

(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2008-163194

(P2008-163194A)

(43) 公開日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 64/06 (2006.01)	CO8G 64/06	4FO71
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CFD	4JO29
CO8G 64/30 (2006.01)	CO8G 64/30	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-354539 (P2006-354539)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	加藤 宣之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	山田 敏明 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	奥石 英二 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

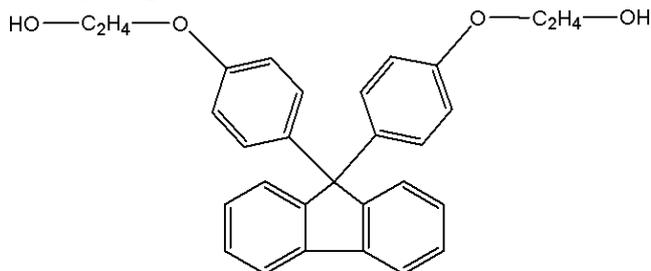
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム用ポリカーボネート樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】工業的に生産可能な、低複屈折、高透明性かつ高ガラス転移温度である光学フィルム用ポリカーボネート樹脂及び光学フィルムを提供する。

【解決手段】式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン 99~51モル%と、ビスフェノールA 1~49モル%の2種の成分を、炭酸ジエステルによりカーボネート結合させてなる光学フィルム用ポリカーボネート樹脂及び該樹脂からなる光学フィルム。



(1)

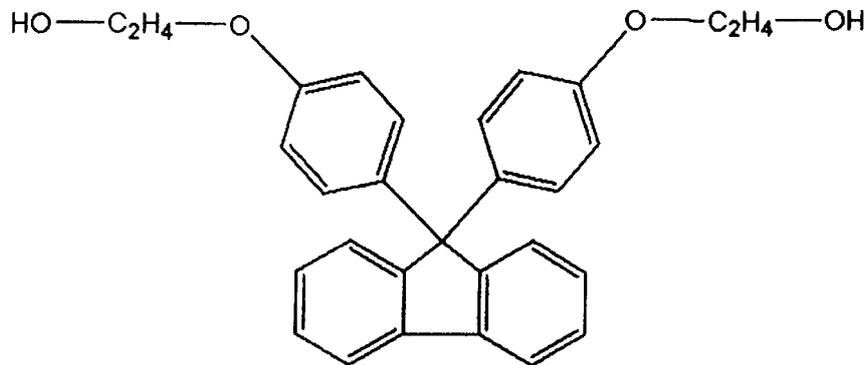
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン 99~51モル%と、式(2)で表されるビスフェノールA 1~49モル%の2種の成分を、炭酸ジエステルによりカーボネート結合させてなる光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。

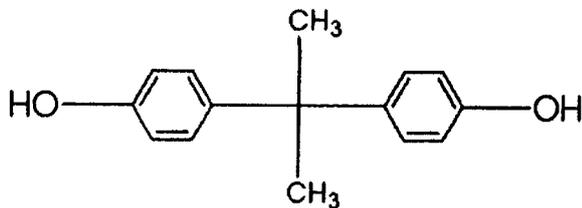
【化 1】



(1)

10

【化 2】



(2)

20

【請求項 2】

塩化メチレンを溶媒とする濃度 0.5 g/dl 溶液の 20 における還元粘度が 0.2 dl/g 以上である請求項 1 記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。

30

【請求項 3】

ガラス転移温度が 120 以上 160 以下である請求項 1 に記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂を成形して得られた光学フィルム。

【請求項 5】

全光線透過率が 85.0% 以上である請求項 4 記載の光学フィルム。

【請求項 6】

複屈折率が全可視光領域で 1×10^{-3} 以下である請求項 4 記載の光学フィルム。

40

【請求項 7】

請求項 4 記載の光学フィルムを使用した映像表示装置用素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造を有する光学フィルム用ポリカーボネート樹脂及びこれを用いた光学フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

50

映像表示装置（いわゆるディスプレイ）の光学系に使用される光学素子の材料として、光学ガラス板あるいは光学用透明樹脂からなる光学フィルムが使用されている。光学ガラス板は、耐熱性や透明性、寸法安定性、耐薬品性等に優れ、様々な屈折率やアッペ数を有する多種類の材料が存在しているが、材料コストが高い上、成形加工性が悪く、また生産性が低いという問題点を有している。

【0003】

一方、光学用透明樹脂、中でも熱可塑性透明樹脂からなる光学フィルムは、様々な成形法により大量生産が可能で、しかもさらなる加工も容易であるという利点を有しており、現在映像表示装置用素子として使用されている。例えば、ビスフェノールAからなるポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリメチルメタクリレートあ

10

【0004】

しかしながら、光学用透明樹脂を光学フィルムとして用いる場合、透明性以外にも、耐熱性、さらには低複屈折率が求められる場合もあるため、樹脂の特性バランスによって使用箇所が限定されてしまうという弱点がある。例えば、ポリスチレンは、透明性は高いが、ガラス転移温度が低く、耐熱性が低く、また複屈折率も大きい。光学フィルムが、設計された複屈折率以上の複屈折率を持つ場合、偏光で構成された画像の質を下げる、視聴者の視聴角度により画像の色が変化してしまうなどの弱点を有するため、使用箇所が限られてしまい好ましくない。ポリ-4-メチルペンテンやポリメチルメタクリレートは、複

20

【0005】

一般に光学材料の特性バランスを、低複屈折率性、高透明性かつ高ガラス転移温度、高耐熱性にしておくと、様々な目的で使用が可能であり、映像表示装置の構成材料種の簡素化が実現できるため、非常に有用である。

【0006】

光学フィルム用途に実用化されている光学用透明樹脂の中でビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂、ポリスチレンとも、複屈折率が大きいという弱点を有するため、用途に限界があった。そのため、ガラス転移温度が高く、低複屈折でかつ物性バランスに優れた光学フィルム向け樹脂の開発が幅広く行われてきた。特に、近年の映像表示装置においては、画素数の向上による解像度のアップに伴い、設計された通りの機能を果たすために、より低複屈折率性の光学フィルムが求められている。

30

【0007】

上述の材料の複屈折を小さくする方法として、符号の異なる正負の複屈折を持つ組成同士で、互いの複屈折を打ち消しあう手法が挙げられる。複屈折の正負は、高分子主鎖方向の分極率と高分子側鎖方向の分極率の差で決定される。例えば、高分子主鎖方向の分極率の方が高分子側鎖方向の分極率より大きくなるビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂は正の複屈折となり、高分子側鎖方向の分極率の方が大きくなるフルオレン構造を有するビスフェノールからなるポリカーボネート樹脂は負の複屈折となる。そのため、これら異符号の複屈折を持つ材料組成の構成比率は非常に重要となる。

40

【0008】

複屈折を小さくする方法として、高分子側鎖方向に分極率の大きくなるフルオレン構造を有するビスフェノール類の報告がなされている（特許文献1参照）。しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献1に記載の樹脂組成の構成比率では、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、求める低複屈折性に至らない材料が得られることが分かった。

【0009】

また、別にフルオレン構造を有するポリカーボネート樹脂が開示されている（特許文献

50

2および3参照)。しかし、これらのポリカーボネート樹脂はフィルム化して光弾性係数が調べられているに過ぎず、配向複屈折および光弾性複屈折双方を含めた所謂光学フィルム成形体としての複屈折に関しては調べられていない。実際に、本発明者らの検討の結果、これら特許文献2及び特許文献3記載の樹脂組成の構成比率では、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、所謂光学フィルム成形体としての複屈折は非常に大きいことが明らかになった。

【0010】

また、フルオレン化合物をモノマー単位として有し、繰り返し単位中にイオウ原子を少なくとも1個有する重縮合または重付加重合体を含有する樹脂組成物および該樹脂組成物を射出成形してなる光学素子が開示されている(特許文献4参照)。本発明者らの検討の結果、該特許文献に開示される樹脂組成物は、正負の固有複屈折を打ち消し合うには不十分であり、いわゆる光学フィルム成形体としての複屈折は非常に大きく、また、光学フィルム成形体は、耐熱性の低さからの着色が見られ、全光線透過率の低下が著しい。更に、連続して成形を行っているとき、成形機内部あるいは成型金属ロールがイオウを含む分解ガスにより腐食されてしまい工業的な実施が難しい事が明らかとなった。

【0011】

このように、低複屈折、高透明性、高ガラス転移温度(耐熱性)をバランス良く有する光学フィルムはこれまでに知られていなかった。

【0012】

【特許文献1】特開平7-109342号公報

【特許文献2】特開平10-101786号公報

【特許文献3】特開平10-101787号公報

【特許文献4】特開2001-106761号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記課題を解決しようとするものであり、特定の構造を有するポリカーボネート樹脂からなる、工業的に生産可能な、低複屈折、高透明性かつ高ガラス転移温度を有する光学フィルムを提供するものである。

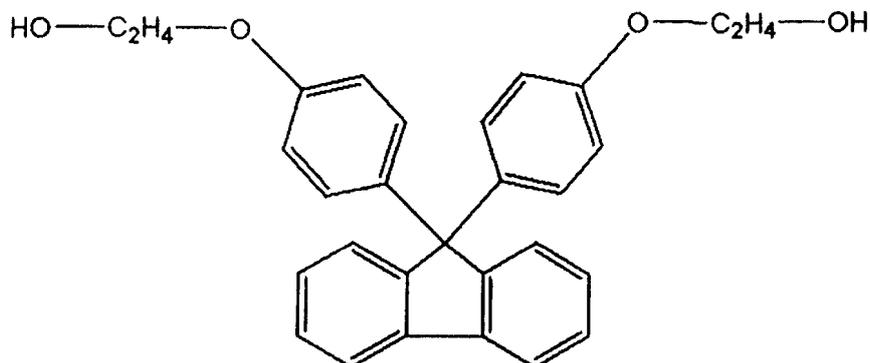
【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、下記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン 99~51モル%と、下記式(2)で表されるビスフェノールA 1~49モル%とからなるジオール成分を、炭酸ジエステルと反応させて得られたポリカーボネート樹脂からなる光学フィルム用ポリカーボネート樹脂により上記課題を解決し得ることを見出し本発明に到達した。

【0015】

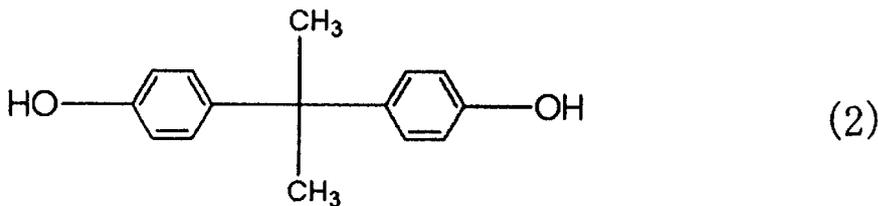
【化1】



(1)

【0016】

【化2】



10

【0017】

すなわち、本発明は、以下の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂、該ポリカーボネート樹脂からなる光学フィルム及び該光学フィルムからなる映像表示用素子を提供するものである。

1. 式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン99~51モル%と、式(2)で表されるビスフェノールA 1~49モル%の2種の成分を、炭酸ジエステルによりカーボネート結合させてなる光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。
2. 塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dl溶液の20における還元粘度が0.2dl/g以上である1記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。
3. ガラス転移温度が120以上160以下である1に記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂。
4. 1記載の光学フィルム用ポリカーボネート樹脂を成形して得られた光学フィルム。
5. 全光線透過率が85.0%以上である4記載の光学フィルム。
6. 複屈折率が全可視光領域で 1×10^{-3} 以下である4記載の光学フィルム。
7. 4記載の光学フィルムを使用した映像表示装置用素子。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明により、低複屈折で実質的に光学歪みのない、透明性、耐熱性に優れた、ブルーレイディスクカバー層フィルム、偏光保護フィルム、調光保護フィルム、プリズムシート、反射防止フィルム等の光学フィルムを得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明に係わるポリカーボネート樹脂は、前記式(1)で表される9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンと、前記式(2)で表されるビスフェノールAの2種のジオール成分を、炭酸ジエステルと、塩基性化合物触媒、エステル交換触媒もしくはその双方からなる混合触媒の存在下、反応させる公知の溶融重縮合法により製造することができる。炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、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、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。炭酸ジエステルは、ジオール成分1モルに対して0.97~1.20モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.98~1.10モルの比率である。

40

【0020】

本発明に係るポリカーボネート樹脂は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dl溶液の20における還元粘度が0.2dl/g以上である。

【0021】

塩基性化合物触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、および窒素化合物等があげられる。

【0022】

50

このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、または4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0023】

本願発明に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。

具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0024】

アルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属化合物の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。

具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0025】

含窒素化合物としては、例えば4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が挙げられる。

具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

【0026】

エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0027】

エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。

【0028】

これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 10^{-9} ~ 10^{-3} モルの比率で、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-4} モルの比率で用いられる。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明にかかわる溶融重縮合法は、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら溶融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段行程で実施される。

【0030】

具体的には、第一段目の反応を120~260、好ましくは180~240の温度で0.1~5時間、好ましくは0.5~3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めてジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1mmHg以下の減圧下、200~350の温度で0.05~2時間重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であつても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であつてもスクリューを装備した押出機型であつてもよく、また、これらを重合物の粘度を勘案して適宜組み合わせた反応装置を使用することが好適に実施される。

10

【0031】

本発明にかかわるポリカーボネート樹脂は、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類、ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類、フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類、トリフェニルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ホウ酸、フェニルホウ酸等のホウ酸類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。これらの失活剤は、触媒量に対して0.01~50倍モル、好ましくは0.3~20倍モル使用される。触媒量に対して0.01倍モルより少ないと、失活効果が不充分となり好ましくない。また、触媒量に対して50倍モルより多いと、耐熱性が低下し、成形体が着色しやすくなるため好ましくない。

20

30

【0032】

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1~1mmHgの圧力、200~350の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0033】

本発明で使用されるポリカーボネート樹脂は、前記式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記式(2)で表されるジヒドロキシ化合物とからなるジオール成分を、炭酸ジエステルと反応させて、カーボネート結合させてなるポリカーボネート樹脂である。全ジオール成分中に占める式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の割合は99~51モル%であることが好ましく、更に好ましくは65~95モル%であり、最も好ましくは80~95モル%である。式(1)で表されるジヒドロキシ化合物の含有量が51モル%より小さくなると、ポリカーボネート樹脂から得られる光学フィルムの正の複屈折が大きくなるため好ましくない。99モル%より多いと、負の複屈折が大きくなるため好ましくない。

40

【0034】

また、本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均

50

分子量 (Mw) は、20,000 ~ 300,000であり、より好ましくは35,000 ~ 120,000である。Mwが20,000より小さいと、光学フィルムが脆くなるため好ましくない。Mwが300,000より大きいと、熔融粘度が高くなるため製造後の樹脂の抜き取りが困難になり、更には流動性が悪くなり熔融状態で射出成形しにくくなるため好ましくない。

【0035】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂はランダム、ブロックおよび交互共重合構造を含むものである。

また、本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の好ましいガラス転移温度 (T_g) は95 ~ 180 であり、より好ましくは120 ~ 160 である。T_gが95 より低いと、使用温度範囲が狭くなるため好ましくない。また、180 を越えるとフィルム成形を行う際の成形条件が厳しくなるため好ましくない。

【0036】

さらに本発明に使用するポリカーボネート樹脂には、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、結晶核剤、強化剤、染料、帯電防止剤あるいは抗菌剤等を添加することが好適に実施される。

【0037】

本発明に使用するポリカーボネート樹脂は、異物含有量が極力少ないことが望まれ、熔融原料の濾過、触媒液の濾過が好適に実施される。フィルターのメッシュは5 μm以下であることが好ましく、より好ましくは1 μm以下である。さらに、生成する樹脂のポリマーフィルターによる濾過が好適に実施される。ポリマーフィルターのメッシュは100 μm以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm以下である。また、樹脂ペレットを採取する工程は当然低ダスト環境でなければならず、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

【0038】

本発明の光学フィルムは、該ポリカーボネート樹脂を熔融フィルム成型あるいは溶液流延フィルム成形によりフィルム形状に成形することによって得ることができる。光学フィルムへの異物の混入を極力避けるため、成形環境も当然低ダスト環境でなければならず、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

【0039】

本発明の光学フィルムの表面には、必要に応じ、反射防止層あるいはハードコート層といったコート層が設けられていても良い。反射防止層は、単層であっても多層であっても良く、有機物であっても無機物であっても構わないが、無機物であることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等の酸化物あるいはフッ化物が例示される。

【実施例】

【0040】

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法あるいは装置を用いて測定した。

- 1) ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) : GPCを用い、クロロホルムを展開溶媒として、既知の分子量 (分子量分布 = 1) の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。この検量線に基づいて、GPCのリテンションタイムから算出した。
- 2) ガラス転移温度 (T_g) : 示差熱走査熱量分析計 (DSC) により測定した。
- 3) 複屈折 : 日本分光 (株) 製エリプソメーターにより測定した。
- 5) フィルム成形機 : (株) プラエンジニア製PSV-30を用いた。
- 6) 全光線透過率 : 日本電色工業 (株) 製MODEL1001DPにより測定した。

【0041】

実施例1

9,9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン22.41kg (51.11モル)、ビスフェノールA 0.1179kg (0.5162モル)、ジフェニルカーボネート8.869kg (52.6

6モル)、および炭酸水素ナトリウム0.02602g (3.097×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装
置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し
攪拌した。

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保持
しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、150T
orrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間保
持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更に4
0分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。
反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレ
タイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂のMw = 49,600、Tg = 160 10
であった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、
亜リン酸を1.5ppm、亜リン酸ジフェニルを50ppm、アデカスタブPEP - 36 (旭電化工業 (株)
製)を500ppm、HP - 136 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株)製)を200ppm、グ
リセリンモノステアレート300ppm添加して押し出し機により250 で混練してペレタイ
ズしペレットを得た。このペレットのMw = 49,100であった。

該ペレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、ダイ温度250 で、
ロール温度155 でフィルム成形し、厚みが100 μ mのフィルムを得た。

また、該樹脂フィルムの複屈折を測定したところ、56nmであり、複屈折率は 0.56×10^{-3}
となり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないフィルムであることが確かめられ
た。 20

また、全光線透過率を測定したところ、90%であった。

【0042】

実施例2

9,9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン15.46kg (35.26モル
)、ビスフェノールA 1.203kg (5.269モル)、ジフェニルカーボネート8.900kg (41.55
モル)、および炭酸水素ナトリウム0.02043g (2.432×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装
置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪
拌した。

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保
持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、15
0Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間
保持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更
に40分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行っ
た。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂を
ペレタイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂のMw = 5,6800、Tg = 158
であった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対し
て、亜リン酸を1.5ppm、亜リン酸ジフェニルを50ppm、アデカスタブPEP - 36 (旭電化工業
(株)製)を500ppm、HP - 136 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)を200pp
m、グリセリンモノステアレート300ppm添加して押し出し機により250 で混練してペレ
タイズしペレットを得た。このペレットのMw = 56,100であった。 30

該ペレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、ダイ温度250 で、
ロール温度153 でフィルム成形し、厚みが100 μ mのフィルムを得た。

また、該樹脂フィルムの複屈折を測定したところ、37nmであり、複屈折率は 0.37×10^{-3}
となり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないフィルムであることが確かめられ
た。また、全光線透過率を測定したところ、90%であった。 40

【0043】

実施例3

9,9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン9.167kg (20.90モル
)、ビスフェノールA 4.585kg (20.084モル)、ジフェニルカーボネート9.000kg (42.01
モル)、および炭酸水素ナトリウム0.02066g (2.459×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装
置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪
拌した。 50

置付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪拌した。

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、150Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更に40分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂のMw = 40,800、Tg = 152 であつた。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、
10

亜リン酸を1.5ppm、亜リン酸ジフェニルを50ppm、アデカスタブPEP - 36 (旭電化工業(株)製)を500ppm、HP - 136 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200ppm、グリセリンモノステアレート300ppm添加して押し出し機により250 で混練してペレタイズしベレットを得た。このベレットのMw = 40,600であつた。

該ベレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、ダイ温度250 で、ロール温度147 でフィルム成形し、厚みが100 μ mのフィルムを得た。また、該樹脂フィルムの複屈折を測定したところ、86nmであり、複屈折率は 0.86×10^{-3} となり、複屈折の極めて小さい実質的な光学歪みのないフィルムであることが確かめられた。

また、全光線透過率を測定したところ、90%であつた。
20

【0044】

比較例1

9,9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン12.04kg (27.46モル)、ジフェニルカーボネート6.000kg (28.01モル)、および炭酸水素ナトリウム0.01384g (1.648×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪拌した。

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保持しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、150Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更に40分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂のMw = 76,900、Tg = 161 であつた。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、
30

亜リン酸を1.5ppm、亜リン酸ジフェニルを50ppm、アデカスタブPEP - 36 (旭電化工業(株)製)を500ppm、HP - 136 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200ppm、グリセリンモノステアレート300ppm添加して押し出し機により250 で混練してペレタイズしベレットを得た。このベレットのMw = 75,800であつた。

該ベレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、ダイ温度250 で、ロール温度156 でフィルム成形し、厚みが100 μ mのフィルムを得た。また、該樹脂フィルムの複屈折を測定したところ、150nmであり、複屈折率は 1.50×10^{-3} となり、複屈折の大きい、光学歪みの大きなフィルムであることが確かめられた。
40

【0045】

比較例2

9,9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン6.944kg (15.84モル)、ビスフェノールA 5.422kg (23.75モル)、ジフェニルカーボネート8.650kg (40.38モル)、および炭酸水素ナトリウム0.01995g (2.375×10^{-4} モル)を攪拌機および留出装付きの50リットル反応器に入れ、窒素雰囲気760Torrの下1時間かけて215 に加熱し攪拌した。

その後、15分かけて減圧度を150Torrに調整し、215 、150Torrの条件下で20分間保持
50

しエステル交換反応を行った。さらに37.5 /hrの速度で240 まで昇温し、240 、150Torrで10分間保持した。その後、10分かけて120Torrに調整し、240 、120Torrで70分間保持した。その後、10分かけて100Torrに調整し、240 、100Torrで10分間保持した。更に40分かけて1Torr以下とし、240 、1Torr以下の条件下で10分間攪拌下重合反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み加圧にし、生成したポリカーボネート樹脂をペレタイズしながら抜き出した。得られたポリカーボネート樹脂のMw = 59,800、Tg = 153 であった。このポリカーボネート樹脂10.0kgを100 で24時間真空乾燥し、樹脂に対して、

10

垂リン酸を1.5ppm、垂リン酸ジフェニルを50ppm、アデカスタブPEP - 36 (旭電化工業(株)製)を500ppm、HP - 136 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を200ppm、グリセリンモノステアレート

を300ppm添加して押し出し機により250 で混練してペレタイズしペレットを得た。このペレットのMw = 59,000であった。

【0046】

比較例3

ビスフェノールAからなるポリカーボネート樹脂として、ユーピロンH - 4000 (三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)を用いた。

該ペレットを100 で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度250 、ダイ温度250 で、ロール温度133 でフィルム成形し、厚みが100 μ mのフィルムを得た。

20

また、該樹脂フィルムの複屈折を測定したところ、287nmであり、複屈折率は 2.87×10^{-3} となり、複屈折の大きい、光学歪みの大きなフィルムであることが確かめられた。

【0047】

上述した実施例と比較例をまとめ、表1、2、3に記載した。

【0048】

【表1】

	材料組成の構成比率
実施例 1	式 (1) /式 (2) = 99mol%/ 1mol%
実施例 2	式 (1) /式 (2) = 87mol%/ 13mol%
実施例 3	式 (1) /式 (2) = 51mol%/ 44mol%
比較例 1	式 (1) /式 (2) = 100mol%/ 0mol%
比較例 2	式 (1) /式 (2) = 40mol%/ 60mol%
比較例 3	式 (1) /式 (2) = 0mol%/ 100mol%

30

【0049】

40

【表 2】

	Tg	全光線透過率
実施例 1	160°C	90%
実施例 2	158°C	90%
実施例 3	152°C	90%
比較例 1	161°C	90%
比較例 2	150°C	89%
比較例 3	148°C	90%

10

【 0 0 5 0 】

【表 3】

	複屈折率 ($\times 10^{-3}$)	光学歪み
実施例 1	0.56	極めて小さい
実施例 2	0.37	極めて小さい
実施例 3	0.86	極めて小さい
比較例 1	1.50	大きい
比較例 2	2.02	大きい
比較例 3	2.87	大きい

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 周

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4F071 AA50 AA81 AA86 AA88 AF30Y AF31Y AH16 AH19 BA01 BB06
BC01

4J029 AA09 AB01 AC02 AD01 AD07 AE03 AE04 BB13A BD09A HA01
HC04A HC05A