4-环己烷二甲醇的摩尔比为 50 摩尔 % 以上时, 1, 4-环己烷二甲醇容易以单体的形式馏出, 因此, 通过在反应体系内的压力为 13kPa 左右的减压下, 边以每 1 小时 40°C 以下的升温速度升高温度边进行反应, 然后再于

6.67kPa 左右为止的压力下以每 1 小时 40℃ 以下的升温速度升高温度,最终在 200Pa 以下的压力下于 200℃ ~250℃ 的温度进行缩聚反应,可获得聚合度得到充分提高的聚碳酸酯,因此优选。

[0198] 另外,相对于全部二羟基化合物,例如在 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比低于 50 摩尔 % 的情况下,特别是在摩尔比为 30 摩尔 % 以下的情况下,与 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比为 50 摩尔 % 以上的情况相比,会发生急剧的粘度上升,因此,例如通过在反应体系内的压力直到 13kPa 左右的减压下,边以每 1 小时 40℃ 以下的升温速度升高温度边进行反应,然后再于 6.67kPa 左右为止的压力下,边以每 1 小时 40℃ 以上的升温速度、优选以每 1 小时 50℃ 以上的升温速度升高温度边进行反应,最终在 200Pa 以下的减压下于 220℃ ~290℃ 的温度进行缩聚反应,可获得聚合度得到充分提高的聚碳酸酯,因此优选。

[0199] 作为反应的形式,可以是间歇式、连续式、或间歇式与连续式的组合中的任意方法。

[0200] 在本发明的方法中,利用熔融聚合法制造聚碳酸酯时,为了防止着色,可以在聚合时添加磷酸化合物、亚磷酸化合物或它们的金属盐。

[0201] 作为磷酸化合物,优选使用磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等磷酸三烷基酯中的 1 种或 2 种以上。相对于用于反应的全部二羟基化合物,这些磷酸化合物优选添加 0.0001 摩尔 % 以上且 0.005 摩尔 % 以下,更优选添加 0.0003 摩尔 % 以上且 0.003 摩尔 % 以下。如果磷酸化合物的添加量低于上述下限,可能会减小着色防止效果;如果高于上述上限,还可能成为雾度升高的原因、反倒促进着色、或引起耐热性下降。

[0202] 添加亚磷酸化合物的情况下,可任意选择使用如下所示的热稳定剂。特别是,可优选使用亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三壬基苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯中的 1 种或 2 种以上。相对于用于反应的全部二羟基化合物,这些亚磷酸化合物优选添加 0.0001 摩尔 % 以上且 0.005 摩尔 % 以下,更优选添加 0.0003 摩尔 % 以上且 0.003 摩尔 % 以下。如果亚磷酸化合物的添加量低于上述下限,则可能会减小着色防止效果;如果高于上述上限,还可能成为雾度升高的原因、反倒促进着色、或引起耐热性下降。

[0203] 可以组合使用并添加磷酸化合物、亚磷酸化合物或它们的金属盐,但此时的添加量以磷酸化合物、亚磷酸化合物或它们的金属盐的总量计,如前所述,相对于全部二羟基化合物,优选为 0.0001 摩尔 % 以上且 0.005 摩尔 % 以下、更优选为 0.0003 摩尔 % 以上且 0.003 摩尔 % 以下。如果该添加量低于上述下限,可能会减小着色防止效果;如果高于上述上限,还可能成为雾度升高的原因、反倒促进着色、或引起耐热性下降。

[0204] 需要说明的是,作为磷酸化合物、亚磷酸化合物的金属盐,优选它们的碱金属盐、锌盐,特别优选为锌盐。另外,在该磷酸锌盐中,优选长链烷基磷酸锌盐。

[0205] 此外,为了防止成形时等发生分子量的下降或色相的劣化,可以在上述制造的聚碳酸酯中配合热稳定剂。

[0206] 作为所述热稳定剂,可列举亚磷酸、磷酸、亚膦酸、膦酸及它们的酯等,具体可列举例如:亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二癸基单苯基酯、亚磷酸二辛基单苯基酯、亚磷酸二异丙基单苯基酯、亚磷酸单丁基二苯基酯、亚磷酸单癸基二苯基酯、亚磷

酸单辛基二苯基酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基单邻联苯基酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸二异丙酯、4,4'-亚联苯基二次磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、苯膦酸二甲酯、苯膦酸二乙酯、苯膦酸二丙酯等。其中,优选使用亚磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸三甲酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、及苯膦酸二甲酯等。

[0207] 这些热稳定剂可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0208] 上述热稳定剂可以在熔融聚合时添加的添加量以外,进一步通过追加来配合。即,如果在配合适当量的亚磷酸化合物、磷酸化合物以获得聚碳酸酯之后,利用后述记载的配合方法进一步配合亚磷酸化合物,则能够避免聚合时的雾度上升、着色、及耐热性的降低,能够进一步配合大量的热稳定剂,实现防止色相劣化。

[0209] 将聚碳酸酯设为100重量份的情况下,这些热稳定剂的配合量优选为0.0001~1重量份、更优选为0.0005~0.5重量份、进一步优选为0.001~0.2重量份。

[0210] <添加剂>

[0211] 另外,为了防止氧化,还可以在本发明的聚碳酸酯树脂中配合通常已知的抗氧化剂。

[0212] 作为所述抗氧化剂,可列举例如:季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、丙三醇-3-硬脂基硫代丙酸酯、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯-二乙基酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯、4,4'-亚联苯基二次磷酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、3,9-双{1,1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一碳烷等中的1种或2种以上。

[0213] 这些抗氧化剂可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0214] 将聚碳酸酯设为100重量份的情况下,这些抗氧化剂的配合量优选为0.0001~0.5重量份。

[0215] 另外,在不破坏本发明的目的的范围内,可以在本发明的聚碳酸酯树脂中配合光稳定剂。

[0216] 作为所述光稳定剂,可列举例如:2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-异丙苯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-对亚苯基双(1,3-苯并噁唑-4-酮)等。

[0217] 这些光稳定剂可单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0218] 将聚碳酸酯设为100重量份的情况下,上述光稳定剂的配合量优选为0.01~2重量份。

[0219] 另外,为了消除由聚合物、紫外线吸收剂引起的黄色感,可以在本发明的聚碳酸酯

树脂中配合上蓝剂。作为上蓝剂,只要是能够用于聚碳酸酯树脂的材料即可使用,并无特殊限制。通常,由于蒽醌类染料容易获取,因此优选。

[0220] 具体而言,作为上蓝剂的代表例,可列举例如:通用名 Solvent Violet13[CA.No(色指数 No)60725]、通用名 Solvent Violet31[CA.No 68210]、通用名 Solvent Violet33[CA.No 60725]、通用名 Solvent Blue94[CA.No61500]、通用名 Solvent Violet36[CA.No 68210]、通用名 Solvent Blue97[Bayer公司制造“Macrolex Violet RR”]及通用名 Solvent Blue45[CA.No61110]。

[0221] 这些上蓝剂可单独使用 1 种,也可以将 2 种以上组合使用。

[0222] 通常,将聚碳酸酯设为 100 重量份的情况下,以 $0.1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ 重量份的比例配合这些上蓝剂。

[0223] 将本发明的聚碳酸酯树脂和如上所述的各种添加剂配合时,包括下述方法:例如,利用转鼓混合机、V 型混合器、超级混合机、诺塔混合机(注册商标)、班伯里混合机(Banbury mixer)、混炼辊、挤出机等进行混合的方法,或在将上述各成分溶解于例如二氯甲烷等共通的良溶剂中的状态下进行混合的溶液共混方法等,但对于该方法并无特殊限定,只要是通常被使用的聚合物共混方法,则可以采用任意方法。

[0224] 对于由此得到的聚碳酸酯或向该聚碳酸酯中配合各种添加剂、其它树脂后形成的聚碳酸酯组合物,可以直接或首先利用熔融挤出机制成颗粒状之后,通过挤出成形法等通常已知的方法成形为膜状或片状,从而得到可用于液晶显示装置、等离子显示器等的相位差膜、扩散片、偏光膜等光学用膜等光学部件。

[0225] 为了提高聚碳酸酯的混合性以获得稳定的物性,优选在熔融挤出中使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机。从无须使用溶剂等、对环境的负荷小、生产性方面考虑,可优选采用使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机的方法。

[0226] 挤出机的熔融混炼温度依赖于聚碳酸酯的玻璃化转变温度。聚碳酸酯的玻璃化转变温度低于 90°C 的情况下,挤出机的熔融混炼温度通常为 $130^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $150^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 。熔融混炼温度为低于 130°C 的温度时,可能导致聚碳酸酯的熔融粘度增高、对挤出机的负荷增大、生产性下降。熔融混炼温度高于 250°C 时,可能导致聚碳酸酯的熔融粘度降低、难以获得颗粒、生产性下降。

[0227] 另外,聚碳酸酯的玻璃化转变温度为 90°C 以上时,挤出机的熔融混炼温度通常为 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $220^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ 。熔融混炼温度为低于 200°C 的温度时,聚碳酸酯的熔融粘度高、对挤出机的负荷增大、生产性下降。熔融混炼温度高于 300°C 时,易引起聚碳酸酯的劣化,可能会导致聚碳酸酯的颜色发生黄变、或由于分子量下降而导致强度变差。

[0228] 使用挤出机的情况下,为了防止在挤出时发生聚碳酸酯的焦斑(烧け)、异物的混入,优选设置过滤器。过滤器的异物除去的大小(即网眼)依赖于所要求的光学精度,但优选为 $100 \mu\text{m}$ 以下。特别是,欲避免异物混入的情况下,优选为 $40 \mu\text{m}$ 以下、更优选为 $20 \mu\text{m}$ 以下,欲进一步避免异物的情况下,进一步优选为 $10 \mu\text{m}$ 以下。

[0229] 为了防止挤出后的异物混入,聚碳酸酯的挤出优选在洁净室中实施。

[0230] 另外,对挤出后的聚碳酸酯进行冷却、碎片化(チップ化)时,优选使用空冷、水冷等冷却方法。作为空冷时使用的空气,优选使用事先用高效微粒空气过滤器等将空气中的异物除去后的空气,以防止空气中异物的再附着。采用水冷时,优选使用离子交换树脂等

将水中的金属成分除去,然后再用过滤器将水中的异物除去后的水。所使用的过滤器可以为各种大小(网眼),但优选网眼为 $10\ \mu\text{m}\sim 0.45\ \mu\text{m}$ 的过滤器。

[0231] 由上述聚碳酸酯成形光学材料、光学部件的情况下,在以原料的投入工序为首的聚合工序、将所得共聚物挤出至致冷剂中以形成颗粒状或片状的工序中,优选留意不使尘埃等混入。该净化等级对于用于通常的光盘用途的情况下,为 1000 级以下,用于更高度的信息记录用途的情况下,为 100 级以下。

[0232] 实施例

[0233] 以下,结合制造例及实验例对本发明进行更为详细的说明。以下,通过下述方法对聚碳酸酯树脂进行特性评价。

[0234] (拉伸基准温度)

[0235] 将利用后述挤出机进行熔融挤出而得到的膜切成宽 5mm、长 25mm,并利用动态粘弹性测定装置(株式会社 UBM 制造、Rheogel-E4000)在频率 100Hz 下、以 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速度从 40°C 升温至 200°C ,测定储能模量 E' ,由储能模量 E' 对温度的曲线求出切线的交点温度,以此作为拉伸基准温度。

[0236] (玻璃化转变温度)

[0237] 使用差示扫描量热仪(SII NanoTechnology 公司制造的“DSC220”)以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速度对聚碳酸酯树脂约 10mg 进行加热、测定,基于 JIS-K7121(1987),求出将低温侧的基线延长至高温侧的直线、和在玻璃化转变的阶段变化部分的曲线梯度达到最大的点所引的切线之间的交点温度、即外推玻璃化转变起始温度,以此作为玻璃化转变温度。

[0238] (折射率)

[0239] 利用阿贝折射仪(Atago 公司制造的“DR-M4”),使用波长 589nm(D 线)的干涉过滤器测定了折射率。

[0240] 作为测定试样,于 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 对聚碳酸酯树脂进行压制成形,制作了厚度为 $80\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 的膜,将所得膜切成宽约 8mm、长 $10\sim 40\text{mm}$ 的长条状,以此作为测定试验片。

[0241] 使用 1-溴萘作为界面液,于 20°C 下进行测定。

[0242] (储能模量)

[0243] 与玻璃化转变温度的测定方法同样地,使用上述动态粘弹性测定装置求出了 40°C 下的储能模量 E' 。

[0244] (拉伸试验)

[0245] 使用具备单螺杆挤出机(ISUZU 化工机株式会社制造、螺杆直径 25mm、机筒设定温度: 220°C)、T 型模(宽 200mm、设定温度: 220°C)、冷硬轧辊(设定温度: $120\sim 130^\circ\text{C}$)及卷绕机的制膜装置,将聚碳酸酯树脂制成厚 $100\ \mu\text{m}$ 的膜,并使用安全剃刀将该膜切成宽 20mm、长 150mm 的长条状,使用带恒温槽的拉伸试验机(株式会社 A&D 制造、拉幅机)将恒温槽的温度设定为玻璃化转变温度,求出了应力-应变曲线图。

[0246] 应力通过用由拉伸试验机得到的负载除以试验片的初期截面积而求出。应变通过用拉伸试验机的夹具间的移动量除以初期的夹具间距离而求出。使初期的夹具间距离为 50mm,并使夹具间的移动速度(拉伸速度)为 $500\text{mm}/\text{分}$ 。

[0247] 对所使用的参数的说明如下所述。

[0248] (1) 拉伸上屈服应力:拉伸试验开始后,应变的增加不再伴随应力增加时的最初

的应力

[0249] (2) 拉伸下屈服应力 : 拉伸试验过程中, 上屈服点后应力急剧减小, 应力基本不再增加、而应变增大时的应力

[0250] 未观察到明确的屈服现象的情况下, 求出应力 - 应变曲线图的切线的交点, 以此作为拉伸上屈服应力。此时, 式 (2) 的拉伸下屈服应力与拉伸上屈服应力之比视为 1。

[0251] (3) 拉伸断裂应力 : 试验片破坏时的拉伸应力

[0252] (光弹性系数)

[0253] < 样品制作 >

[0254] 使用宽 8cm、长 8cm、厚 0.5mm 的隔垫, 通过热压制对在 80°C 下真空干燥 5 小时后的聚碳酸酯树脂样品 4.0g 在热压制温度 200~250°C、预热 1~3 分、压力 20MPa 的条件加压 1 分钟后, 连同隔垫取出, 利用水管冷却式压机在压力 20MPa 下加压冷却 3 分钟, 制作了片材。从该片材上切出宽 5mm、长 20mm 的样品。

[0255] < 测定 >

[0256] 使用由 He-Ne 激光器、起偏器、补偿板、检偏器、及光检测器形成的双折射测定装置和振动型粘弹性测定装置 (Rheology 公司制造的“DVE-3”) 组合而成的装置进行了测定。(具体参见“日本流变学学会志 (日本レオロジー学会誌)” Vol. 19, p93-97 (1991)。)

[0257] 将切出的样品固定于粘弹性测定装置, 在 25°C 的室温下以频率 96Hz 测定了储能模量 E' 。同时, 使射出的激光依次通过起偏器、试样、补偿板、检偏器, 并用光检测器 (光电二极管) 进行收集, 通过锁定放大器, 针对角频率 ω 或 2ω 的波形求出相对于其振幅和应变的相位差, 进而求出了应变光学系数 $0'$ 。此时, 调整起偏器和检偏器的方向, 使它们正交, 并使它们分别与试样的伸长方向成 $\pi/4$ 的角度。

[0258] 光弹性系数使用储能模量 E' 和应变光学系数 $0'$ 、通过下式求出。

[0259] 光弹性系数 $=0' / E'$

[0260] (透明膜的双折射 *1)

[0261] < 样品制作 >

[0262] 使用具备单螺杆挤出机 (ISUZU 化工机株式会社制造、螺杆直径 25mm、机筒设定温度 : 220°C)、T 型模 (宽 200mm、设定温度 : 220°C)、冷硬轧辊 (设定温度 : 120~130°C) 及卷绕机的制膜装置, 将 80°C 下真空干燥 5 小时后的聚碳酸酯树脂制作成厚 100 μ m 的膜。从该膜上切出宽 6cm、长 6cm 的试样。利用间歇式双向拉伸装置 (株式会社东洋精机制作所制造), 以聚碳酸酯树脂的拉伸基准温度 +5°C 为拉伸温度, 在拉伸速度 720mm/分 (应变速率 1200%/分) 下对该试样进行了 1×2.0 倍的单向拉伸, 得到了透明膜。此时, 就相对于拉伸方向垂直的方向而言, 在保持的状态 (拉伸倍率 1.0) 下进行了拉伸。

[0263] < 测定 >

[0264] 从上述透明膜上切出宽 4cm、长 4cm 的样品, 利用相位差测定装置 (王子计测机器株式会社制造的“KOBRA-WPR”) 对该样品测定了测定波长 590nm 的相位差 (R590)。用该相位差 (R590) 除以上述样品的厚度 (t), 按照下式求出了双折射 *1。

[0265] 双折射 *1 = R590/t

[0266] < 异山梨醇的蒸馏 >

[0267] 这里, 用于制造例 1~4 的聚碳酸酯树脂的制造的异山梨醇的蒸馏方法如下所述。

[0268] 将异山梨醇投入蒸馏容器后,缓慢开始减压,然后进行加温,在内温约 100℃下进行溶解。然后,在内温 160℃下开始了馏出。此时的压力为 133~266Pa。将初馏分取出后,在内温 160~170℃、塔顶温度 150~157℃、133Pa 下实施了蒸馏。蒸馏结束后,鼓入氩气,恢复至常压。在氩气气流中对所得蒸馏品进行冷却粉碎,得到了经过蒸馏纯化的异山梨醇。在氮气气流中将其与 AGELESS(注册商标)(三菱瓦斯化学株式会社制造)一起封入层压铝袋(アルミラミネート袋)中,在室温进行密封保存。

[0269] (制造例 1) 聚碳酸酯树脂 A

[0270] 相对于异山梨醇(以下也简称为“ISB”)89.44 重量份,向反应容器中投入 1,4-环己烷二甲醇(以下也简称为“CHDM”)37.83 重量份、碳酸二苯酯(以下也简称为“DPC”)191.02 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 1.068 重量份,在氮气氛围中,作为反应的第 1 阶段的工序,将加热槽温度加热至 150℃,边根据需要进行搅拌,边使原料溶解(约 15 分钟)。

[0271] 然后,使压力从常压变为 13.3kPa,经过 1 小时使加热槽温度上升至 190℃,同时将产生的苯酚排出至反应容器外。

[0272] 将反应容器整体在 190℃下保持 15 分钟后,作为第 2 阶段的工序,使反应容器内的压力为 6.67kPa,经过 15 分钟使加热槽温度上升至 230℃,并使产生的苯酚排出至反应容器外。由于搅拌机的搅拌转矩提高,因此经过 8 分钟升温至 250℃,进而,为了除去产生的苯酚,使反应容器内的压力到达 0.200kPa 以下。到达给定的搅拌转矩后,结束反应,将生成的反应物挤出至水中,得到了聚碳酸酯共聚物的颗粒。

[0273] 所得聚碳酸酯树脂的对比粘度为 1.007dl/g。该聚碳酸酯树脂的拉伸基准温度、折射率、双折射 *1、光弹性系数、储能模量 E'、拉伸上屈服应力、拉伸下屈服应力、拉伸断裂应力、以及与本发明规定的数值范围的关系如表 1 所示。

[0274] (制造例 2) 聚碳酸酯树脂 B

[0275] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 B,所述变更为:相对于异山梨醇 81.98 重量份,三环癸烷二甲醇(以下也简称为“TCDDM”)47.19 重量份、DPC175.1 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 0.979 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 B 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0276] (制造例 3) 聚碳酸酯树脂 C

[0277] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 C,所述变更为:相对于异山梨醇 86.61 重量份,TCDDM 16.66 重量份、CHDM 24.47 重量份、DPC 185.42 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 1.037 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 C 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0278] (制造例 4) 聚碳酸酯树脂 D

[0279] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 D,所述变更为:相对于异山梨醇 36.02 重量份,9,9-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴(以下也简称为“BHEPF”)71.8 重量份、CHDM24.47 重量份、DPC129.46 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 1.037 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法

对所得聚碳酸酯树脂 D 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0280] (制造例 5) 聚碳酸酯树脂 E

[0281] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 E,所述变更为:相对于异山梨醇 41.8 重量份,BHEPF 87.9 重量份、二乙二醇 6.2 重量份、DPC 118.4 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 0.887 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 E 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0282] (制造例 6) 聚碳酸酯树脂 F

[0283] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 F,所述变更为:相对于异山梨醇 37.5 重量份,BHEPF 91.7 重量份、分子量 400 的聚乙二醇(以下也简称为“PEG#400”)8.2 重量份、DPC 105.7 重量份、及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 0.792 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 F 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0284] (制造例 7) 聚碳酸酯树脂 G

[0285] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 G,所述变更为:相对于异山梨醇 44.6 重量份,BHEPF 85.8 重量份、PEG#400 6.2 重量份、DPC 112.3 重量份及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 0.841 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 G 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0286] (制造例 8) 聚碳酸酯树脂 H

[0287] 除进行如下变更以外,按照与制造例 1 相同的方法进行了聚碳酸酯的制造,得到了聚碳酸酯树脂 H,所述变更为:相对于异山梨醇 31.9 重量份,BHEPF 71.8 重量份、TCDDM 32.1 重量份、DPC 119.2 重量份及作为催化剂的碳酸铯 0.2 重量%水溶液 0.667 重量份。按照与聚碳酸酯树脂 A 相同的方法对所得聚碳酸酯树脂 H 的各种物性进行了测定,结果如表 1 所示。

[0288] (实验例 1)

[0289] 使用具备单螺杆挤出机(ISUZU 化工机株式会社制造、螺杆直径 25mm、机筒设定温度:220℃)、T 型模(宽 200mm、设定温度:220℃)、冷硬轧辊(设定温度:120~130℃)及卷绕机的制膜装置,由制造例 1 中得到的聚碳酸酯树脂 A 得到了厚 100 μm 的膜。用安全剃刀从所得膜上切出 60mm×60mm 的正方形试验片,并利用间歇式双向拉伸装置(株式会社东洋精机制作所制造),以拉伸温度 134℃、拉伸速度 240mm/分(即,应变速率 400%/分)进行了 1×2.2 倍的单向拉伸。对所得拉伸膜,从中心向拉伸方向以 10mm 间隔,在各方向上取 5 个部位,测定了共计 11 个部位的厚度,求出厚度的平均值及厚度不均(即,11 个点的最大值与最小值之差)。结果如表 2 所示。

[0290] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 1 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0291] (实验例 2)

[0292] 除了以拉伸速度 600mm/分(应变速率 1000%/分)进行拉伸以外,按照与实验例

1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0293] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 2 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0294] (实验例 3)、

[0295] 除了使用制造例 2 中制造的聚碳酸酯树脂 B 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并将拉伸温度变更为 138℃ 以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0296] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 3 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,尽管其原料聚碳酸酯树脂膜不满足式(2)及(3),但通过使拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)仍具有厚度不均小的优异特性。

[0297] (实验例 4)

[0298] 除了使用制造例 3 中制造的聚碳酸酯树脂 C 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并将拉伸温度变更为 133℃ 以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0299] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 4 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0300] (实验例 5)

[0301] 除了以拉伸速度 600mm/分(应变速率 1000%/分)进行拉伸以外,按照与实验例 4 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0302] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 5 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0303] (实验例 6)

[0304] 除了使用制造例 4 中制造的聚碳酸酯树脂 D 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 142℃、拉伸速度 600mm/分以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0305] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 6 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0306] (实验例 7)

[0307] 除了以拉伸速度 1200mm/分(应变速率 2000%/分)进行拉伸以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0308] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 4 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,由于其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、而拉伸条件不满足式(5),因此其厚度不均较大。

[0309] (实验例 8)

[0310] 除了使用制造例 5 中制造的聚碳酸酯树脂 E 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 135℃、拉伸速度 240mm/分(应变速率 400%/分)以外,按照与实验例 1 相同

的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0311] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 8 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0312] (实验例 9)

[0313] 除了使用制造例 6 中制造的聚碳酸酯树脂 F 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 139℃、拉伸速度 600mm/分(应变速率 1000%/分)以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0314] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 9 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0315] (实验例 10)

[0316] 除了将拉伸速度变更为 240mm/分(应变速率 400%/分)以外,按照与实验例 9 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0317] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 10 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0318] (实验例 11)

[0319] 除了使用制造例 7 中制造的聚碳酸酯树脂 F 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 143℃、拉伸速度 240mm/分(应变速率 400%/分)以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0320] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 11 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,通过使其原料聚碳酸酯树脂膜满足式(2)及(3)、且拉伸条件满足式(5),该拉伸膜(透明膜)具有厚度不均小的优异特性。

[0321] (实验例 12)

[0322] 除了以拉伸速度 60mm/分(应变速率 100%/分)进行拉伸以外,按照与实验例 3 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 2 所示。

[0323] 由表 1 及表 2 可知,对于本实验例 12 中得到的拉伸膜(透明膜)而言,由于其原料聚碳酸酯树脂膜不满足式(2)及(3)、且拉伸条件不满足式(5),因此该拉伸膜(透明膜)达到了至此为止的实验中最大的厚度不均。

[0324] 接着,在实验例 13~16 中,对于所得拉伸膜(透明膜),对其它特性也进行了测定。对于其它特性,如下所述地进行了测定。

[0325] •膜厚:使用尾崎制作所株式会社制造的制品名为“PEACOCK”的接触式厚度测定机进行了测定。

[0326] •透射率:使用了在 23℃下以波长 550nm 为基准、利用分光光度计(村上色彩技术研究所株式会社制造、制品名“DOT-3”)测定的 Y 值。

[0327] •吸水率:按照 JIS K 7209 记载的“塑料的吸水率及沸腾吸水率试验方法”对厚度 $130 \pm 50 \mu\text{m}$ 的拉伸膜进行了测定。

[0328] •相位差膜的双折射及相位差特性:相位差膜的相位差特性使用穆勒矩阵偏振仪

(AXOMETRICS 公司制造, AXO Scan) 对三维方向的折射率、相位差值、以及双折射 *2 进行了测定 (590nm、23°C)。

[0329] • 折射率 :使用 Atago 株式会社制造的阿贝折射仪“DR-M4”,于 20°C进行了测定。

[0330] • 光弹性系数 :使用日本分光株式会社制造的“ELLIPSO”进行了测定。

[0331] (实验例 13)

[0332] 除了使用制造例 8 中制造的聚碳酸酯树脂 H 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 137°C、自由端 2 倍拉伸以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,得到了非常高的显示品位。

[0333] (实验例 14)

[0334] 除了使用制造例 6 中制造的聚碳酸酯树脂 F 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 131°C、自由端 2 倍拉伸以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,得到了非常高的显示品位。

[0335] (实验例 15)

[0336] 除了使用制造例 7 中制造的聚碳酸酯树脂 G 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 135°C、自由端 2 倍拉伸以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,得到了非常高的显示品位。

[0337] (实验例 16)

[0338] 除了使用实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并变更为拉伸温度 125°C、自由端 2 倍拉伸以外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,有着色,且品位显著降低。

[0339] (实验例 17)

[0340] 使用制造例 7 中制造的聚碳酸酯树脂 G 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并按照与实施例 1 相同的方法挤出树脂,得到了 130 μm 的膜厚。利用粘结剂将该膜与收缩性膜(即,PP 的双轴性拉伸膜)叠层,在拉伸温度 135°C 下进行 20% 的收缩,然后再进行 1.2 倍的固定端单向拉伸,除此之外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,得到了非常高的显示品位。

[0341] (实验例 18)

[0342] 使用制造例 7 中制造的聚碳酸酯树脂 G 代替实验例 1 的聚碳酸酯树脂 A,并按照与实施例 1 相同的方法挤出树脂,得到了 170 μm 的膜厚。于 131°C 进行 1.5 倍的自由端纵向拉伸,然后再于 136°C 进行 1.6 倍的固定端单向拉伸,除此之外,按照与实验例 1 相同的方法制造了拉伸膜,并进行了厚度的测定。结果如表 3 所示。另外,将该相位差膜与偏振片贴合,然后再搭载于显示装置中时,得到了非常高的显示品位。

[0343]

[表 1]

	单位	制造例 1 聚碳酸酯 树脂 A	制造例 2 聚碳酸酯 树脂 B	制造例 3 聚碳酸酯 树脂 C	制造例 4 聚碳酸酯 树脂 D	制造例 5 聚碳酸酯 树脂 E	制造例 6 聚碳酸酯 树脂 F	制造例 7 聚碳酸酯 树脂 G	制造例 8 聚碳酸酯 树脂 H
[进料组成]									
ISB	mol%	70	70	70	41.4	52.5	52.8	59.1	40
CHDM	mol%	30	—	20	31.1	—	—	—	—
TCDDM	mol%	—	30	10	—	—	—	—	30
BHEPF	mol%	—	—	—	27.5	36.8	43	37.9	30
DEG	mol%	—	—	—	—	10.7	—	—	—
PEG#400	mol%	—	—	—	—	—	4.2	3	—
[物性]									
拉伸基准温度	°C	134	138	133	142	135	137	143	147
玻璃化转变温度	°C	124	128	—	—	135	126	130	132
折射率	—	1.499	1.51	1.501	1.576	1.593	1.595	1.59	1.579
双折射 *1	—	—	—	—	—	0.0014	0.0012	0.0017	0.001
光弹性系数 × 10 ⁻¹² Pa ⁻¹	—	20	9	—	—	28	28	25	25
储能模量 E' (40°C, 1Hz)	GPa	2.2	2.9	2.6	2.6	2.4	2.6	2.7	2.8
拉伸上屈服应力	MPa	3.52	11.29	6.29	1.25	7.76	8.5	8.21	0.96
拉伸下屈服应力	MPa	3.39	5.99	5.76	1.25	7.01	7.75	7.36	0.95
对子式 (2)	—	○	×	○	○	○	○	○	○
拉伸断裂应力	MPa	5.48	8.24	6.44	2.68	8.22	11.7	9.6	2.77
对子式 (3)	—	○	×	○	○	○	○	○	○

○: 满足式 ×: 不满足式

[0344]

[表 2]

	单位	实验例 1	实验例 2	实验例 3	实验例 4	实验例 5	实验例 6	实验例 7
聚碳酸酯树脂	—	A	A	B	C	C	D	A
[膜拉伸条件]								
拉伸温度	°C	134	134	138	133	133	142	134
拉伸速度 (应变速率)	%/分	400	1000	400	400	1000	1000	2000
平均厚度	μm	45.5	43.8	40.8	43.5	41.9	45.7	39.6
厚度不均	μm	7.1	10.9	19.2	11.8	13.3	8	25.6

[0345]

	单位	实验例 8	实验例 9	实验例 10	实验例 11	实验例 12
聚碳酸酯树脂	—	E	F	F	G	B
[膜拉伸条件]						
拉伸温度	°C	135	139	139	143	138
拉伸速度 (应变速率)	%/分	400	1000	400	400	100
平均厚度	μm	43.9	43.7	42.1	41.9	38.7
厚度不均	μm	12.2	9.8	15.4	14.3	26.4

[0346]

[表 3]

		实验例 13	实验例 14	实验例 15	实验例 16	实验例 17	实验例 18
聚碳酸酯树脂	—	H	F	G	A	G	G
双折射 *2		0.0023	0.0026	0.0032	0.011	0.0032	0.0032
光弹性系数 ($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)		25	28	25	19	25	25
R450/R550		0.925	0.879	0.914	1.02	0.914	0.914
拉伸方法		自由端	自由端	自由端	自由端	收缩 + 固定端	自由端 + 固定端
吸水率	%	0.8	1.2	1.3	1.9	1.3	1.3
相位差值	nm	140	140	139	550	141	54
NZ 系数		1	1	1	1	0.58	5.7
n_x, n_y, n_z		$n_x > n_y = n_z$	$n_x > n_y = n_z$	$n_x > n_y = n_z$	$n_x > n_y = n_z$	$n_x > n_y > n_z$	$n_x > n_z > n_y$
透射率	%	92	92	92	93	92	92
厚度	μm	60	54	43	50	130	60
实际安装评价		○	○	○	x	○	○
各种评价结果							

[0347] 由上述结果可知,使用本发明的聚碳酸酯树脂膜成形的透明膜、以及利用本发明的制造方法制造的透明膜,不仅机械强度高,而且膜厚度不均小,是优异的膜。特别是,使用具备上述式(2)及(3)的聚碳酸酯树脂膜、利用具备式(5)的拉伸条件进行拉伸时,结果最为理想。

[0348] 需要说明的是,对于存在制造时的条件不明的聚碳酸酯树脂膜的情况,可通过下

述方法判断该膜是否满足上述式 (2) 或 (3) :通过暂时将该聚碳酸酯树脂膜再熔融进行制膜、或是利用熔融浇铸法进行制膜的条件,使聚碳酸酯树脂膜再生,然后在聚碳酸酯树脂的拉伸基准温度下以 1000%/ 分的拉伸速度(应变速率)进行拉伸试验。

[0349] 以上结合特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员应该理解的是:在不超出本发明的构思和范围的情况下,可以作出各种变更及修正。本申请基于 2009 年 11 月 19 日提出的日本专利申请(日本特愿 2009-264337)、2010 年 5 月 27 日提出的日本专利申请(日本特愿 2010-121985)、及 2010 年 6 月 30 日提出的日本专利申请(日本特愿 2010-149799) 而完成,作为参考,本说明书中援引了上述申请中的内容。