

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4965016号
(P4965016)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 69/00

G 11 B 7/253 (2006.01)

G 11 B 7/24

526 G

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/30

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2000-271225 (P2000-271225)

(22) 出願日

平成12年9月7日(2000.9.7)

(65) 公開番号

特開2002-80711 (P2002-80711A)

(43) 公開日

平成14年3月19日(2002.3.19)

審査請求日

平成19年8月13日(2007.8.13)

(73) 特許権者 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(74) 代理人 100116713

弁理士 酒井 正己

(74) 代理人 100094709

弁理士 加々美 紀雄

(72) 発明者 八谷 広志

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 難波 仙嗣

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学情報基板用ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐熱安定剤及び離型剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物を用いて射出成形して得られた厚みが0.6mm以下である光学情報基板であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネートはビスフェノールAとジフェニルカーボネートからワイヤー付多孔板型重合器を用いてエステル交換法で製造されたものであり、前記ポリカーボネート樹脂組成物は塩化メチレンを用いて、温度25、濃度0.005g/cm³で測定された相対粘度(*r*)が1.1742~1.1824の範囲にあり、かつ280、2.16kg荷重で測定されたメルトインデックス(MI)と該相対粘度(*r*)との関係が下記(I)式および(II)式の条件を満足することを特徴とする光学情報基板。

$$r = -0.07231 \log MI + 1.316 \quad (I)$$

$$r = -0.07231 \log MI + 1.3204 \quad (II)$$

【請求項2】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、分子量1000以下の化合物を、0.5~1.5重量%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の光学情報基板。

【請求項3】

前記ポリカーボネート樹脂組成物が、350に設定された射出成形機内で10分間滞留した際の相対粘度低下率が1%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の光学情報基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は光学情報基板用ポリカーボネート樹脂組成物に関し、特に低温での成形性やハイサイクル性に優れると共に、金型汚れが少なく、十分な機械的強度を有するCD、DVD等の光ディスク等の光学情報基板用に好適に使用できる光学情報基板用ポリカーボネートに関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。中でも近年の情報化の進展により、音楽や映像用記録媒体及びパソコン等のデジタル情報記録媒体として需要が拡大しており、ポリカーボネートはCD、CD-ROM、CD-R、DVD-ROM、DVD-R等の光ディスクや光カードなどの光学情報基板用途では、なくてはならない樹脂となつた。

10

【0003】

これら光ディスク等の光学情報基板には微細なグループやピットを正確に成形することが必要とされ、該用途に使用されるポリカーボネートには高い転写性と低複屈折等の高い光学特性が要求される。その為、光学情報基板用ポリカーボネートには高い流動性が要求され、重量平均分子量が15,500前後の低分子量ポリカーボネートが使用されてきた。また、近年、記録媒体が従来のCDから記録密度が増大したDVDへの移行が始まり、今まで以上のより微細な転写性が要求されるようになってきた。その為、従来使用されてきた重量平均分子量が15,500前後のポリカーボネートを用いてDVDを成形した場合には、流動性が不足して充分な複屈折や転写性が得られず、これまででは考えられなかつた380～390という高温にすることで溶融粘度を低下させて成形しているのが現状である。

20

【0004】

しかしながら、このような高温で成形を行うと冷却までの時間が長くなることから成形サイクルが増大し生産性が低下することや、金型汚染が増大することから製品品質の低下や分解清掃頻度が増大するという問題点が顕著になり、その改善が求められていた。

一般に分子量の低いポリカーボネートを用いることで流動性が向上することは知られているが、単に分子量を下げるだけではこれら問題点を解決することはできなかった。その為、いくつかの改良が試みられている。例えば、特開平10-60105号公報では、高温成形における離型性を向上させることで冷却時間を短縮するために、4量体までのポリカーボネートオリゴマーを3.5～8重量%含有するポリカーボネート組成物が提案されている。しかしながら、この方法では離型性は向上されるものの、高温での成形が必要であり、長期間の成形によってポリカーボネートオリゴマーが金型に付着し、金型汚染が進行するという問題点があった。

30

【0005】

また、特開平9-320110号公報では、溶融粘度を低下させるためにポリカーボネートの分子量を下げることで発生する機械的強度の低下による成形時の割れを改良するため、特定の末端基を有するポリカーボネートを使用することが提案されている。しかしながらこの方法では、成形加工性の改善は充分ではなく、かつ特定の分子量調節剤を使用することからオリゴマー成分が増加し金型汚染が進行しやすいという問題点があった。

40

このように、上記問題点は未だ解決されておらず、さらなる改善が望まれている。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、低温で成形できてハイサイクル性に優れ、且つ、金型汚れが少なく、十分な機械的強度を有する、CD、DVD等の光ディスク等の光学情報基板用に好適に使用できるポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

50

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決する為に銳意研究を重ねてきた。その結果、相対粘度とメルトイインデックスの関係が特定の範囲にあるポリカーボネート樹脂組成物が成形加工性と機械的物性に優れることから成形加工温度の低下が可能となり、上記課題が解決できるという驚くべき事実を見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、

(1) 耐熱安定剤及び離型剤を含有するポリカーボネート樹脂組成物を用いて射出成形して得られた厚みが0.6mm以下である光学情報基板であって、前記ポリカーボネート樹脂組成物中のポリカーボネートはビスフェノールAとジフェニルカーボネートからワイヤー付多孔板型重合器を用いてエステル交換法で製造されたものであり、前記ポリカーボネート樹脂組成物は塩化メチレンを用いて、温度25°、濃度0.005g/cm³で測定された相対粘度(r)が1.1742~1.1824の範囲にあり、かつ280°、2.16kg荷重で測定されたメルトイインデックス(MI)と該相対粘度(r)との関係が下記(I)式および(II)式の条件を満足することを特徴とする光学情報基板。

$$r = -0.07231 \log MI + 1.316 \quad (I)$$

$$r = -0.07231 \log MI + 1.3204 \quad (II)$$

(2) 前記ポリカーボネート樹脂組成物が、分子量1000以下の化合物を、0.5~1.5重量%の範囲で含有することを特徴とする上記(1)記載の光学情報基板、

(3) 前記ポリカーボネート樹脂組成物が、350°に設定された射出成形機内で10分間滞留した際の相対粘度低下率が1%以下であることを特徴とする上記(1)もしくは(2)記載の光学情報基板、

を提供するものである。

【0008】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の光学情報基板を構成するポリカーボネート樹脂組成物は、塩化メチレンを用いて温度25°、濃度0.005g/cm³で測定された相対粘度(r)が1.1742~1.1824の範囲にあり、かつ280°、2.16kg荷重で測定されたメルトイインデックス(MI)と該相対粘度(r)との関係が下記(I)式と(II)式の条件を満足することが必要である。

$$r = -0.07231 \log MI + 1.316 \quad (I)$$

$$r = -0.07231 \log MI + 1.3204 \quad (II)$$

r が1.19よりも大きい場合や(II)式を満足しない場合には、組成物の流動性が不十分であることから、低温での成形性が劣り、成形サイクルを高めることができず好ましくない。また、 r が1.17よりも小さい場合や(I)式を満足しない場合には、光学情報基板として必要な機械的強度が低下して好ましくない。

【0009】

該範囲の樹脂組成物は、制御された適度な分岐量を有するポリカーボネートを使用することで製造することができる。このようなポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とから製造され、必要に応じて分岐剤としての3官能以上の化合物が添加される。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(ホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを反応させるエステル交換法(溶融法、固相重合法)等の方法により製造できる。

【0010】

ホスゲン法の場合には、本発明で使用できる分岐構造を有するポリカーボネートを得るためにには、分岐剤としての3官能以上の化合物を使用することが必須である。一方、エステル交換法の場合には、分岐剤を添加しても良いし、反応過程で生成する分岐構造を制御することで導入してもよい。これらの中で、特にエステル交換法で製造されたポリカーボネートが好ましく使用できる。

本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、HO-Ar-OHで示される化合物である(式中、Arは二価の芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、-Ar₁-Y-Ar₂-で表される2価の芳香族基である。Ar₁

10

20

30

40

50

及び A_{r_2} は、各々独立にそれぞれ炭素数 5 ~ 70 を有する 2 値の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Y は炭素数 1 ~ 30 を有する 2 値のアルカン基を表す。)。

【0011】

2 値の芳香族基 A_{r_1} 、 A_{r_2} において、1 つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない範囲内で他の置換基、例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1 ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。

【0012】

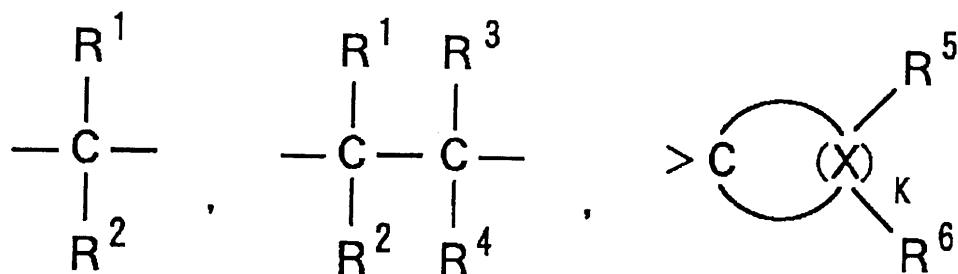
10

2 値の芳香族基 A_{r_1} 、 A_{r_2} は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

2 値のアルカン基 Y は、例えば、次の式で示される有機基である。

【0013】

【化1】



20

【0014】

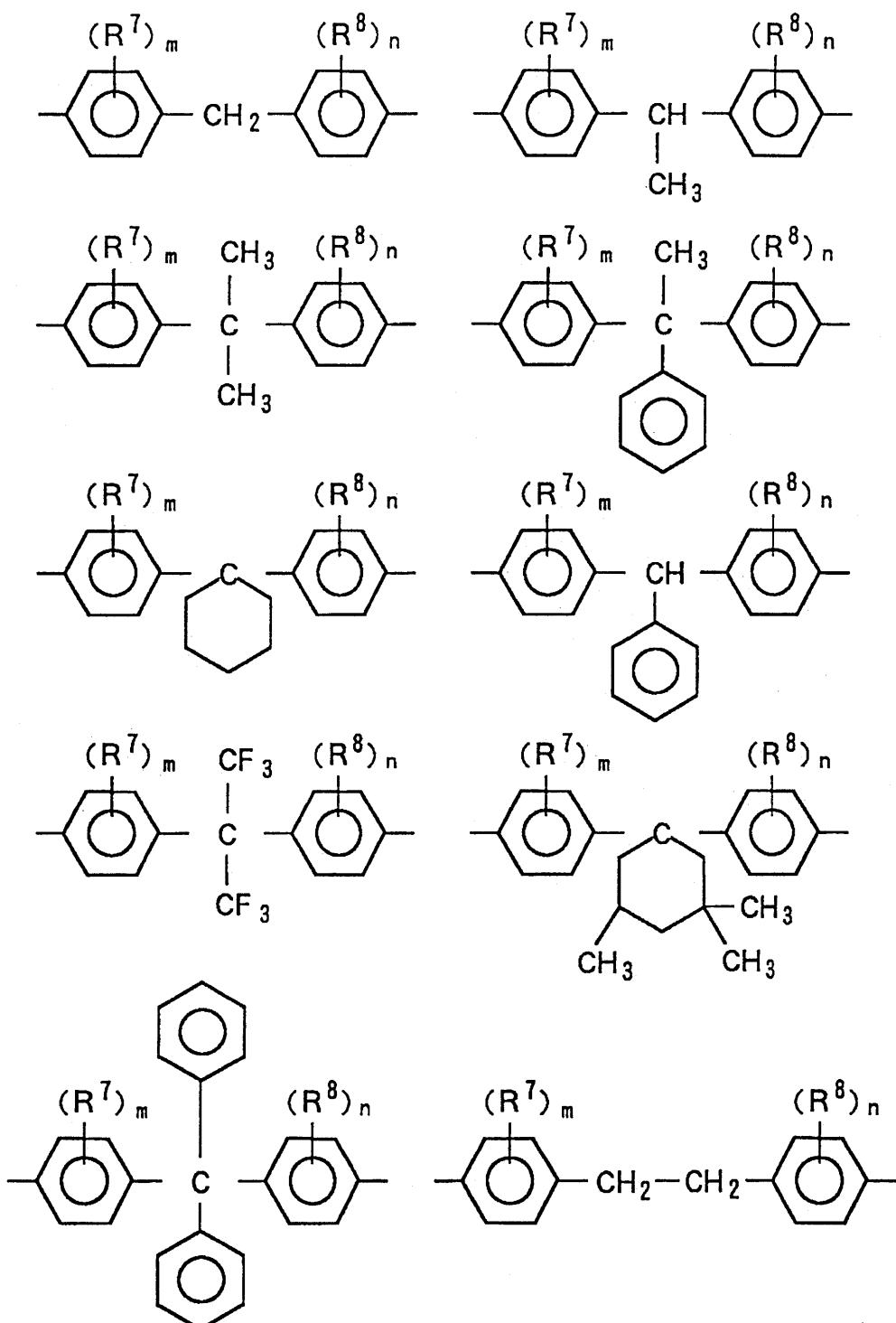
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、環構成炭素数 5 ~ 10 の炭素環式芳香族基、炭素数 6 ~ 10 の炭素環式アラルキル基を表す。k は 3 ~ 11 の整数を表し、 R^5 および R^6 は、各 X について個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、X は炭素を表す。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

30

このような 2 値の芳香族基 A_r としては、例えば、次の式で示される基が挙げられる。

【0015】

【化2】



【0016】

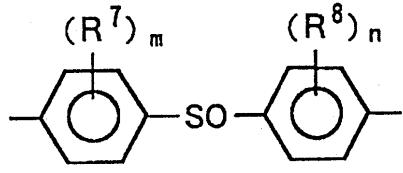
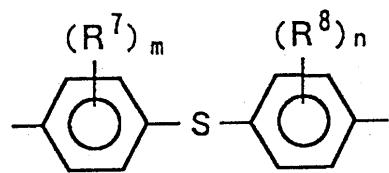
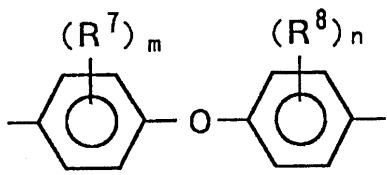
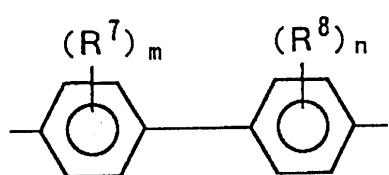
(式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合には各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2価の芳香族基Arは、-Ar₁-Z-Ar₂-で示されるものであっても良い(式中、Ar₁、Ar₂は前述の通りで、Zは単結合又は-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-SO-、-COO-、-CON(R¹)-などの2価の基を表し、ただし、R¹は前述のとおりである。)。

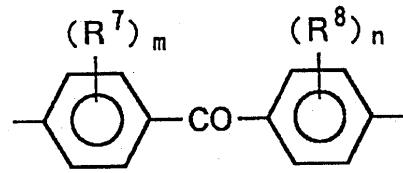
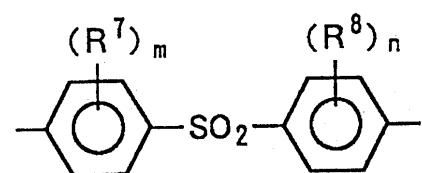
このような2価の芳香族基A_mrとしては、例えば、次の式で示されるものが挙げられる。

【0017】

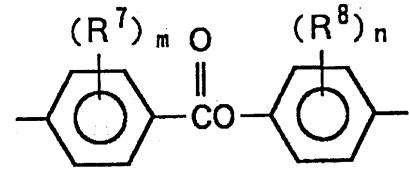
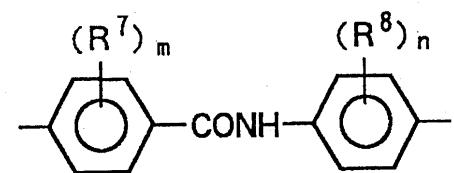
【化3】



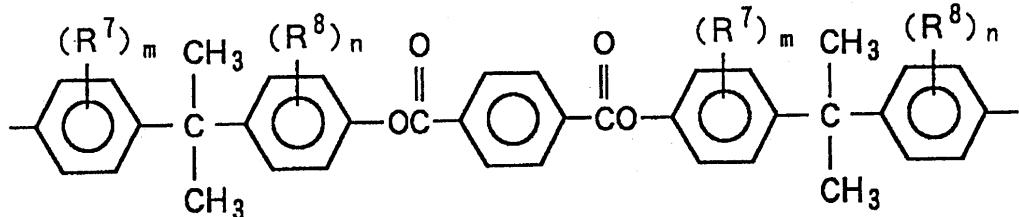
10



20



30



40

【0018】

(式中、R⁷、R⁸、mおよびnは、前述のとおりである。)

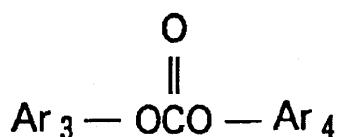
本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられ、芳香族ジヒドロキシ化合物として85モル%以上の割合で使用することが好ましい。また、これら芳香族ジヒドロキシ化合物は、塩素原子とアルカリまたはアルカリ土類金属の含有量が少ない方が好ましく、それぞれ重量割合で1ppm以下出来れば0.1ppm以下が好ましい。

本発明で用いられるカーボネート前駆体としては、ホスゲンや炭酸ジエステルが挙げられる。本発明で用いられる炭酸ジエステルは、次の式で表される。

50

【0019】

【化4】



【0020】

(式中、 Ar_3 、 Ar_4 はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

10

Ar_3 及び Ar_4 は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この Ar_3 、 Ar_4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 Ar_3 、 Ar_4 は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

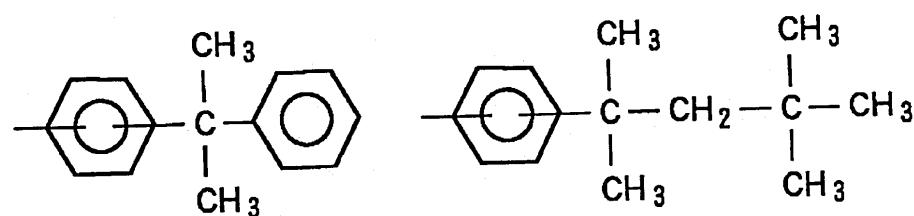
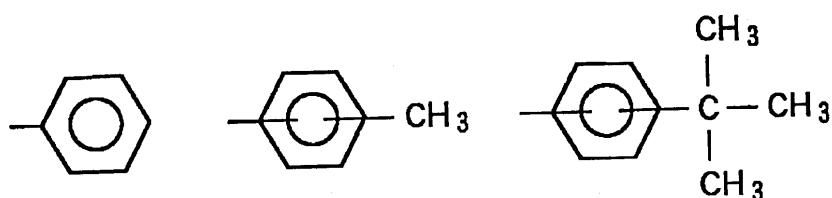
1価の芳香族基 Ar_3 及び Ar_4 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好みしい Ar_3 及び Ar_4 としては、それぞれ例えば、次の式で示される基などが挙げられる。

20

【0021】

【化5】



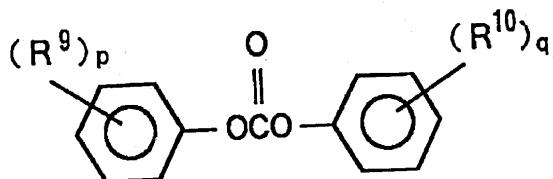
【0022】

炭酸ジエステルの代表的な例としては、次の式で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。

【0023】

【化6】

30



【0024】

(式中、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数1~10を有するアルキル基、炭

50

素数 1 ~ 10 を有するアルコキシ基、環構成炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、p 及び q は 1 ~ 5 の整数で、p が 2 以上の場合には、各 R⁹ はそれぞれ異なるものであっても良いし、q が 2 以上の場合には、各 R¹⁰ は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジフェニルカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-t-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

【0025】

これらの炭酸ジエステル類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また、これらジアリールカーボネートは、塩素原子とアルカリまたはアルカリ土類金属の含有量が少ない方が好ましく、それぞれ重量割合で 1 ppm 以下出来れば 0.1 ppm 以下が好ましい。

芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの使用割合（仕込比率）は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、目標とする分子量や水酸基末端比率、重合条件等によって異なるが、通常ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、0.9 ~ 2.5 モル、好ましくは 0.95 ~ 1.5 モル、より好ましくは 1.00 ~ 1.2 モルの割合で用いられる。

【0026】

また、本発明においては、末端変換や分子量調節のために芳香族モノヒドロキシ化合物を併用してもよい。

また、本発明で使用できる分岐剤としての 3 官能以上の化合物は、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有する化合物が挙げられ、例えば、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フロログリシン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,4,4'-トリヒドロキシジフェニル - 2-プロパン、2,4,4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、1-[- メチル - -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル] - 4-[, , , - ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、 , , , - 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、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ - 5'-メチルベンジル) - 4-メチルフェノール、4,6-ジメチル - 2,4,6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル) - ペプテン - 2,4,6-ジメチル - 2,4,6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス[4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシリ - プロパン、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ - 5'-イソプロピルベンジル) - 4-イソプロピルフェノール、ビス[2-ヒドロキシ - 3-(2'-ヒドロキシ - 5'-メルベンジル) - 5-メチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ - 5'-イソプロブルベンジル] - 5-メチルフェニル]メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2',4',7-トリヒドロキシフラボン、2,4,4-トリメチル - 2',4',7-トリヒドロキシフラボン、1,3-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルイソプロピル)ベンゼン、トリス(4'-ヒドロキシアリール) - アミル - S - トリアジン、1-[- メチル - -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル] - 3-[, , - ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。

【0027】

本発明において、エステル交換法とは、上記化合物を触媒の存在下または非存在下で、且つ減圧下および / または不活性ガスフロー下で、加熱しながら溶融状態もしくは固体状態でエステル交換反応にて重縮合する方法をいう。その重合方法、装置等には制限はない。

10

20

30

40

50

例えば、溶融エステル交換法の場合、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等を用い、これらを単独もしくは組み合わせることで容易に製造できる。また、固相重合法とは、ホスゲン法や溶融エステル交換反応でプレポリマーを製造した後、固相状態で減圧下および／または不活性ガスフロー下で重合度を高める方法である。

【0028】

エステル交換の反応温度は、通常 50 ~ 350 の範囲であり、好ましくは 100 ~ 300 の温度範囲で選ばれる。反応圧力は、重合過程のポリカーボネートの分子量によっても異なり、数平均分子量が 5000 以下の範囲では、400 Pa ~ 常圧の範囲が一般に用いられ、数平均分子量が 5000 以上の範囲では 10 ~ 400 Pa が用いられる。これらの中で特に、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器を用いる方法が好ましく、その場合には 270 を越えない温度で重合するのが好ましい。10

【0029】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、分子量 1000 以下の化合物すなわちポリカーボネートオリゴマー、耐熱安定性剤や離型剤等の添加剤を 0.5 ~ 1.5 重量 % の範囲で含有することが好ましい。好ましくは、0.6 ~ 1.2 重量 % の範囲にある。

本発明の組成物中の分子量 1000 以下の化合物量の測定は GPC を用いて行うことができる。GPC 測定は、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準单分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量較正曲線を用いて得ることができ、得られた分子量曲線から、分子量 1000 以下の重量分率を求めた。20

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(M_{PC} はポリカーボネートの分子量であり、 M_{PS} はポリスチレンの分子量である。) 分子量 1000 以下の化合物の含有量が上記範囲よりも少ないと流動性や転写性が低下して好ましくなく、上記範囲よりも多いと金型汚染が増加して好ましくない。

【0030】

また、本発明の樹脂組成物は、350 に設定された射出成形機内で 10 分間滞留した際の相対粘度低下率が 1 % 以下であることが好ましく、特に 0.5 % 以下が好ましい。1 % を越えると、金型汚染が増大する傾向にある。30

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記ポリカーボネートに少なくとも耐熱安定剤と離型剤を含有する。

本発明において用いられる耐熱安定剤としては、ポリカーボネートに使用可能な物であれば使用できる。例えば、リン系安定剤、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、エポキシ系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤、酸性化合物等が使用できる。

【0031】

リン系安定剤としては、リン酸類、亜リン酸エステル類、ホスフィン酸エステル類、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類が挙げられる。具体的には、例えばリン酸類としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、ホスフィン酸類等が挙げられる。亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステルが挙げられ、亜リン酸トリエステルの好ましい具体例としては、例えば、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)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(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールホスファイト、テトラ(トリデシル)4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス(トリデシル)ペントエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル4メチルフェニル)ペントエリスリトールジホスファイト、ジステアリル、ペントエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノール A・ペントエリスリトールホスファイトポリマー、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペントエリスリトール4050

テトラホスファイトが挙げられる。

【0032】

亜リン酸ジエステルの好ましい具体例としては、例えばジフェニルハイドロゲンホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ハイドロゲンホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ハイドロゲンホスファイト、ジクレジルハイドロゲンホスファイト、(ビス(p-t-ブチルフェニル)ハイドロゲンホスファイト、ビス(p-ヘキシルフェニル)ハイドロゲンホスファイト等が挙げられる。

【0033】

亜リン酸モノエステルの好ましい具体例としては、例えばフェニルジハイドロゲンホスファイト、ノニルフェニルジハイドロゲンホスファイト、2,4-ジ-t-ブチルフェニルジハイドロゲンホスファイト等が挙げられる。

フェノール系安定剤としては、例えば2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-t-ブチル-p-アニソール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-p-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチル-p-フェノール)、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-p-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、ステアリル-(-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングルコールービス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

【0034】

イオウ系安定剤としては、例えばベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、及びこれら酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステルが挙げられる。また、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペントエリスリトール(-ラウリルチオプロピオネート)等が挙げられる。

【0035】

エポキシ安定剤としては、例えばエポシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等の油脂類、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジル化合物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビスエポキシシクロヘキシリジペート、オクタデシル-2,2'-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2,2'-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ

10

20

30

40

50

レート、ジエチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキサンカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキサンカルボキシレート、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン等のエポキシシクロヘキサン化合物、ビスエポキシジシクロペニタジエニルエーテル、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエイレネポキシド、エポキシ化ポリブタジエン、4,5-エポキシ無水テトラヒドロタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロタル酸等が挙げられる。

【0036】

酸性化合物としては、ホウ酸等の無機酸類、アジピン酸、クエン酸、酢酸等の有機酸類、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル等のスルホン酸エステル類等が挙げられる。

これらの耐熱安定剤は、単独で用いてもよいし組み合わせて用いてもよい。添加量は特に限定されないが、一般にポリカーボネート100重量部に対して0.0005~0.015重量部の範囲で用いられ、0.0005~0.009重量部の範囲が好ましい。

【0037】

本発明で使用される離型剤としては、高級脂肪酸類とアルコール類とエステル化合物が使用され、例えばステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールステアリン酸エステル等が好ましく使用できる。添加量は特に限定されないが、一般にポリカーボネート100重量部に対して0.005~0.1重量部の範囲で用いられ、0.01~0.05重量部の範囲が好ましい。

本発明の樹脂組成物は、上記に示した耐熱安定剤、離型剤及びポリカーボネートを溶融混練することで製造できる。溶融混練する方法は特に限定されないが、単軸押出機や二軸押出機が好ましく使用される。特に、ポリカーボネートを溶融法で製造した場合には、該ポリカーボネートが溶融状態にある内に上記添加剤を添加することが好ましい。また、耐熱安定剤や離型剤以外の添加剤、例えば帯電防止剤、触媒不活性化剤、染料、顔料等を添加してもよい。

【0038】

本発明の光情報基板用ポリカーボネート樹脂組成物は、ディスク厚さが1.2mm以下のCD、CD-R、CD-RW、MD、MO、DVD、DVD-RAM等の光学情報基板に好適に使用できる。特に、本発明の組成物は流動性に優れているので、ディスク厚さが0.6mmのDVD用基板材料として有用であり、0.6mm以下、好ましくは0.1~0.6mmの次世代型基板材料として有用に使用できる。また、光情報基板に成形する方法は特に限定されず、一般に使用されている光ディスク用射出成形機が使用できる。

【0039】

【発明の実施の形態】

以下実施例にて、本発明を更に詳細に説明する。

なお、本発明は実施例により限定されるものではない。各項目の評価は、以下の方法で測定した。

1 光情報基板の成形性評価：

日本製鋼所製光ディスク用射出成形機(J35ELII-DK)を用いて、成形温度350、金型温度120、成形サイクル8.6秒で厚さ0.6mmのDVDディスク基板の成形を行った。転写性の評価は、Dr. Schenk社製PROmeteusを用いて、ディスク中心から50mm位置の測定値を用いて金型のグループ深さ基準で計算した。

2 基板強度：

上記で成形したDVDディスク基板を用いて、支点間距離40mm、速度2mm/秒で曲げ試験を行い、最大曲げ強さを測定した。

3 金型汚染(MD)：

日本製鋼所製光ディスク用射出成形機(J35ELII-DK)を用いて、成形温度350、金型温度120、成形サイクル8秒で厚さ0.6mmのDVDディスク基板の連続成形を

10

20

30

40

50

行った。成形前に金型及びスタンパーを清掃した後スタンパー重量を計測し、2万ショット成形後に測定したスタンパー重量との差をMD量として評価した。

【0040】

4 成形機内滞留安定性：

日本製鋼所製光ディスク用射出成形機（J35ELII-DK）を用いて、成形温度350℃、金型温度120℃、成形サイクル8.6秒で厚さ0.6mmのDVDディスク基板を連続成形した後、一旦成形を中断して成形機内に10分間滞留させた。その後、成形を再開し、最初の1枚目のディスク基板ポリカーボネート相対粘度（A）と中断前の最後のディスク基板のポリカーボネート相対粘度（B）を測定した。相対粘度低下率（%）は、[（B-A）/B] × 100で求めた。

10

5 メルトインデックス（MI）

JIS K 7210に基づき、280℃、2.16kg荷重で測定した。

【0041】

【実施例1】

ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.07）及び水酸化ナトリウム触媒（ビスフェノールAに対して80重量ppb）とから、攪拌槽型重合器2基とワイヤー付多孔板型重合器2基を用いて溶融エステル交換法でポリカーボネートを製造した。各重合器の条件は、第1攪拌槽型重合器が温度222℃圧力9300Pa、第2攪拌槽型重合器が温度260℃圧力2600Pa、第1ワイヤー付多孔板型重合器が温度263℃圧力800Pa、第2ワイヤー付多孔板型重合器が温度263℃圧力150Paであった。

20

【0042】

得られたポリカーボネートに、トリス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）ホスファイト100重量ppm、ペンタエリスリトールステアリン酸エステル400重量ppmを、二軸押出機（池貝鉄工社製PCM30）を用いて溶融混練してポリカーボネート組成物を得た。該組成物のMIは81g/10min、相対粘度は1.1824、分子量1000以下の化合物量は1.1重量%であった。

得られた組成物の評価結果を表1に示す。転写性、基板強度、MD量、滞留安定性の全てに良好な結果が得られた。

【0043】

30

【参考例1】

ビスフェノールAとホスゲン及び1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（対ビスフェノールA0.5モル%）、p-t-ブチルフェノール（対ビスフェノールA6.2モル%）とからホスゲン法でポリカーボネートを製造した。該ポリカーボネートに、実施例1と同様にして添加剤を溶融混練してポリカーボネート組成物を得た。該組成物のMIは95g/10min、相対粘度は1.1767、分子量1000以下の化合物量は2.1重量%であった。得られた組成物の評価結果を表1に示す。MD量がやや多いが、実用的には問題の無いレベルであり、良好な転写性、基板強度、滞留安定性を有していることから、良好な光学情報基板ポリカーボネート樹脂組成物であった。

【0044】

40

【実施例2】

ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.03）及び水酸化ナトリウム触媒（ビスフェノールAに対して150ppb）とから、攪拌槽型重合器2基とワイヤー付多孔板型反応器2基を用いて溶融エステル交換法でポリカーボネートを製造した。各重合器の条件は、第1攪拌槽型重合器が温度230℃圧力9000Pa、第2攪拌槽型重合器が温度262℃圧力2500Pa、第1ワイヤー付多孔板型重合器が温度262℃圧力800Pa、第2ワイヤー付多孔板型重合器が温度261℃圧力170Paであった。

【0045】

得られたポリカーボネートをアセトンで4時間ソックスレー抽出してオリゴマーの除去を

50

行った。該ポリカーボネートに、トリス(4-ノニルフェニル)ホスファイト150重量ppm、ステアリン酸モノグリセリド500重量ppmを、二軸押出機(池貝鉄工社製PCM30)を用いて溶融混練してポリカーボネート組成物を得た。該組成物のMIは93g/10min、相対粘度は1.1742、分子量1000以下の化合物量は0.2重量%であった。

得られた組成物の評価結果を表1に示す。良好な基板強度を有しているが、転写性、滞留安定性、MD量がやや低いレベルにある。しかし光学情報基板ポリカーボネート樹脂組成物として好適に使用できるものであった。

【0046】

【比較例1】

ビスフェノールAとホスゲン及びp-t-ブチルフェノール(対ビスフェノールA6.2モル%)とからホスゲン法でポリカーボネートを製造した。該ポリカーボネートに、実施例1と同様にして添加剤を溶融混練してポリカーボネート組成物を得た。該組成物のMIは85g/10min、相対粘度は1.1878、分子量1000以下の化合物量は1.9重量%であった。

得られた組成物の評価結果を表1に示す。転写性が73%と低く、光学情報基板としては使用できない。その為、95%以上の転写性になる成形温度を求めたところ、380が必要であった。しかしながら、該温度では、成形サイクルが11秒に増大すると共に、MD量の増大と滞留安定性の低下が顕著になるという問題が発生した。

【0047】

【比較例2】

ジフェニルカーボネートのビスフェノールAに対するモル比を1.05、水酸化カリウム触媒(ビスフェノールAに対して50重量ppb)、第2攪拌槽型重合器が温度を250、第2ワイヤー付多孔板型重合器の圧力を120Paにする以外は、実施例1と同様にして、MIが60g/10min、相対粘度が1.1923、分子量1000以下の化合物量が0.8重量%のポリカーボネート樹脂組成物を得た。得られた組成物の評価結果を表1に示す。組成物の流動性が悪いために、成形機の射出圧力限界を超えたため成形ができなかった。

【0048】

【比較例3】

最終重合器の反応温度を273、圧力を200Paにする以外は、実施例1と同様に実施して、MIが120g/10min、相対粘度が1.1670、分子量1000以下の化合物量が1.3重量%のポリカーボネート樹脂組成物を得た。得られた組成物の評価結果を表1に示す。転写性、MD量、滞留安定性には優れていたが、基板強度が弱く使用不能であった。

【0049】

【比較例4】

最終重合器の反応温度を286にする以外は、実施例1と同様に実施して、MIが70g/10min、相対粘度が1.1772、分子量1000以下の化合物量が1.1重量%のポリカーボネート樹脂組成物を得た。得られた組成物の評価結果を表1に示す。転写性、MD量、滞留安定性には優れていたが、基板強度が弱く使用不能であった。

【0050】

【表1】

10

20

30

40

例	MI (g/10min)	ηr	分子量100 0以下の化 合物量(wt%)	ディスク成形評価			
				転写性 (%)	基板強度 (kg)	MD量 (mg)	滞留安定性 (%)
実施例1	81	1.1824	1.1	98	7.6	3	0.1
参考例1	95	1.1787	2.1	99	7.1	14	0.2
実施例2	93	1.1742	0.2	93	7.2	8	0.6
比較例1	85	1.1878	1.9	73	7.0	22	0.8
比較例2	60	1.1923	0.8	成形不能	—	—	—
比較例3	120	1.1670	1.3	100	2.0	2	0.2
比較例4	70	1.1772	1.1	98	2.5	4	0.4

【0051】

【発明の効果】

本発明の光学情報基板用ポリカーボネート樹脂組成物は、低温での転写性、基板強度、金型汚染、滞留安定性の全てに良好な成形性及びディスク特性を示している。その為、光学情報基板として好適に使用でき、特にDVDのような記録密度の高く薄肉の情報基板用材料として好適に使用できる。

フロントページの続き

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開2000-080261(JP,A)

特開平03-215523(JP,A)

特開平08-183843(JP,A)

国際公開第99/036458(WO,A1)

国際公開第97/022649(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K

C08G 64/00-42