



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I689528 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：104135539

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : **C08G64/16 (2006.01)**
G02F1/13363(2006.01)**C08J5/18 (2006.01)**(30)優先權：2014/10/28 日本
2015/01/05 日本

2014-219462

2015-000163

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)
日本

(72)發明人：並木慎悟 NAMIKI, SHINGO (JP)；平見優一 HIRAMI, YUUICHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 201202297A1

TW 201414767A

CN 1175600A

US 6060577

US 2006/0046065A1

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 115 頁

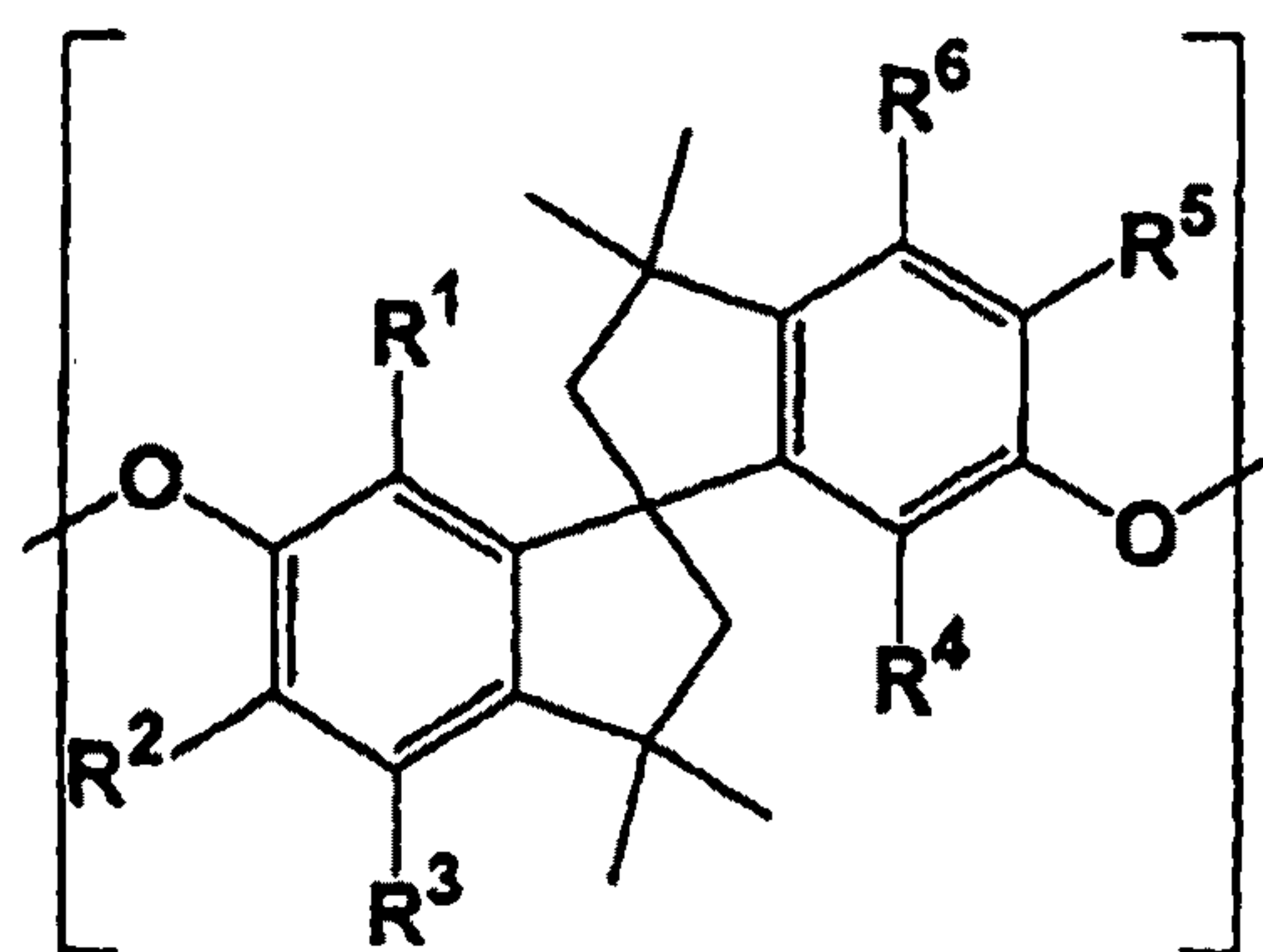
(54)名稱

聚碳酸酯樹脂、成形品及光學薄膜

(57)摘要

本發明課題在於提供：耐熱性、光學特性、熔融加工性等各種特性均優異的聚碳酸酯樹脂，及由其所構成的光學薄膜。本發明的聚碳酸酯樹脂係至少含有下式(1)所示構造單元，與下式(2)所示構造單元。

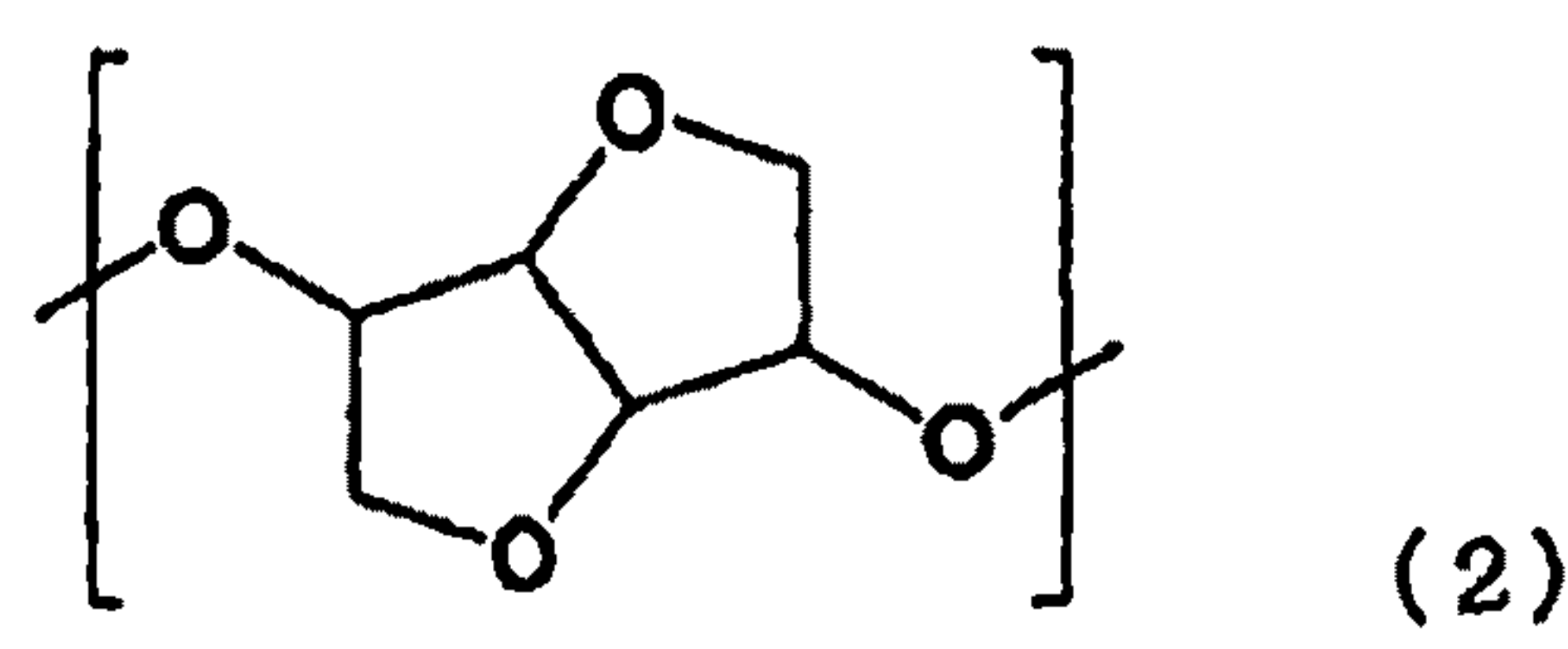
[化 1]



(1)

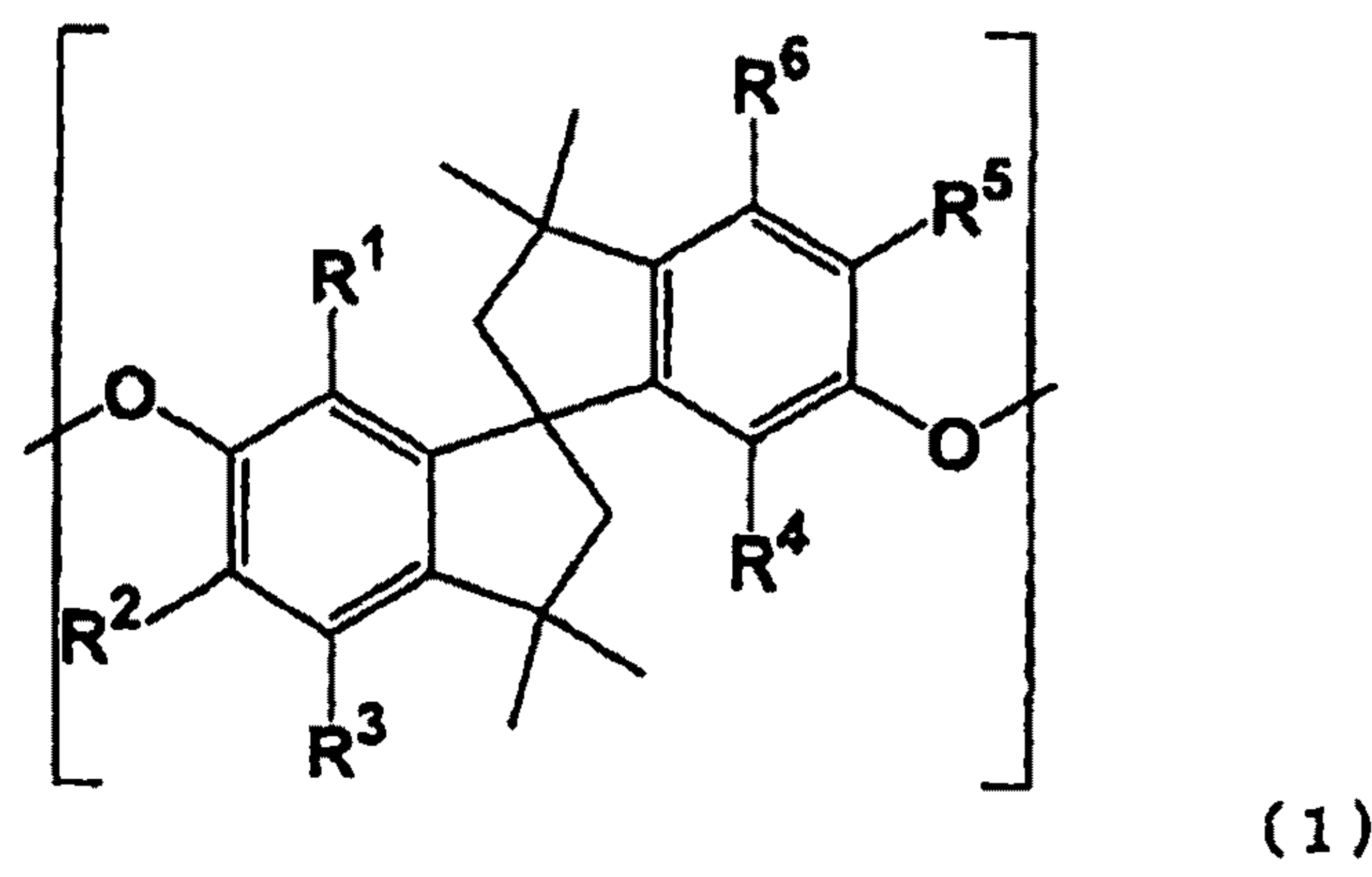
(式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子)。

[化 2]

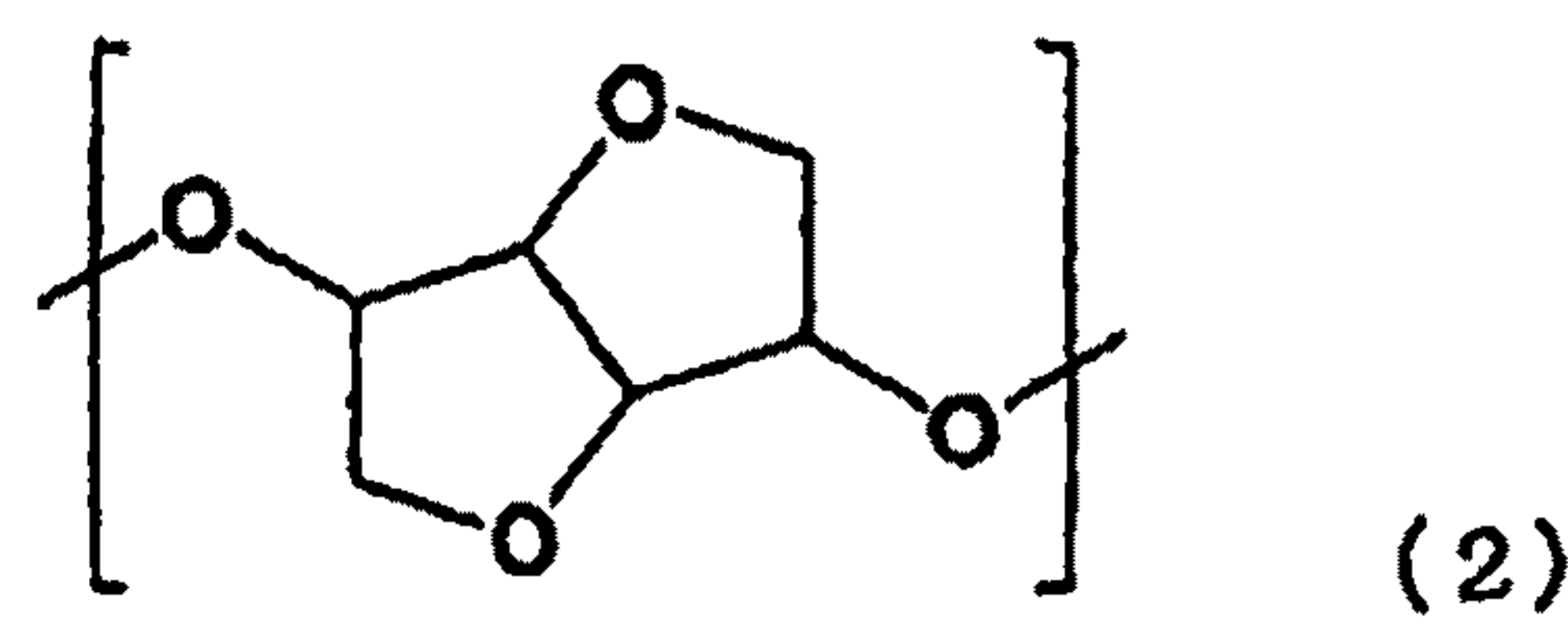


特徵化學式：

[化 1]



[化 2]



I689528

發明摘要

※ 申請案號：104135539

※ 申請日：104/10/28

※ I P C 分類：

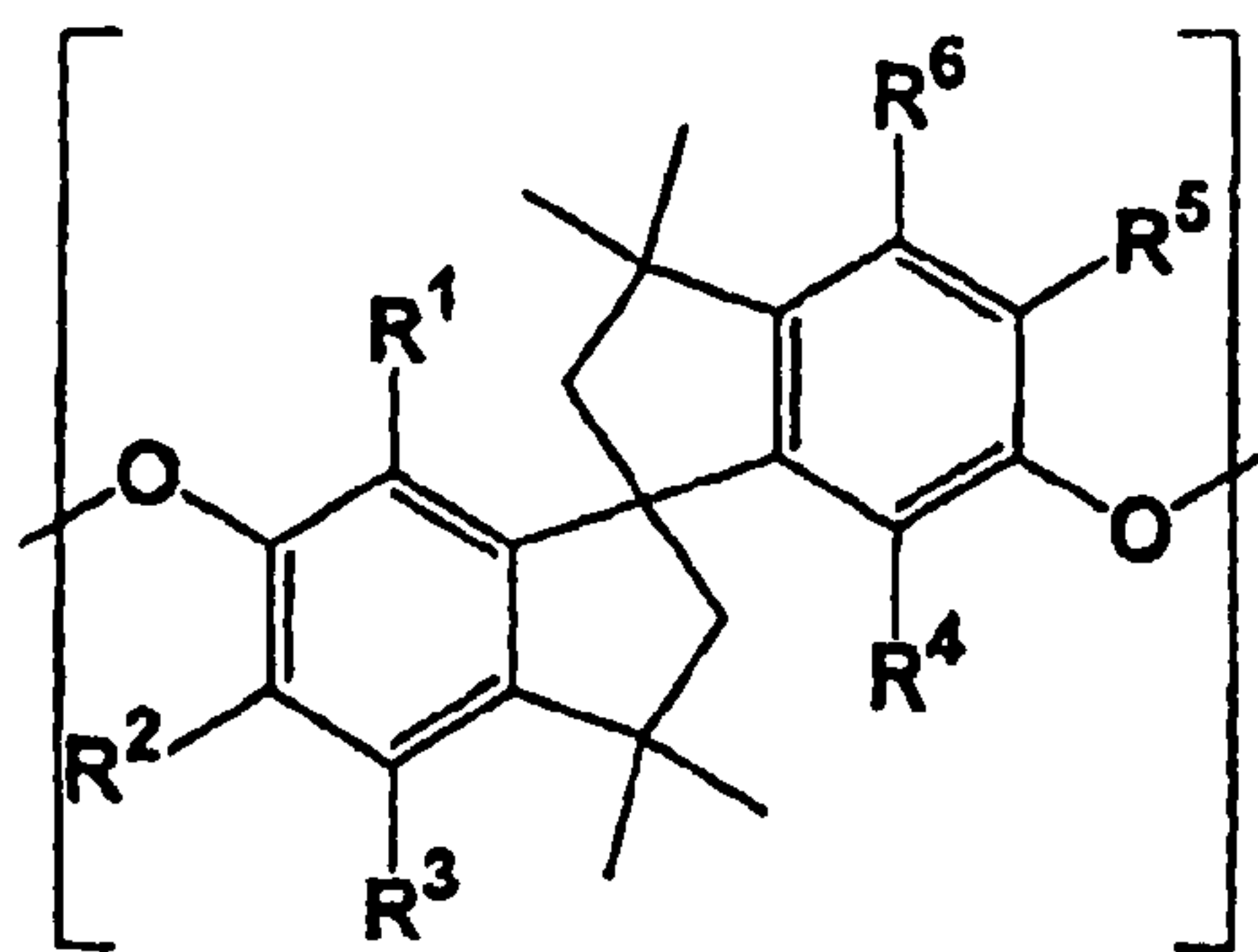
【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯樹脂、成形品及光學薄膜

【中文】

本發明課題在於提供：耐熱性、光學特性、熔融加工性等各種特性均優異的聚碳酸酯樹脂，及由其所構成的光學薄膜。本發明的聚碳酸酯樹脂係至少含有下式(1)所示構造單元，與下式(2)所示構造單元。

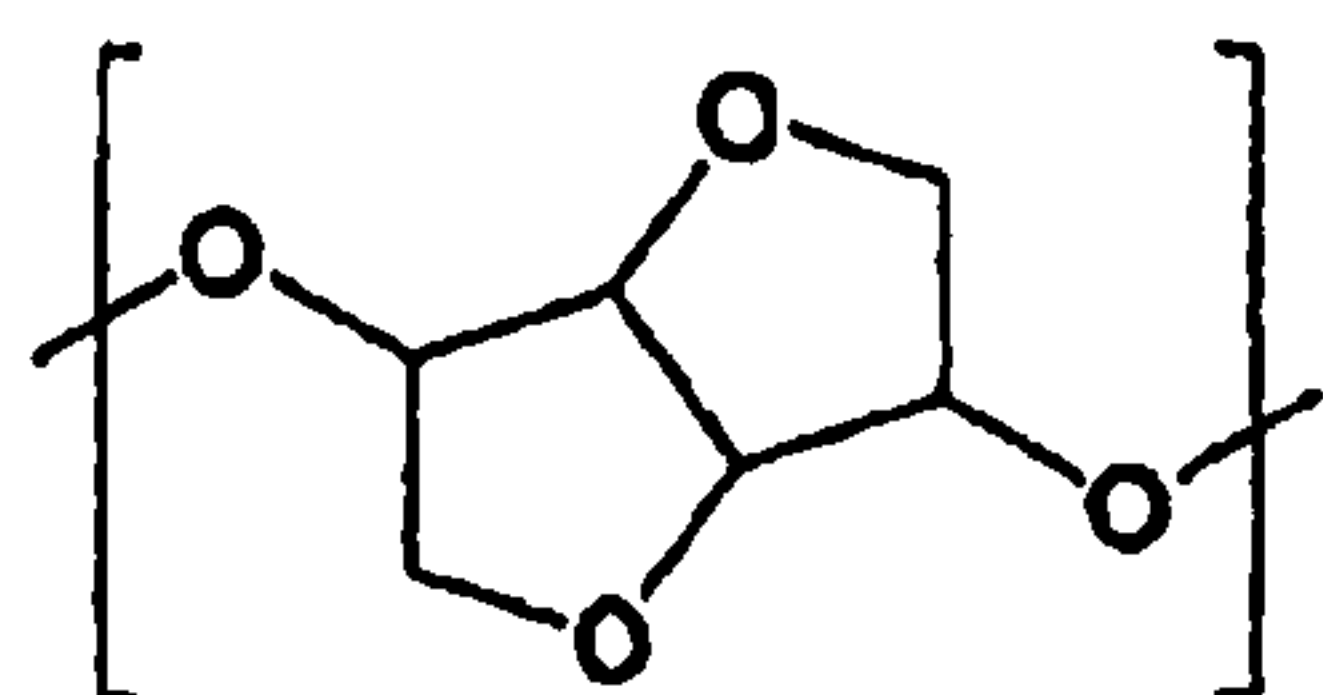
[化 1]



(1)

(式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子)。

[化 2]



(2)

【英文】

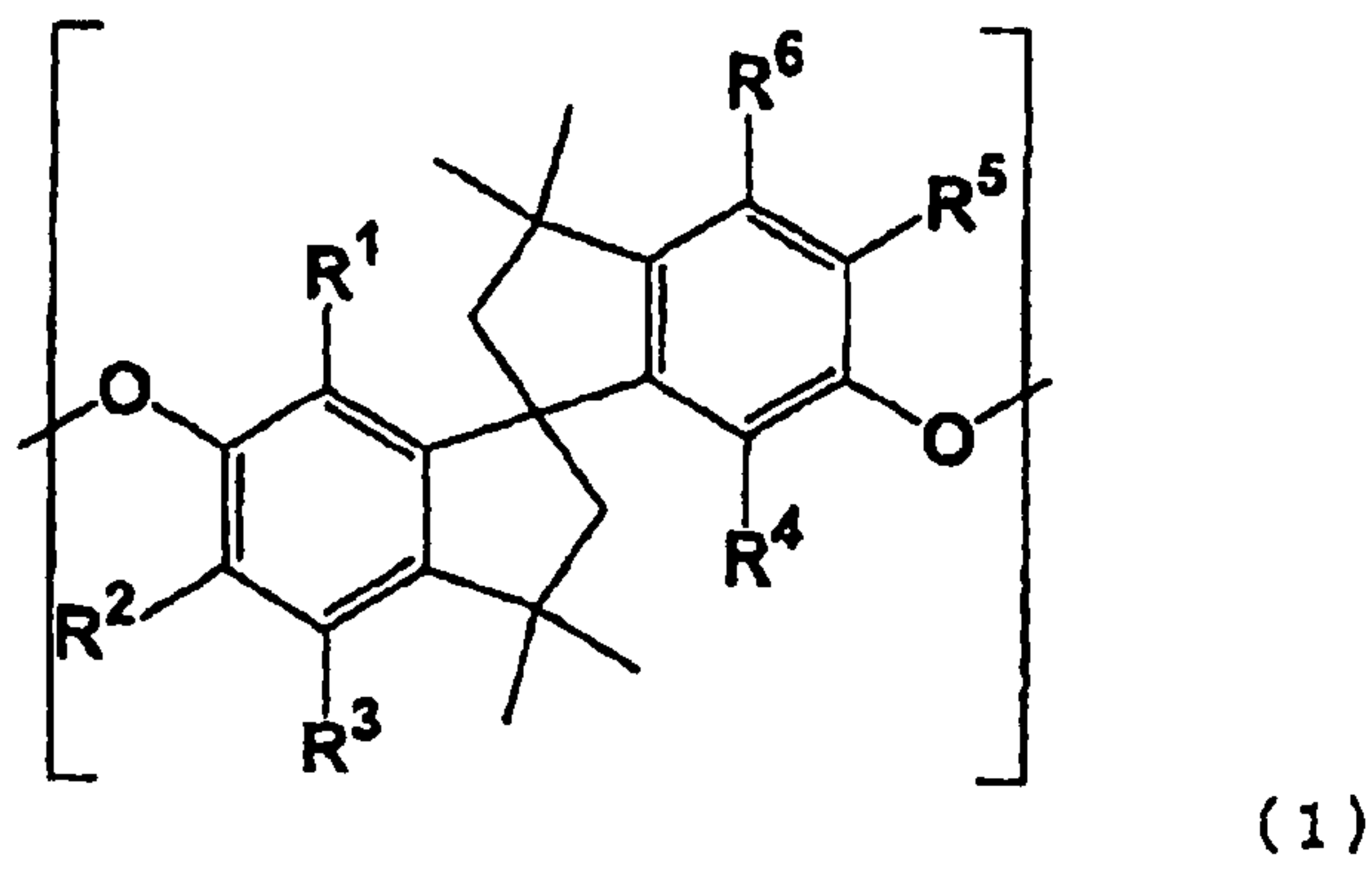
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

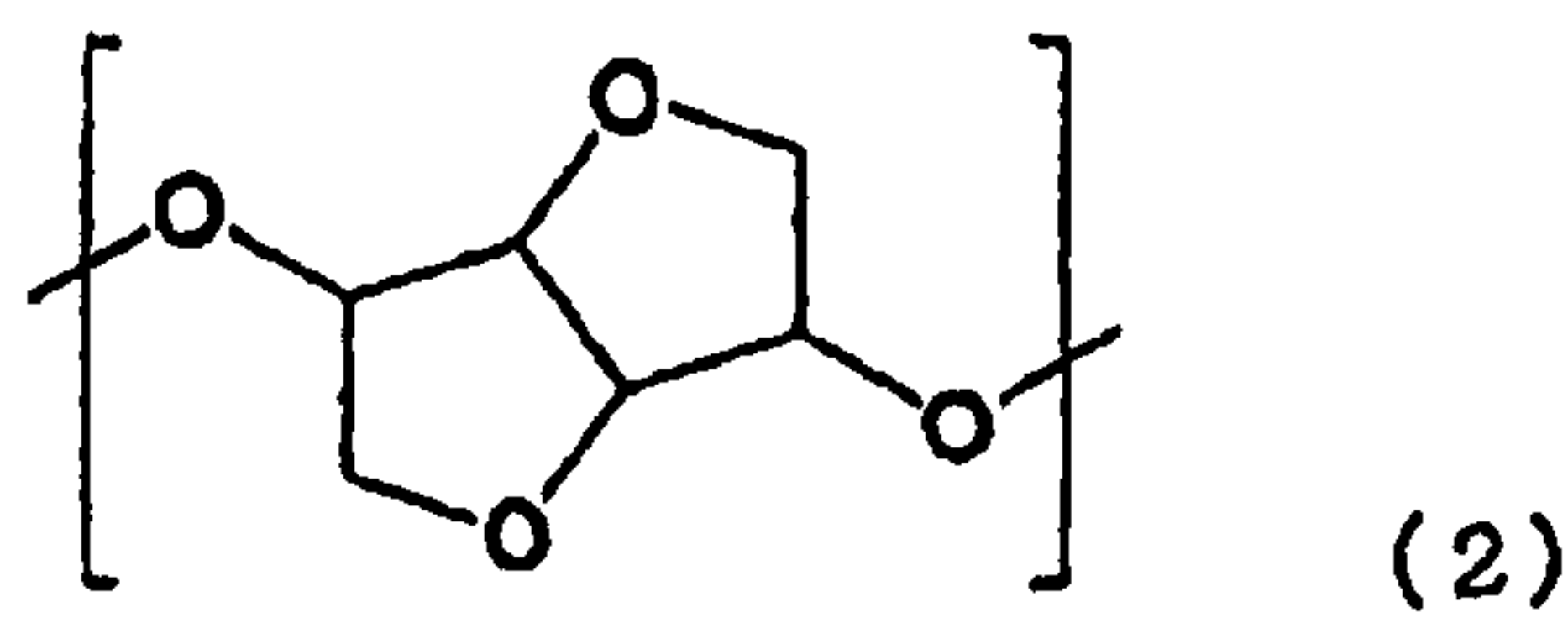
【本代表圖之符號簡單說明】：
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化 1]



[化 2]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯樹脂、成形品及光學薄膜

【技術領域】

【0001】 本發明第一態樣及第二態樣係關於耐熱性、耐濕熱性、光學特性、耐候性等各種特性均優異的聚碳酸酯樹脂，以及使用其獲得的成形品。

本發明第三態樣係關於光學特性、耐熱性、熔融加工性均優異的聚碳酸酯樹脂，及其光學薄膜。

【先前技術】

【0002】 聚碳酸酯樹脂一般係以雙酚類為單體成分，善用透明性、耐熱性、機械強度等優點，在例如電氣・電子零件、汽車用零件、光學記錄媒體、透鏡等光學領域等被稱為所謂工程塑膠而被廣泛使用。

【0003】 習知聚碳酸酯樹脂主要係將雙酚 A 作為單體，但近年有開發出以異山梨醇(以下簡稱「ISB」)為單體成分的聚碳酸酯樹脂。使用 ISB 的聚碳酸酯樹脂係耐熱性、光學特性等諸項特性均優異，就利用於例如相位差薄膜等光學用途、玻璃代替用途等有進行研究(例如參照專利文獻 1、2)。又，ISB 係由生質資源獲得的二羥基化合物，屬於即便施行焚化處理仍不會促進二氧化碳排放量增加的碳中和材料，頗獲青睞。

【0004】 但是，ISB 係屬於高吸水性成分，以 ISB 為單體成分的聚碳酸酯樹脂，在高溫高濕度條件下，成形品會出現變形等問

題。所以，有藉由將能賦予耐熱性、低吸水性的單體進行共聚合等方法，來就改良耐濕熱性進行研究(例如參照專利文獻 3)。

【0005】再者，已知具有由 6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯駢環丙烷(以下簡稱「SBI」)所衍生構造單元的聚碳酸酯樹脂，呈現高耐熱、低雙折射的特性，有就善用此項特性應用於相位差薄膜、透鏡等光學用途進行研究(例如參照專利文獻 4、5、6)。

【0006】再者，近年在例如智慧手機、汽車用導航系統的前面板等成形品，以及光學透鏡、光學薄膜、光學記錄媒體等光學用途上所使用的透明樹脂需求正擴大中。其中特別係例如液晶顯示器、有機 EL 顯示器等薄型平面顯示器(FPD)的明顯普及，在提升對比、著色改善、視角擴大、抗外光反射等顯示品質提升之目的下，各種光學薄膜已有開發並有所利用。

【0007】例如有機 EL 顯示器為防止外光反射便有使用 1/4 波長板。因為 1/4 波長板所使用的相位差薄膜為能抑制著色、並可以乾淨的純黑顯示，因而要求在可見區域的各波長中均能獲得理想相位差特性的寬帶域波長色散特性。針對此項要求，例如有揭示一種相位差薄膜，係由含側鏈具萸環之雙酚構造的聚碳酸酯共聚合體構成，呈現越靠短波長則相位差越小的反波長色散性(例如參照專利文獻 7、8)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻 1：日本專利特開 2008-274203 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2012-214666 號公報

專利文獻 3：國際公開第 2013/100163 號

專利文獻 4：日本專利特開 2006-131789 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2006-71782 號公報

專利文獻 6：日本專利特開平 11-71316 號公報

專利文獻 7：國際公開第 2000/026705 號

專利文獻 8：國際公開第 2008/156186 號

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0009】作為使用 ISB 的聚碳酸酯樹脂之耐濕熱性改良手段，係有將高耐熱性雙酚類單體施行共聚合的方法，但含有芳香族構造的樹脂，會有在日光或 UV 光照射下樹脂容易著色的問題。因為由脂肪族構造構成的聚合物並不具紫外吸收性，因此雖耐候性良好，但若將雙酚類的單體施行共聚合，便會損及使用 ISB 的一大特點。

【0010】再者，諸如雙酚類等芳香族單體，一般係越靠短波長則相位差越大，呈現正波長色散性。目前廣泛使用為液晶顯示器之相位差薄膜的環烯烴聚合物(以下簡稱「COP」)樹脂，具有依照波長變化然相位差幾乎沒有變化的扁平波長色散特性，與 COP 相較之下，由呈正波長色散性的材料所構成相位差薄膜，就顯示器色相、反射率等顯示特性而言均較差。

聚碳酸酯樹脂如前述，係作為成形品、光學薄膜等所使用。又，依照每種用途所要求的特性亦有所不同。

例如，近年對智慧手機、汽車用導航系統的前面板等成形品所要求的特性，除透明性、低相位差等光學特性之外，同時亦要求表

面硬度、耐候性、耐濕熱性。

【0011】另一方面，含有 SBI 構造單元的聚碳酸酯樹脂截至目前雖有就與其他雙酚類的共聚合進行研究，但鮮少有與脂肪族單體之共聚合相關的發現。又，亦沒有朝向相位差之波長色散控制的研究。

【0012】再者，近年例如相位差薄膜等光學薄膜用途，隨在偏光板與顯示器製造步驟中的加熱製程，或高溫高濕度使用環境下等，會有為使光學物性及尺寸不會變化而要求提升材料的耐熱性。尋求開發出能兼顧透明性、相位差的波長色散性、光彈性模數等光學物性，與韌性等機械物性、熔融加工性等諸項特性及高耐熱性並存的材料。

【0013】再者，近年例如相位差薄膜等光學薄膜用途，隨偏光板或顯示器組裝步驟中的加熱製程，或高溫高濕度使用環境下等，會有為使薄膜的光學物性及尺寸不會變化而要求提升材料的耐熱性。且，除此之外尚要求更進一步提升光學特性與品質，以及降低成本，提升製膜、延伸、積層等各步驟中的生產性，因而為能不致損及其他特性，必需對材料設計下工夫。具體而言，尋求開發出藉由提升玻璃轉化溫度、降低吸水率，而提升耐熱性，並使相位差的波長色散性、光彈性模數等光學物性、薄膜韌性等機械物性、熔融加工性等物性平衡達最佳化的材料。

【0014】另一方面，含有 SBI 構造單元的聚碳酸酯樹脂，截至目前為止係就與其他雙酚類的共聚合進行研究，但例如雙酚類等芳香族單體，一般係越靠短波長則呈現越大相位差的正波長色散性，且光彈性模數亦提高。目前廣泛使用為液晶顯示器之相位差薄膜的

環烯烴聚合物(COP)，具有依照波長變化然相位差幾乎沒有變化的扁平波長色散特性，若與 COP 或具有反波長色散性的材料比較，則由具有正波長色散性的材料所構成之相位差薄膜，顯示器的色相、反射率等顯示特性較差。相關含有 SBI 構造單元的樹脂，尚未有在此種觀點下就相位差的波長色散性控制為目標進行研究。

【0015】本發明目的係解決上述各種問題，在於提供：耐熱性、耐濕熱性、光學特性及耐候性等各種特性均優異的聚碳酸酯樹脂，以及使用其獲得之成形品。

再者，解決上述各種問題的同時，提供光學特性、耐熱性及熔融加工性均優異的聚碳酸酯樹脂，及其光學薄膜。

(解決問題之技術手段)

【0016】為解決上述問題，本發明者等經深入鑽研的結果，發現含有特定量 SBI 構造單元，與特定共聚合成分的聚碳酸酯樹脂，其耐濕熱性、光學特性、耐候性等物性均優異，遂完成本發明。

再者，為解決上述問題本發明者等經深入鑽研的結果，發現在含有 SBI 構造單元的情況下，藉由控制與各種共聚合成分的比率，便可獲得耐熱性、光學特性、熔融加工性等物性均優異的聚碳酸酯樹脂，遂完成本發明。即，本發明主旨係如下。

【0017】

[1]一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元、與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；

在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

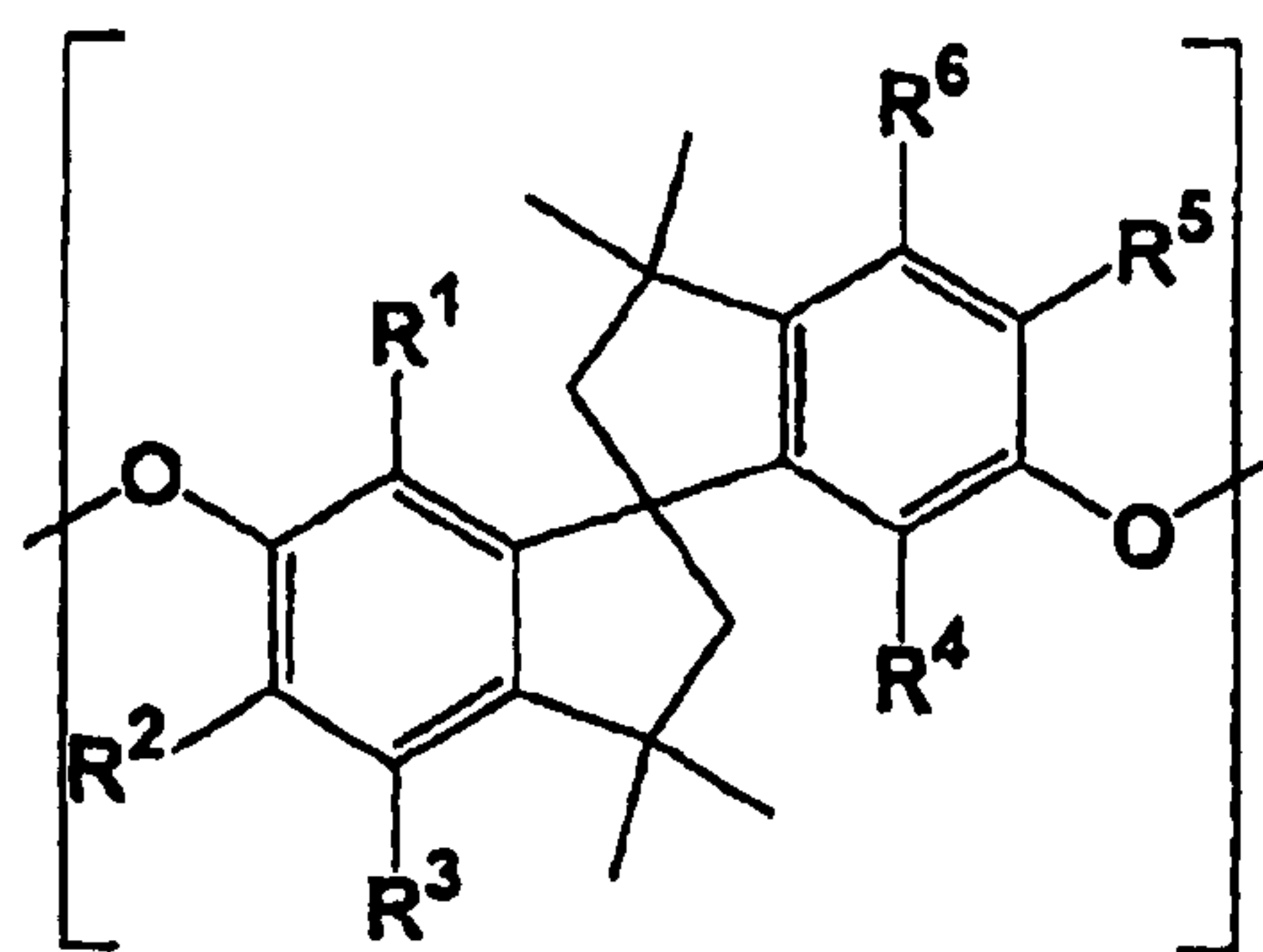
下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以

下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

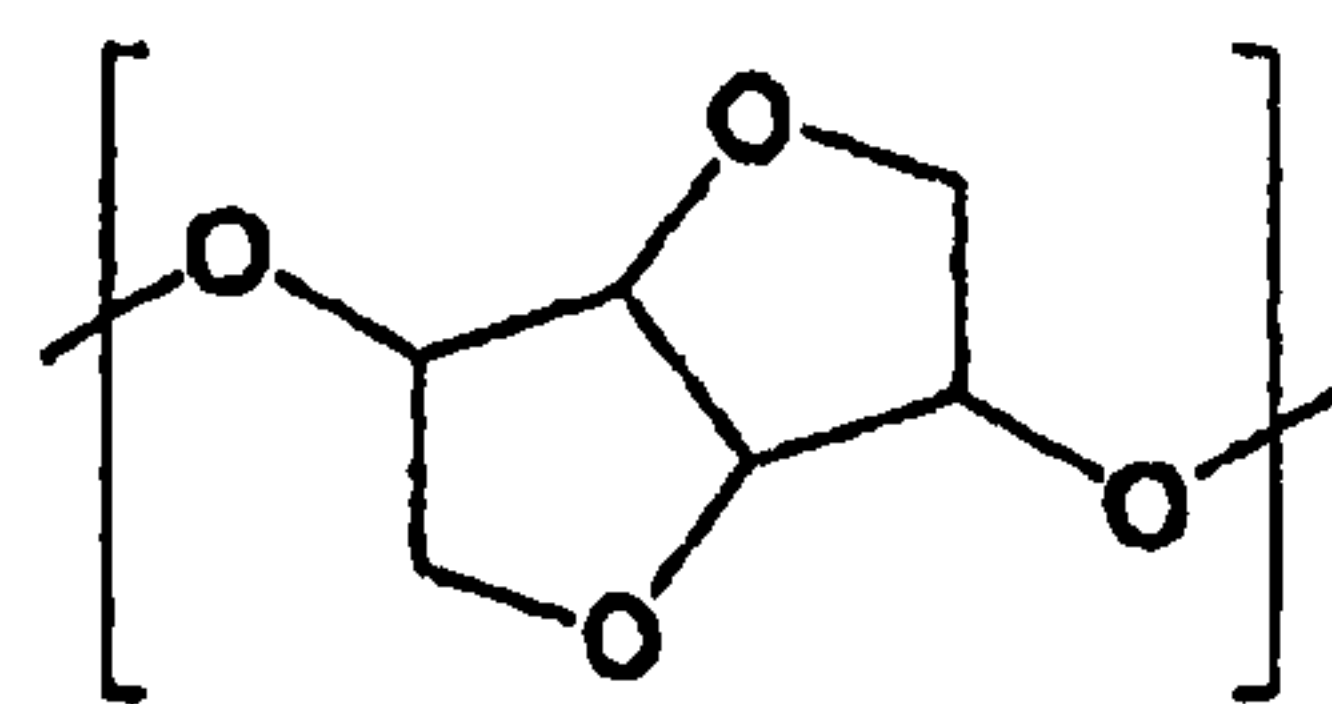
【0018】 [化 1]



(1)

【0019】 (式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子。)

【0020】 [化 2]



(2)

【0021】

[2]一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元、與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；

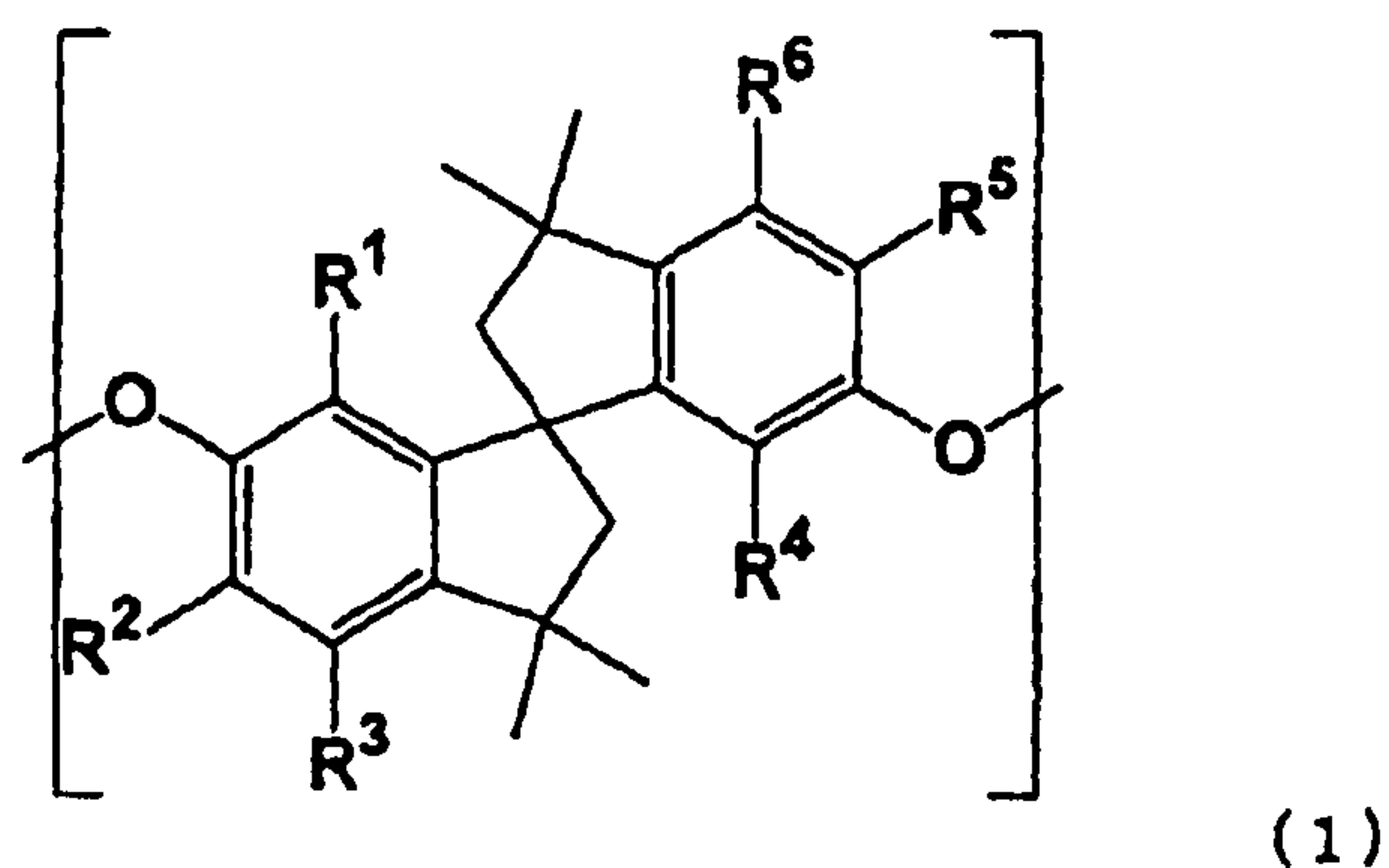
在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

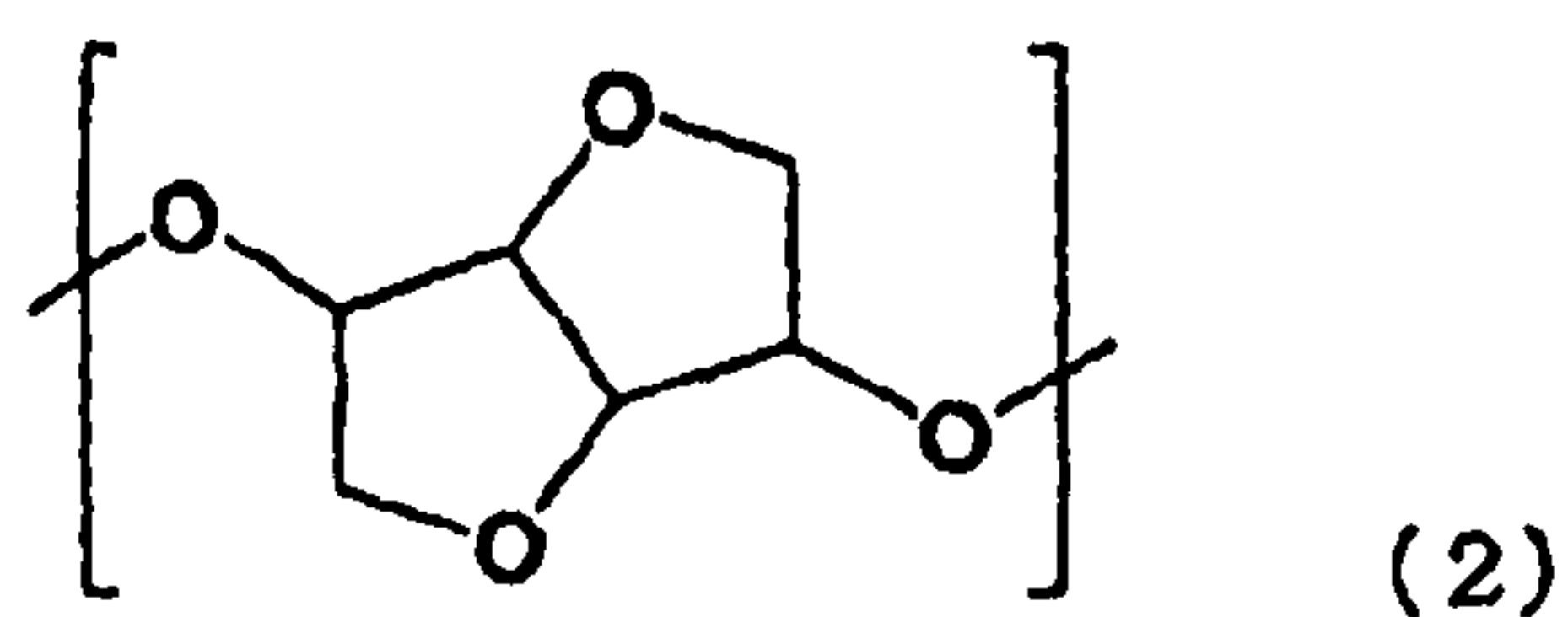
含有由具有特有負雙折射之化合物所衍生之構造單元 1 重量%以上且 70 重量%以下。

【0022】 [化 3]



【0023】 (式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子。)

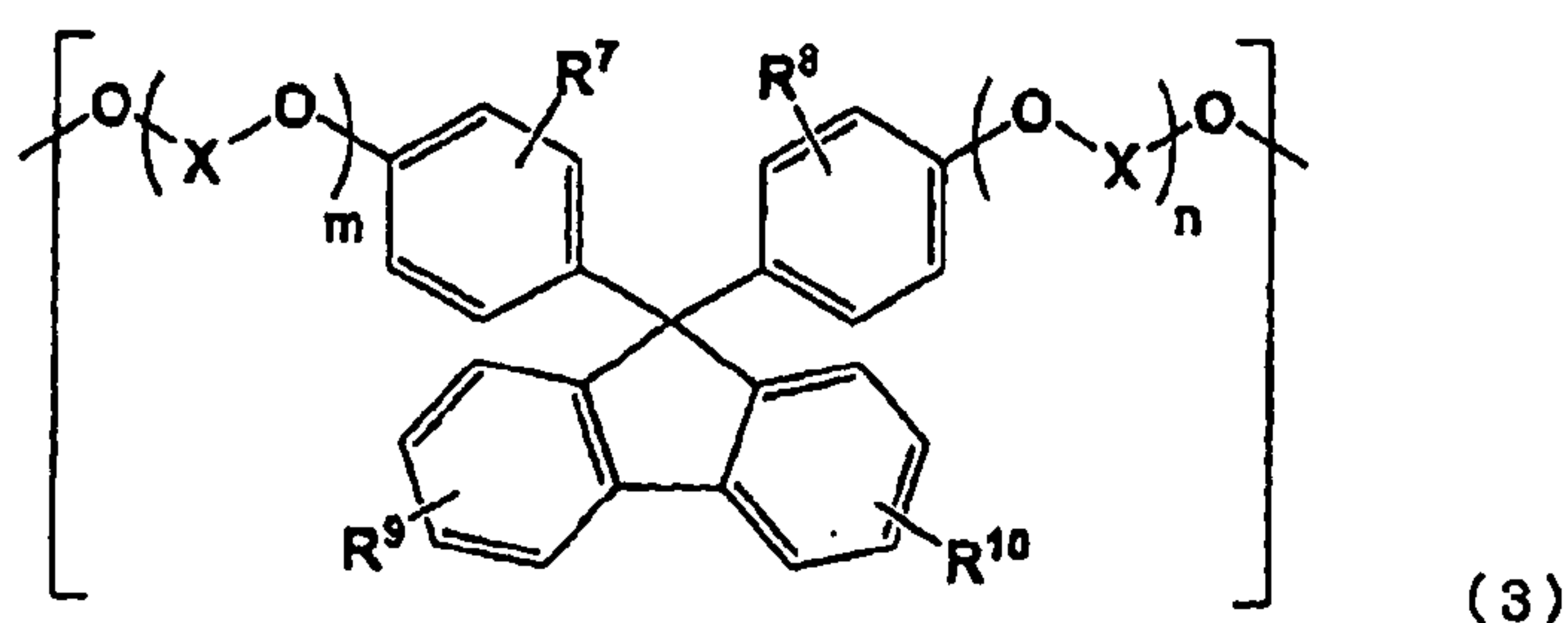
【0024】 [化 4]



【0025】

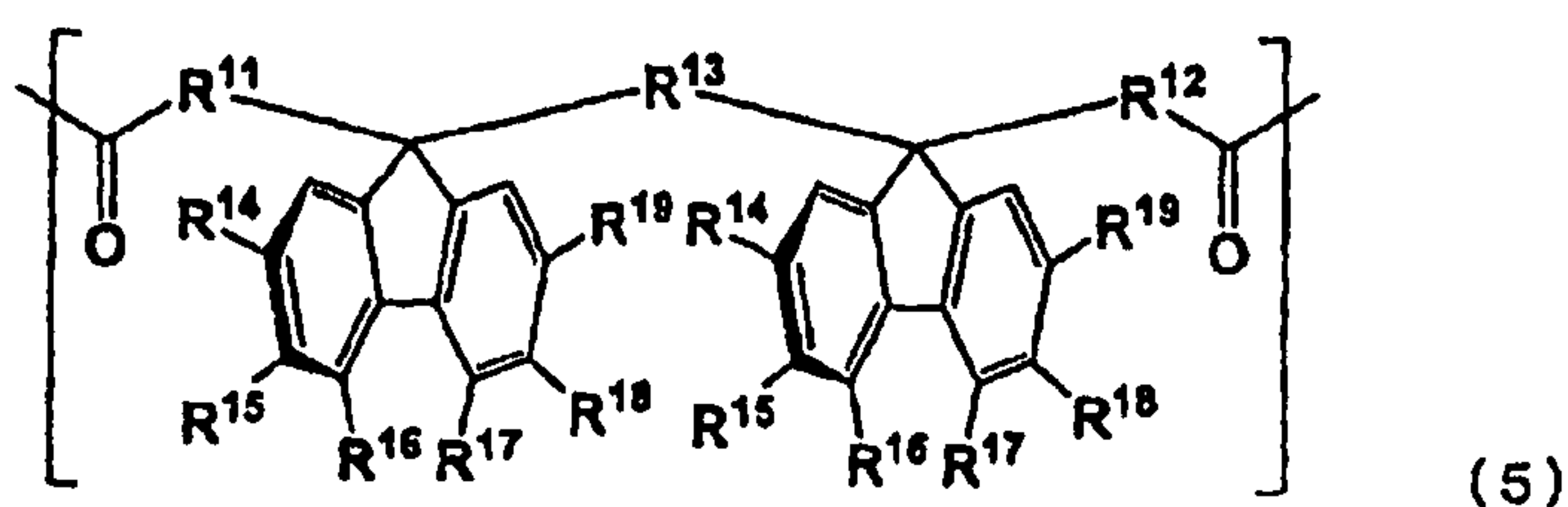
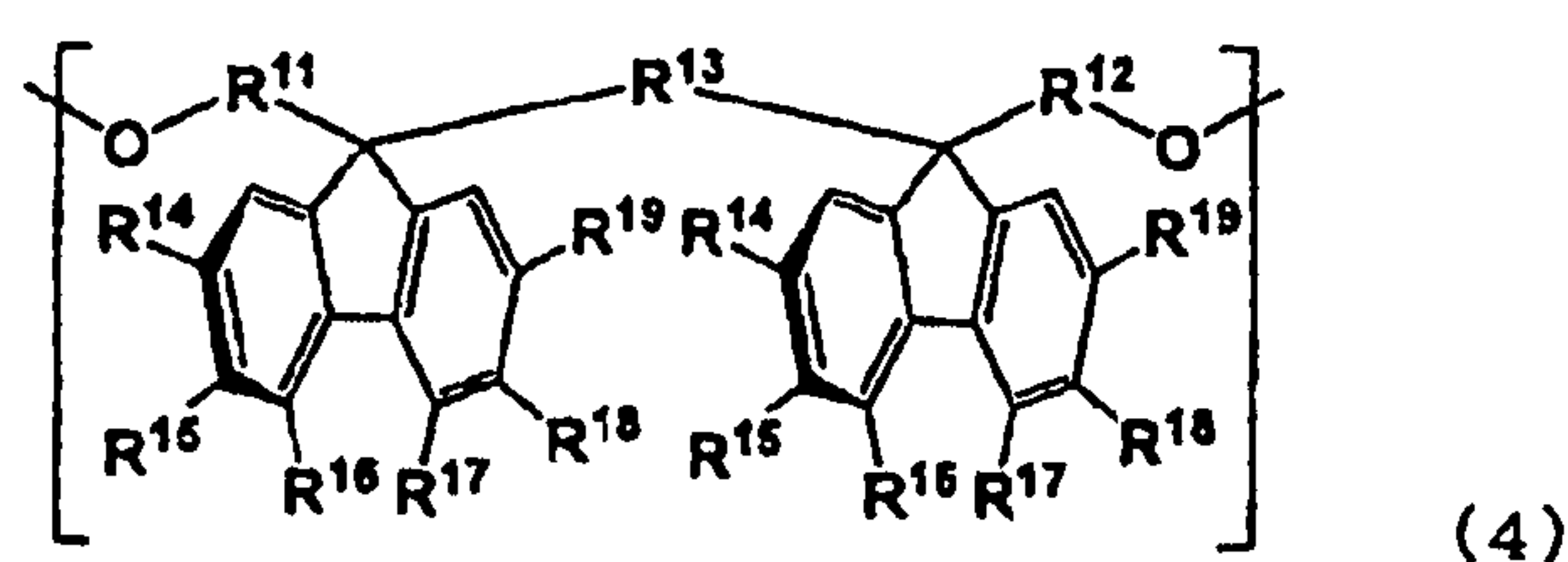
[3]如上述[2]所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元，係從下式(3)~(5)之中選擇至少 1 種構造單元。

【0026】 [化 5]



【0027】(式(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係表示各自獨立的氫原子、取代或無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基，或者為取代或無取代的碳數 6~20 之芳基；X 係表示取代或無取代的碳數 2~10 之伸烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環伸烷基，或者為取代或無取代的碳數 6~20 之伸芳基；各個 X 係可為相同亦可為不同。m 及 n 係各自獨立的 0~5 之整數。

【0028】[化 6]



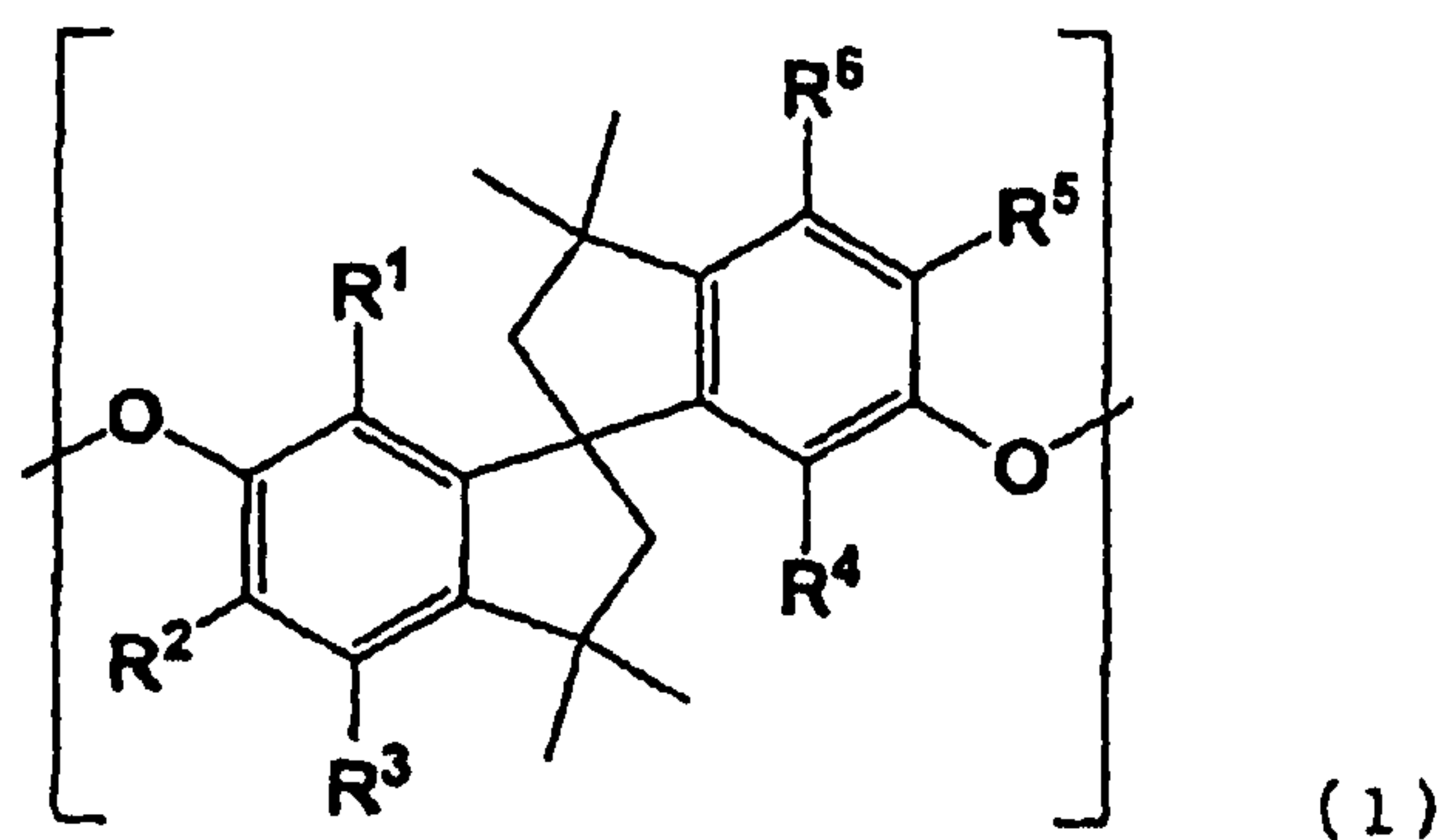
【0029】(式(4)與(5)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14} \sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取

代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基。其中， $R^{14}\sim R^{19}$ 係相互可為相同或不同，亦可由 $R^{14}\sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環。)

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，玻璃轉化溫度係 120°C 以上且 200°C 以下。

[5]一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；該樹脂的玻璃轉化溫度係 120°C 以上且 180°C 以下；波長 450nm 下的相位差(R_{450})與波長 550nm 下的相位差(R_{550})比之波長色散(R_{450}/R_{550})值係 0.50 以上且 1.03 以下。

【0030】 [化 7]

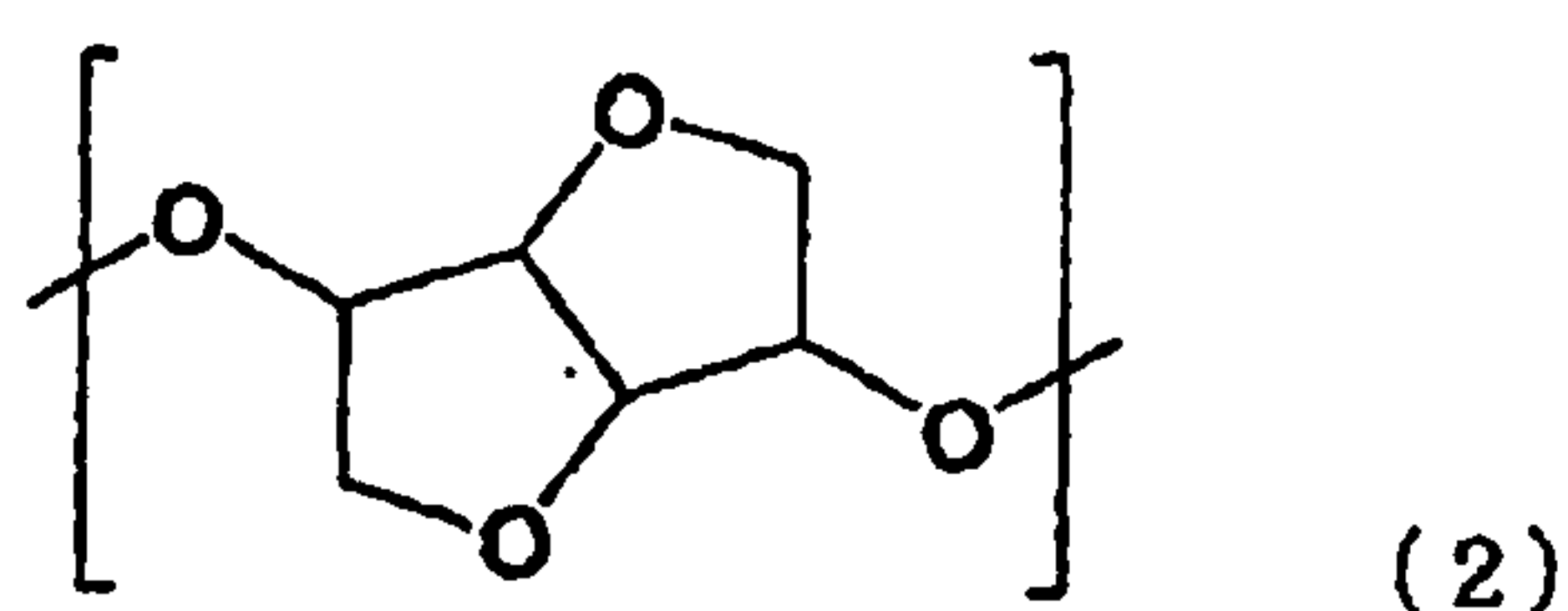


【0031】 (式(1)中， $R^1\sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 $1\sim 12$ 之烷基、芳基、碳數 $1\sim 12$ 之烷氧基或鹵原子。)

[6]如上述[5]所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，上式(1)所示構造單元係含有 1 重量%以上且 30 重量%以下。

[7]如上述[5]或[6]所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，下式(2)所示構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下。

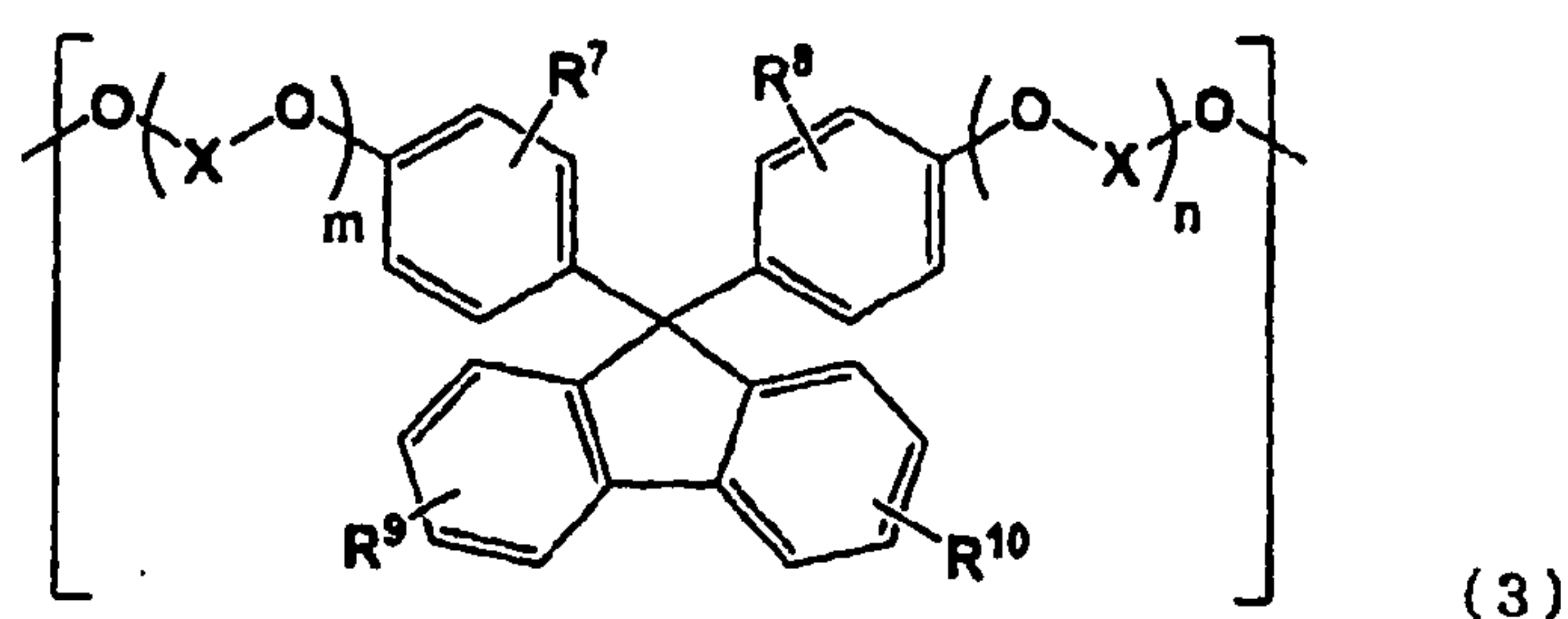
【0032】 [化 8]



【0033】

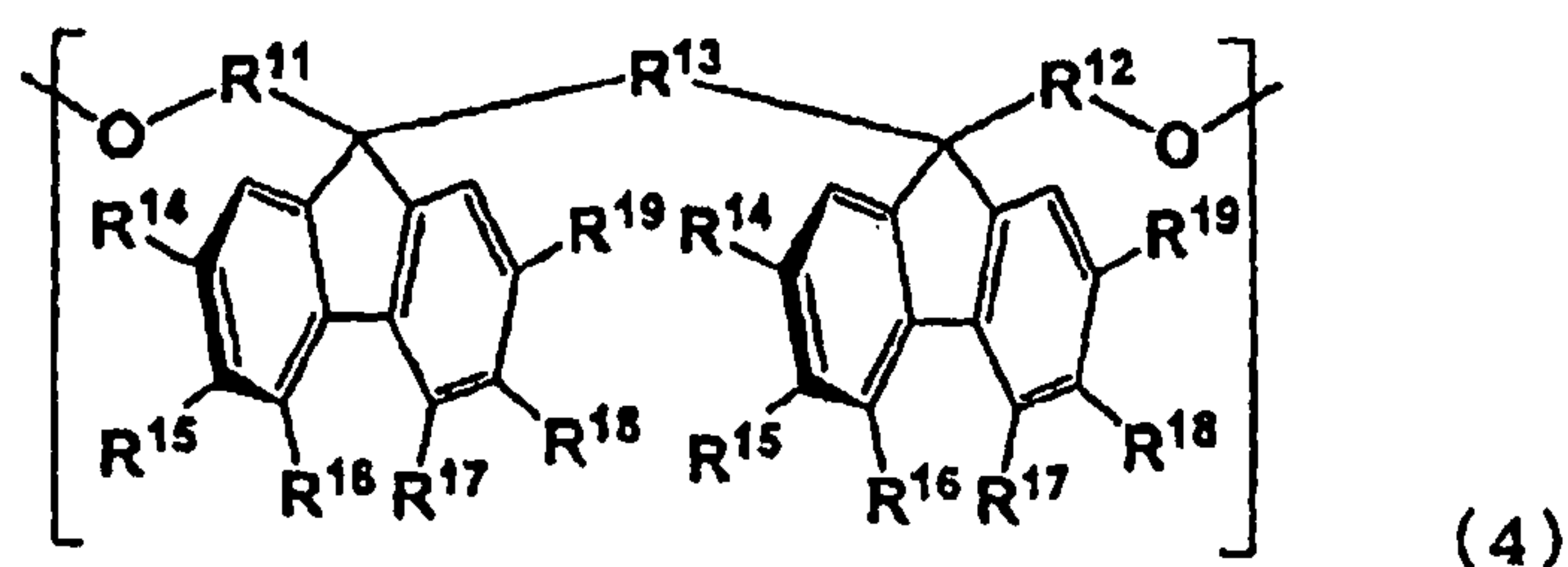
[8]如上述[5]至[7]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為100 重量%時，從下式(3)~(5)之中選擇至少 1 種構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下。

【0034】 [化 9]

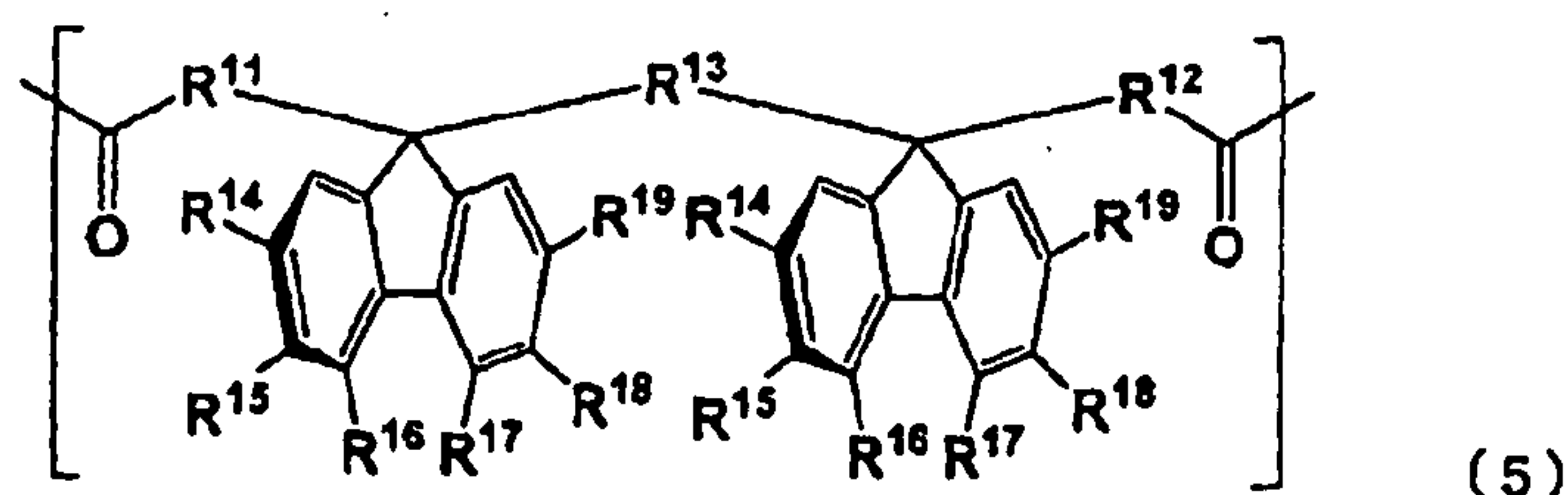


【0035】 (式(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係表示各自獨立的氫原子、取代或無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基、或取代或無取代的碳數 6~20 之芳基；X 係表示取代或無取代的碳數 2~10 之伸烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環伸烷基，或者為取代或無取代的碳數 6~20 之伸芳基；各個 X 係可為相同亦可為不同。m 及 n 係各自獨立的 0~5 之整數。)

【0036】 [化 10]



【0037】 [化 11]



【0038】(式(4)與(5)中， $R^{11}\sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14}\sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基。其中， $R^{14}\sim R^{19}$ 係相互可為相同或不同，亦可由 $R^{14}\sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環。)

[9]如上述[5]至[8]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

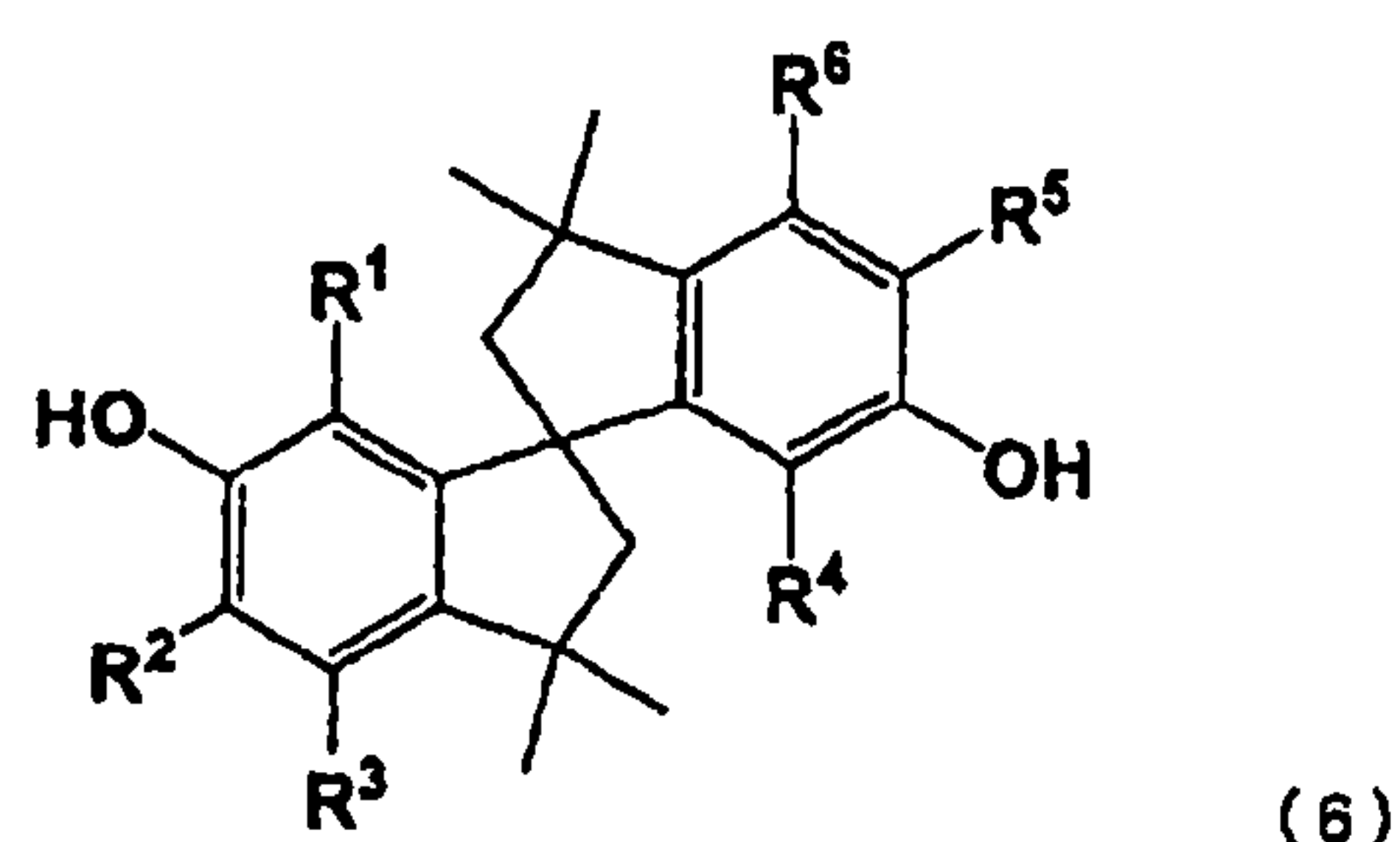
[10]如上述[1]至[9]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，除上式(1)、(3)、(4)、(5)所示構造單元以外的芳香族構造單元，係含有 5 重量%以下。

[11]如上述[1]至[10]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，測定溫度 240°C 、剪切速度 91.2sec^{-1} 下的熔融黏度係 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上

且 7000Pa · s 以下。

[12]如上述[1]至[11]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，其中，聚碳酸酯樹脂中，碳酸二酯含有量係 1 重量 ppm 以上且 300 重量 ppm 以下，且由碳酸二酯所衍生之單羟基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下，且下式(6)所示二羟基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下。

【0039】 [化 12]



【0040】 (式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子。)

[13]一種聚碳酸酯樹脂成形品，係由上述[1]至[12]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂構成。

[14]一種薄膜或薄片，係由上述[1]至[12]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂構成。

[15]一種透明薄膜之製造方法，係將上述[1]至[12]中任一項所記載的聚碳酸酯樹脂，在成形溫度 280℃ 以下，利用熔融製膜法施行成形而構成。

[16]一種相位差薄膜，係由上述[14]所記載的薄膜構成。
(對照先前技術之功效)

【0041】 本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，係耐熱性、高溫・高濕度下的耐久性(耐濕熱性)、光學特性、對 UV 光照

射等的耐久性(耐候性)等等均優異，可用為利用射出成形、擠出成形等所獲得成形品採用的材料。特別適用於要求耐濕熱性及耐候性的透明成形品用途，或供液晶顯示器、有機 EL 顯示器等之光學補償用的相位差薄膜等。

【0042】本發明第三態樣的聚碳酸酯樹脂係光學特性、耐熱性及熔融加工性均優異，可使用為光學薄膜所採用的材料。特別係適用於供液晶顯示器、有機 EL 顯示器等光學補償用的相位差薄膜等等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0043】以下針對本發明實施形態進行詳細說明，惟以下所記載構成要件的說明僅為本發明實施態樣一例(代表例)而已，本發明在不逾越主旨之前提下，並不僅侷限於以下內容。另外，本發明中，所謂「構造單元」係指聚合體中由相鄰連接基所夾置的部分構造，及由聚合體末端部分所存在聚合反應性基，與該聚合反應性基所相鄰連接基夾置的部分構造。

【0044】再者，本發明中，所謂「聚碳酸酯樹脂」係涵蓋聚酯碳酸酯樹脂在內。所謂「聚酯碳酸酯樹脂」係指構成聚合物的構造單元不僅含有碳酸酯鍵結，亦含有利用酯鍵連結之部分的聚合物。

【0045】本發明的聚碳酸酯樹脂係如下述。

<第一態樣>

一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元，與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂，

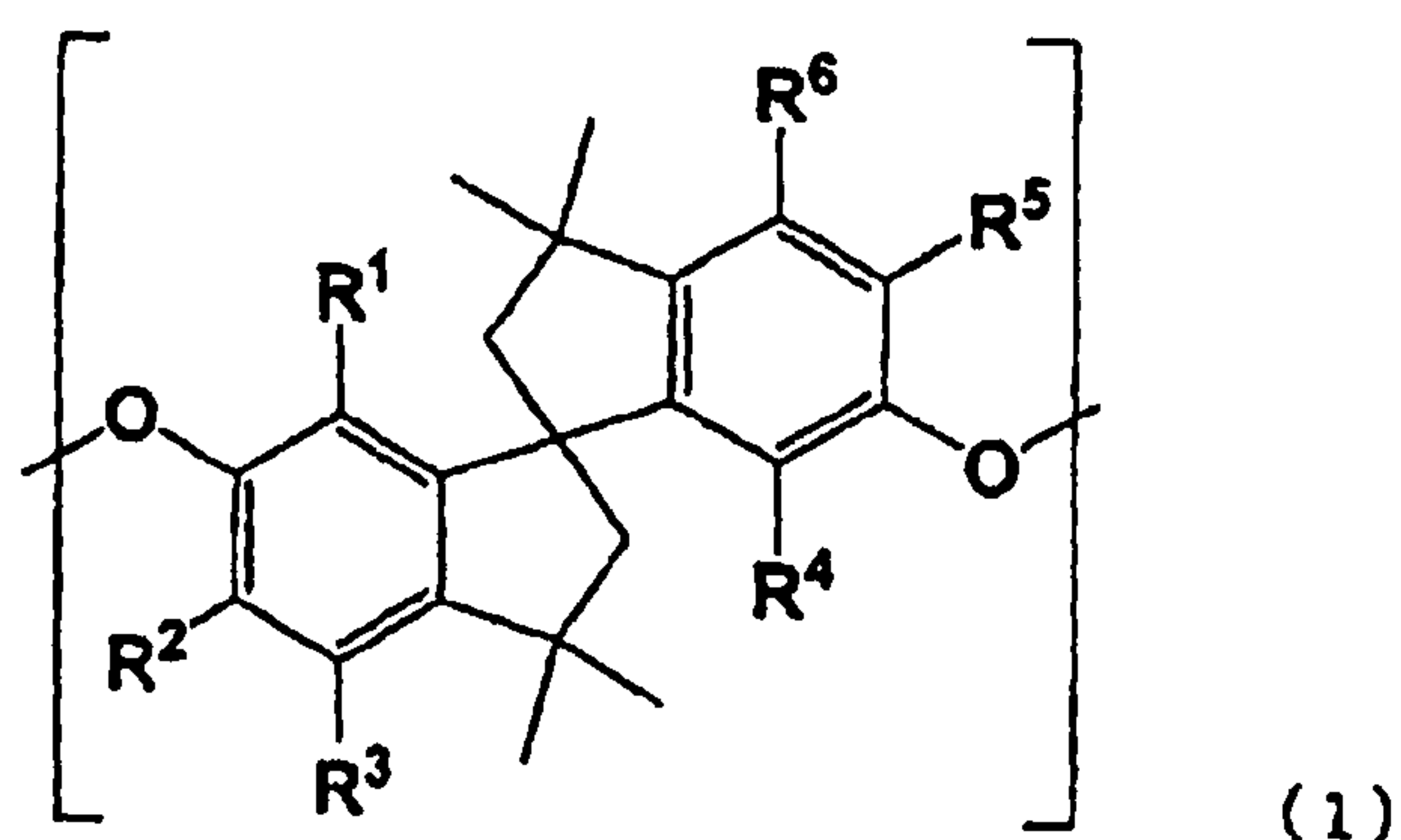
在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

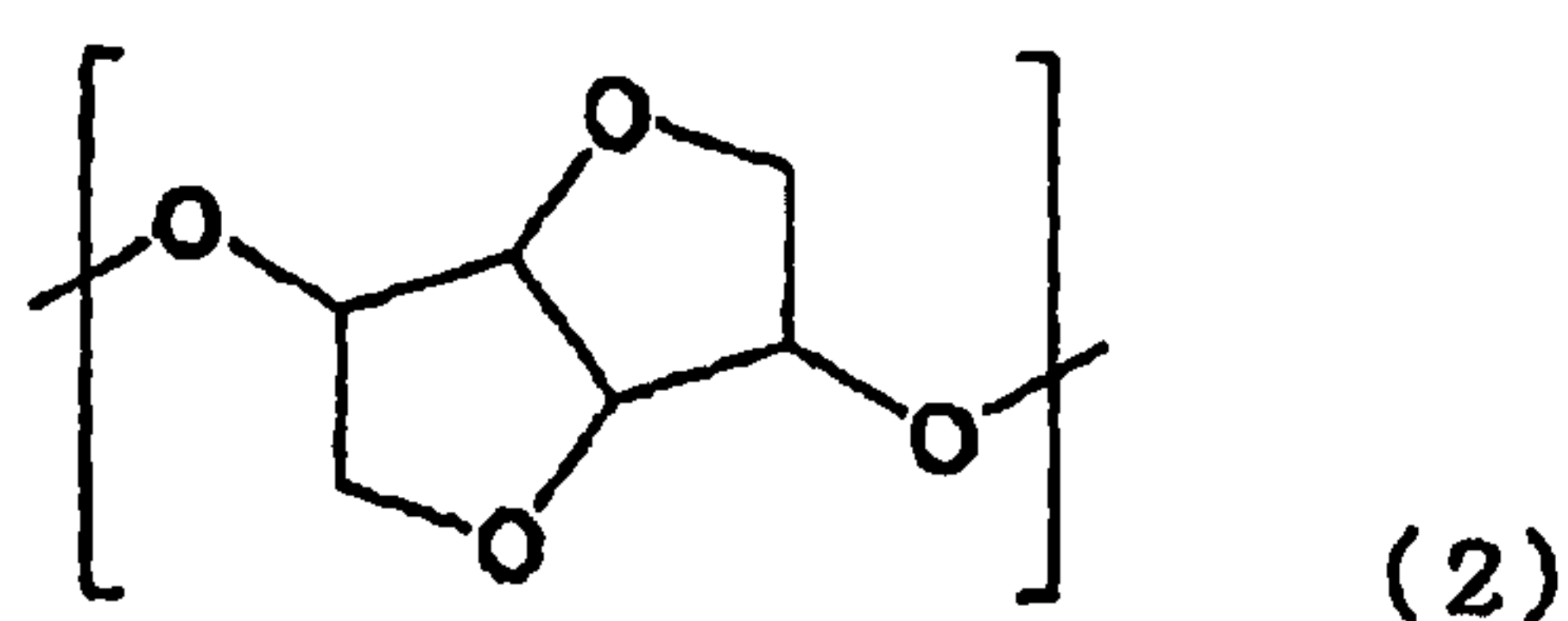
由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

【0046】 [化 13]



【0047】 (式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子。)

【0048】 [化 14]



【0049】

<第二態樣>

一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元、與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂，

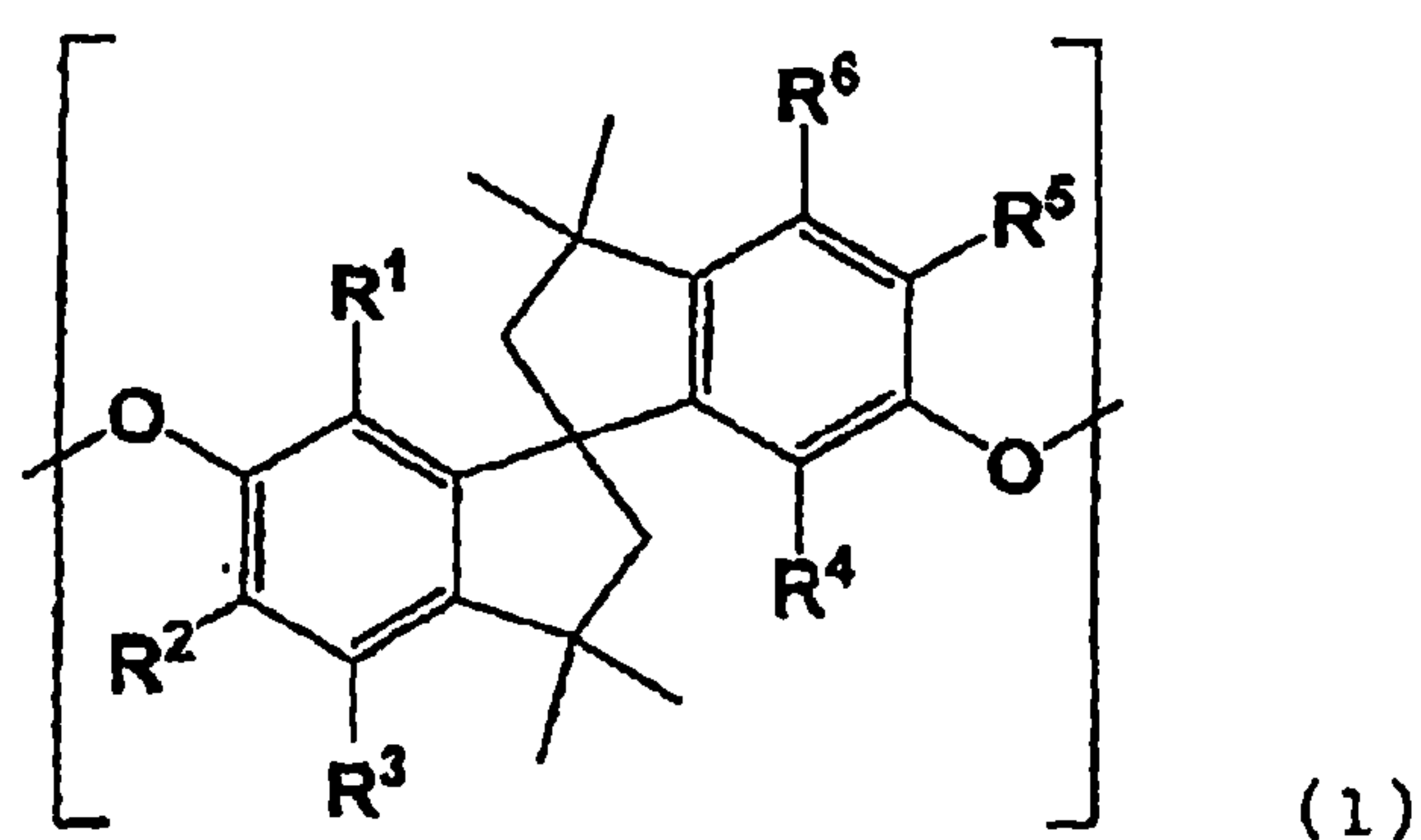
在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

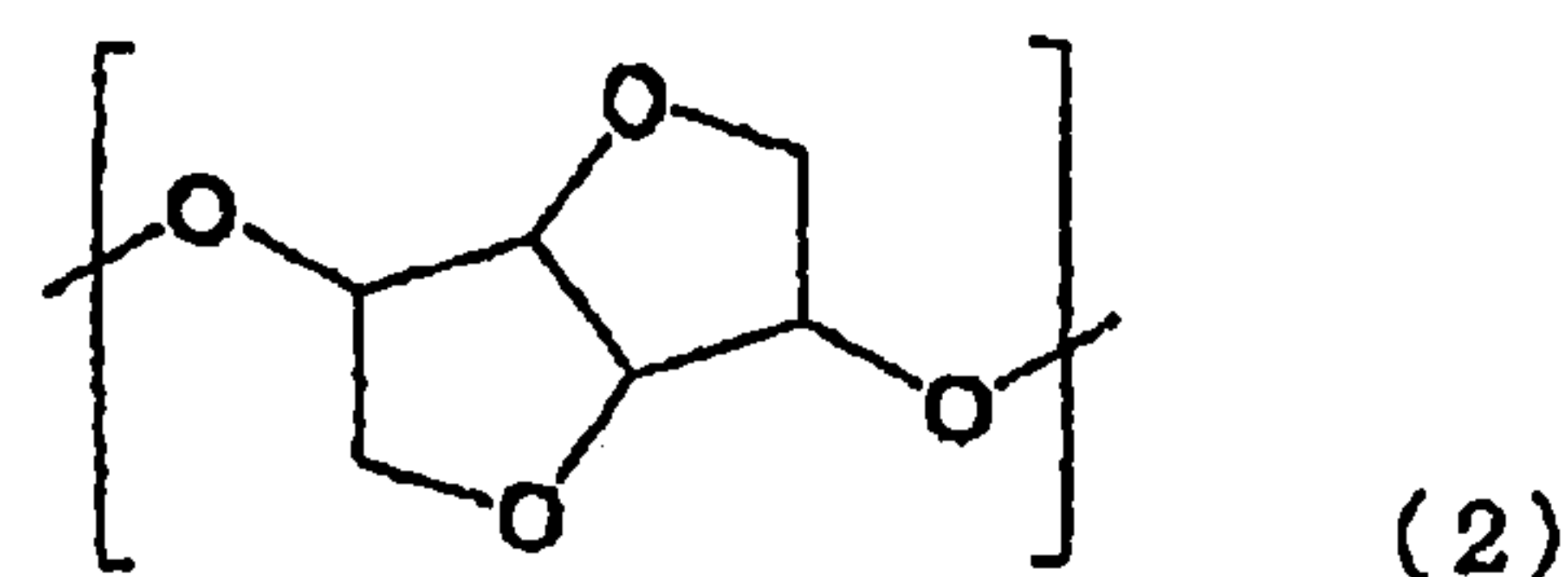
含有由具有特有負雙折射之化合物所衍生之構造單元 1 重量%以上且 70 重量%以下。

【0050】 [化 15]



【0051】 (式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子。)

【0052】 [化 16]

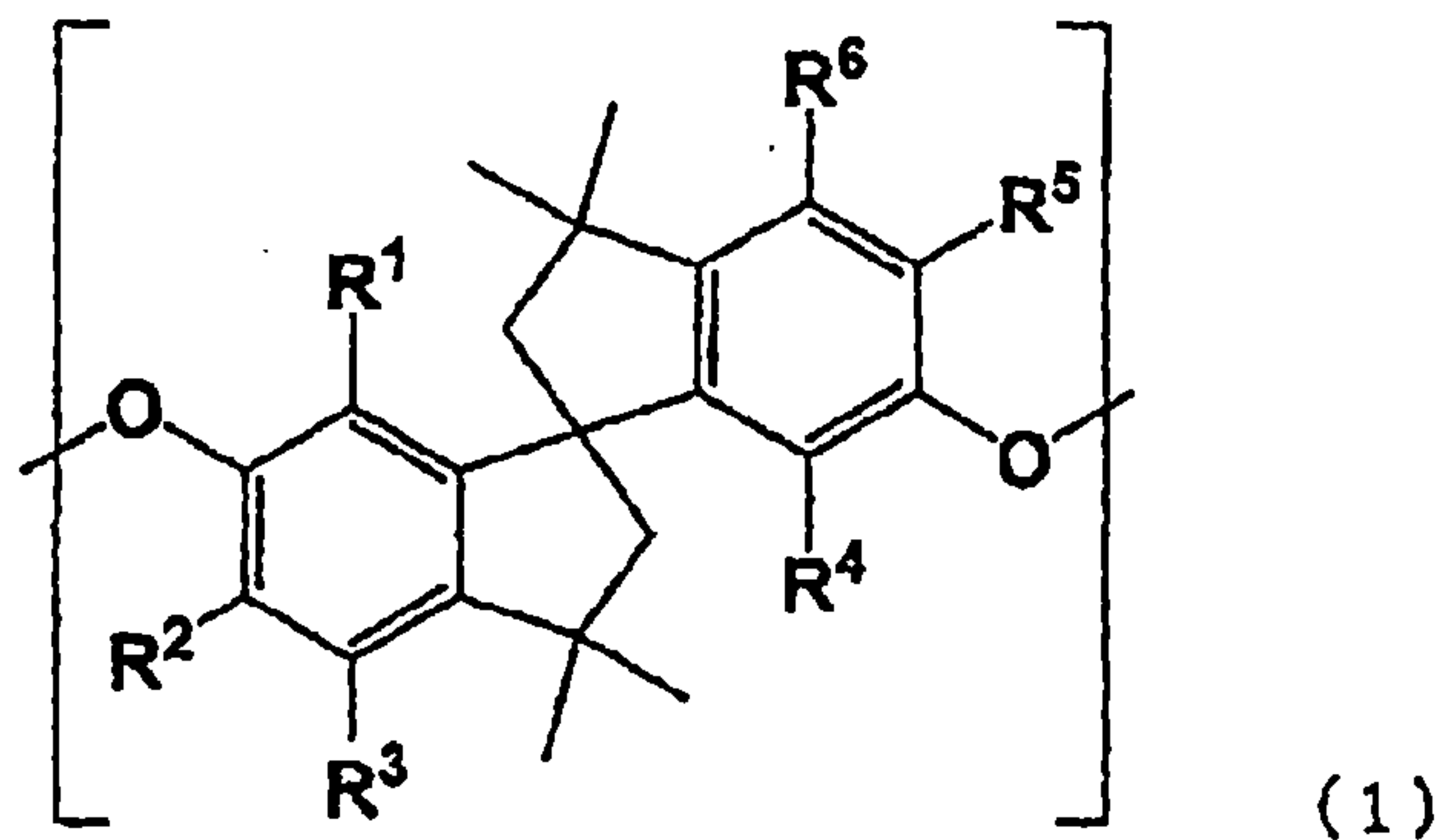


【0053】

< 第三態樣 >

一種聚碳酸酯樹脂，其特徵在於：至少含有下式(1)所示構造單元，該樹脂的玻璃轉化溫度係 120°C 以上且 180°C 以下，波長 450nm 下的相位差(R_{450})與波長 550nm 下的相位差(R_{550})比之波長色散(R_{450}/R_{550})值係 0.50 以上且 1.03 以下。

【0054】 [化 17]



【0055】 (式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 $1 \sim 12$ 之烷基、芳基、碳數 $1 \sim 12$ 之烷氧基或鹵原子。)

【0056】

[本發明聚碳酸酯樹脂的構造與原料]

【0057】 本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，係上式(1)所示構造單元含有 1 重量%以上且 70 重量%以下。又，本發明第三態樣的聚碳酸酯樹脂係含有上式(1)所示構造單元。

【0058】 上述第一態樣及第二態樣中，上式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下。上式(1)所示構造單元的含有量較佳係 5 重量%以上且 50 重量%以下、更佳係 8 重量%以上且 40 重量%以下、特佳係 10 重量%以上且 30 重量%以下。

【0059】 再者，上式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下。上式(2)所示構造單元的含有量較佳係 10 重量%以上且 65 重量%以下、更佳係 20 重量%以上且 60 重量%以下。

【0060】因為芳香族二羥基化合物與脂肪族二羥基化合物的聚合反應適合溫度區域不同，因而當上式(1)所示構造單元的含有量大於上述範圍的情況，又與 ISB 或其他脂肪族二羥基化合物進行共聚合時，聚合反應末期的反應性不足，會有無法提升至既定分子量的可能性。又，因聚合反應的延遲化，而導致聚合物出現熱劣化，會有造成色調明顯惡化的可能性。另一方面，當上式(1)所示構造單元的含有量小於上述範圍的情況，無法充分獲得本發明特長之提升耐濕熱性的效果。

【0061】當上式(2)所示構造單元的含有量大於上述範圍時，耐熱性會過度提高，導致機械特性、熔融加工性惡化。又，因為上式(2)所示構造單元係屬於高吸濕性的構造，因而當含有量過多的情況，樹脂的吸水率會提高，導致在高濕度環境下會有造成成形品出現變形、龜裂等的顧慮。另一方面，當上式(2)所示構造單元的含有量小於上述範圍的情況，會有耐熱性不足，或者無法獲得本發明聚碳酸酯樹脂特長之高穿透率、低光彈性模數等光學特性的顧慮。

【0062】另外，藉由本發明者等的研究，發現儘管上式(1)所示構造單元係芳香族構造，但在 UV 光照射下的樹脂著色較小。所以，即便較通常含有更多具芳香族構造之化合物，仍可獲得耐熱性、耐濕熱性及耐候性均優異的聚碳酸酯樹脂。

【0063】因此，本發明第一態樣及第二態樣根據本發明者等的研究，發現藉由將上式(1)所示構造單元及上式(2)所示構造單元設為特定量，便可獲得耐熱性、耐濕熱性及耐候性均優異的聚碳酸酯樹脂。

【0064】本發明第三態樣的聚碳酸酯樹脂中，當將構成聚碳酸

酯樹脂的全部構造單元、及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，上式(1)所示構造單元的含有量較佳係 1 重量%以上且 30 重量%以下。更佳係 3 重量%以上且 25 重量%以下、特佳係 5 重量%以上且 20 重量%以下。

【0065】當上式(1)所示構造單元的含有量大於上述範圍時，會有耐熱性過度提高、而所獲得樹脂變脆的可能性。況且，因此為使聚合反應進行至充分分子量為止，便會有必需提高反應溫度或延長反應時間的需要，因而會有導致聚合物出現熱劣化，造成色調明顯惡化的可能性。另一方面，當上式(1)所示構造單元的含有量小於上述範圍時，便無法充分獲得優點之耐熱性提升的效果。

【0066】另外、藉由本發明者等的研究，發現儘管上式(1)所示構造單元係芳香族構造，但在 UV 光照射下的樹脂著色較小。因此，即便較通常含有更多具芳香族構造之化合物，仍可獲得聚合物不易熱劣化、色調不易惡化的聚碳酸酯樹脂。

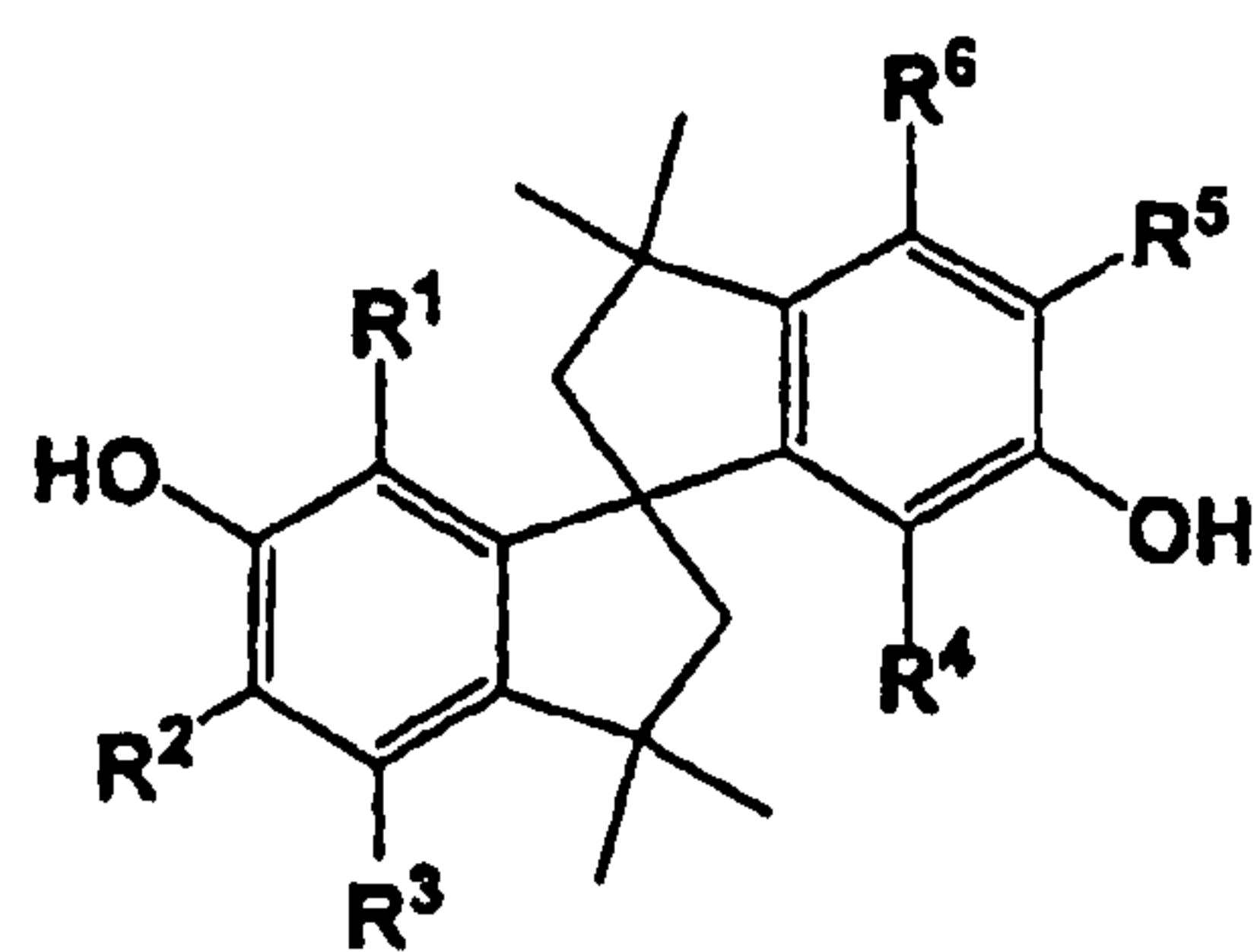
【0067】再者，一般芳香族構造的光彈性模數會有較脂肪族構造高的傾向，但因為上式(1)所示構造單元係二個苯環依接近正交的角度配向，因而藉由抵消相互的雙折射，儘管是芳香族但光彈性模數與雙折射仍較低，且具有扁平的波長色散特性。藉由上式(1)所示構造單元與其他構造單元的適當組合，便可獲得具有高耐熱性與優異光學物性的樹脂。

【0068】

(二羥基化合物 A)

在導入上式(1)所示構造單元時，將下式(6)所示二羥基化合物(以下稱「二羥基化合物 A」)使用為單體並進行聚合。

【0069】[化 18]

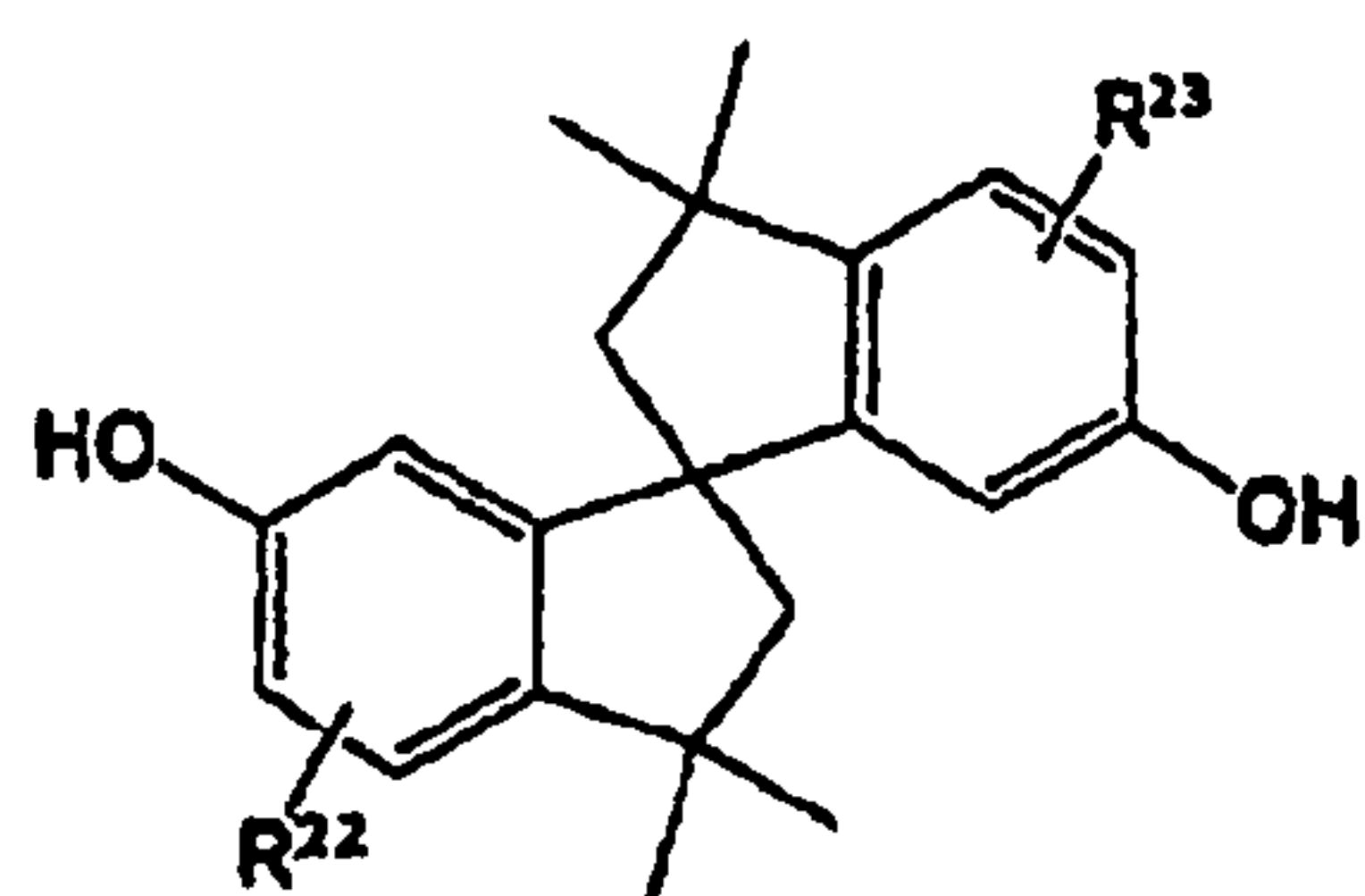


(6)

【0070】(式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基、或鹵原子。)

其中，為能獲得本發明效果，較佳係下式(6')：

【0071】[化 19]



(6')

(式(6')中， R^{22} 、 R^{23} 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子。)

上式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 的碳數通常係 1~12，為能獲得本發明的效果，較佳係 1~6。

【0072】上式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 的碳數 1~12 之烷基，係可例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、正己基、環己基、鄰甲基環己基、間甲基環己基、對甲基環己基、正辛基、環辛基、正十二烷基等。

【0073】該等之中，為能獲得本發明的效果， $R^1 \sim R^6$ 較佳係甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、正己基等碳數 1~6 之烷基，更佳係甲基、

乙基、正丙基，特佳係甲基。

【0074】上式(6)所示化合物，具體係可例如：6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷、7,7'-二甲基-6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷、7,7'-第三丁基-6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷、7,7'-二苯基-6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷等。

【0075】其中，就從取得容易度、所獲得聚碳酸酯樹脂的物性平衡等觀點，較佳係 6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷、7,7'-二甲基-6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷，更佳係 6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷。

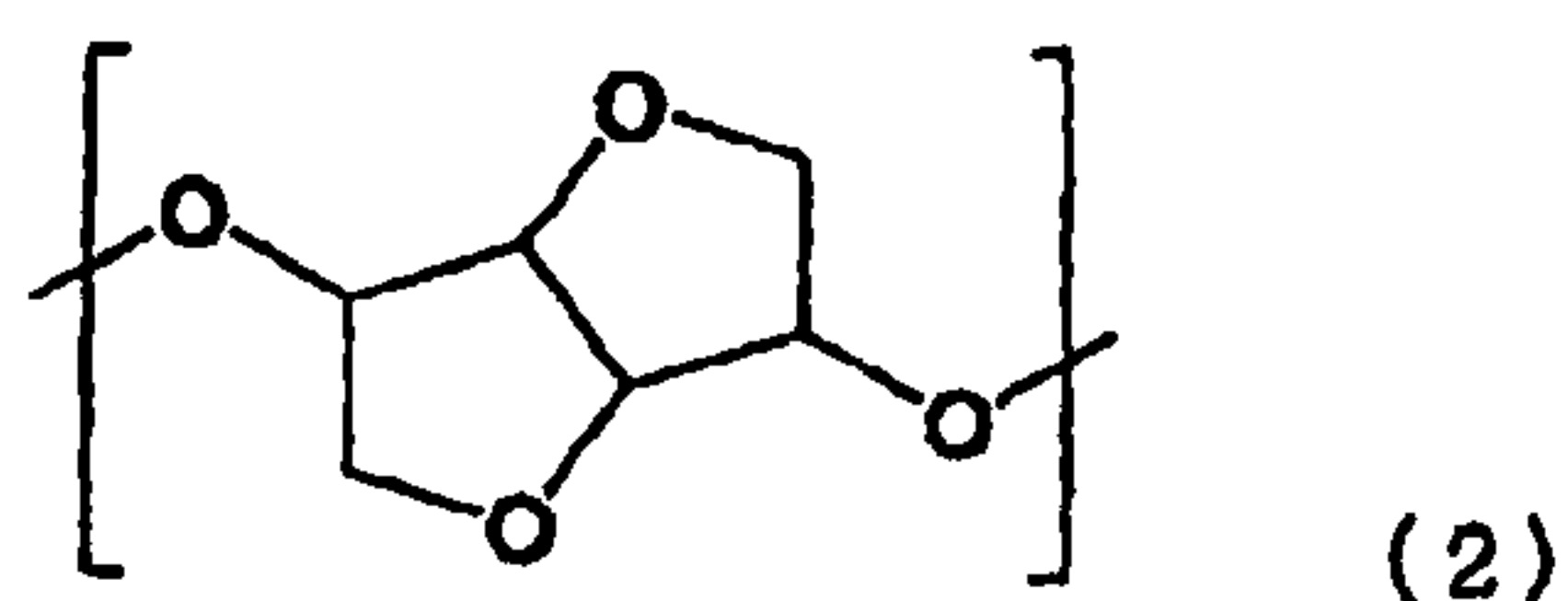
【0076】

(二羥基化合物 B)

本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂係下式(2)所示構造單元含有 1 重量%以上且 70 重量%以下。

本發明第三態樣的聚碳酸酯樹脂較佳係含有下式(2)所示構造單元。

【0077】[化 20]



【0078】另外，上式(2)所示構造單元的含有量，係當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，本發明第三態樣較佳係 1 重量%以上且 70 重量%以下。本發明所有態樣更佳係 10 重量%以上且 65 重量%以下、特佳係 20 重量%以上且 60 重量%以下。

【0079】若上式(2)所示構造單元的含有量大於上述範圍時，耐熱性會過度提高，導致機械特性與熔融加工性惡化。又，因為上式(2)所示構造單元係屬於高吸濕性的構造，因而當含有量過多的情況，樹脂的吸水率會過高，導致在高濕度環境下會有成形品的光學物性出現變化，或引發變形、龜裂等情形的顧慮。另一方面，若上式(2)所示構造單元的含有量小於上述範圍時，會有耐熱性略嫌不足，或無法獲得屬於優點的高穿透率、低光彈性模數等光學特性。

【0080】可導入上式(2)所示構造單元的二羥基化合物，例如具立體異構物關係的異山梨醇(ISB)、1,4：3,6-二去水-D-甘露糖醇(isomannide)、異二縮艾杜糖醇(isoidide)(以下稱「二羥基化合物B」)。該等係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。該等之中，就從取得與聚合反應性的觀點，較佳係使用ISB。

【0081】二羥基化合物B亦可含有例如：鹼性安定劑、還原劑、抗氧化劑、脫氧劑、光安定劑、制酸劑、pH安定劑或熱安定劑等安定劑。特別係因為二羥基化合物B在酸性下較容易變質，因而最好含有鹼性安定劑。

【0082】鹼性安定劑係可例如：長週期型週期表(Nomenclature of inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005)的IA族或IIA族金屬之氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽、亞磷酸鹽、次磷酸鹽、硼酸鹽及脂肪酸鹽；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化三甲基乙銨、氫氧化三甲基苄銨、氫氧化三甲基苯銨、氫氧化三乙基甲銨、氫氧化三乙基苄銨、氫氧化三乙基苯銨、氫氧化三丁基苄銨、氫氧化三丁基苯銨、氫氧化四苯銨、氫氧化苄基三苯銨、氫氧化甲基三苯銨及氫氧化丁基三苯銨等鹼性銨化

合物；二乙胺、二丁胺、三乙胺、咪啉、N-甲基咪啉、吡咯啉、哌啉、3-胺基-1-丙醇、伸乙二胺、N-甲基二乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、4-胺基吡啉、2-胺基吡啉、N,N-二甲基-4-胺基吡啉、4-二乙胺基吡啉、2-羥吡啉、2-甲氧基吡啉、4-甲氧基吡啉、2-二甲基胺基咪唑、2-甲氧基咪唑、咪唑、2-氫硫基咪唑、2-甲基咪唑及胺基喹啉等；胺系化合物、以及二第三丁胺、與 2,2,6,6-四甲基哌啉等受阻胺系化合物。

【0083】二羥基化合物 B 中的該等鹼性安定劑含有量並無特別的限制，但因為二羥基化合物 B 在酸性狀態呈不安定，因而最好以含有上述安定劑的二羥基化合物 B 之水溶液，添加鹼性安定劑使 pH 落在 7 附近。

【0084】若鹼性安定劑的量過少，則會有無法獲得防止二羥基化合物 B 出現變質之效果的可能性；反之，若過多，則會有導致二羥基化合物 B 出現變性的情況。所以，鹼性安定劑的量相對於二羥基化合物 B，較佳係 0.0001 重量%~0.1 重量%、更佳係 0.001 重量%~0.05 重量%。

【0085】再者，因為二羥基化合物 B 容易吸濕，且會因氧而容易逐漸被氧化，因而在保管或製造操作時，最好不要有水分混入，且使用脫氧劑或設定在氮環境下。

【0086】

<由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物衍生的構造單元>

本發明第一態樣的聚碳酸酯樹脂，特徵在於：由從脂肪族二羥

基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

【0087】含有該構造單元的單體係可例如：脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物等。

【0088】該等之中，就從提高反應效率的觀點，較佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、含芳香族成分之二羥基化合物，更佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類，特佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物，最佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物。

【0089】脂肪族二羥基化合物係例如可使用以下的二羥基化合物：

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、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等直鏈脂肪族烴的二羥基化合物；新戊二醇、己二醇等分支脂肪族烴的二羥基化合物。

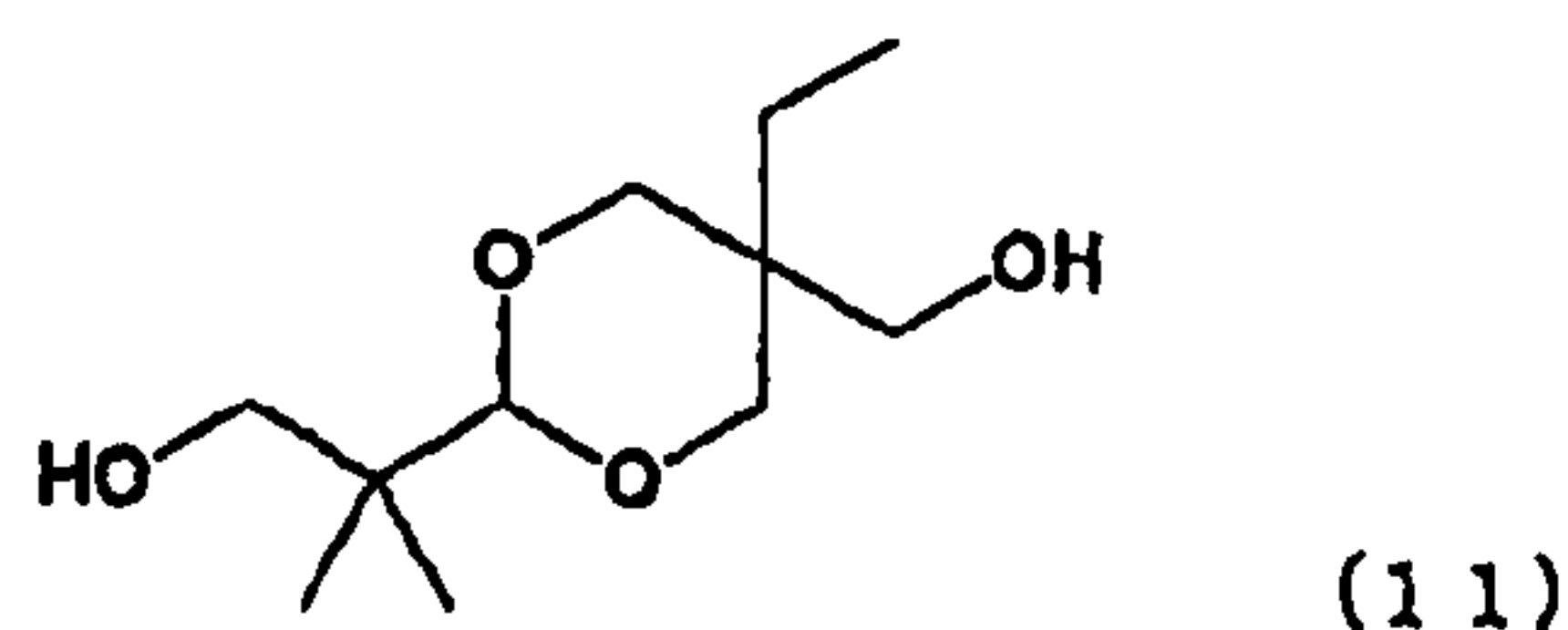
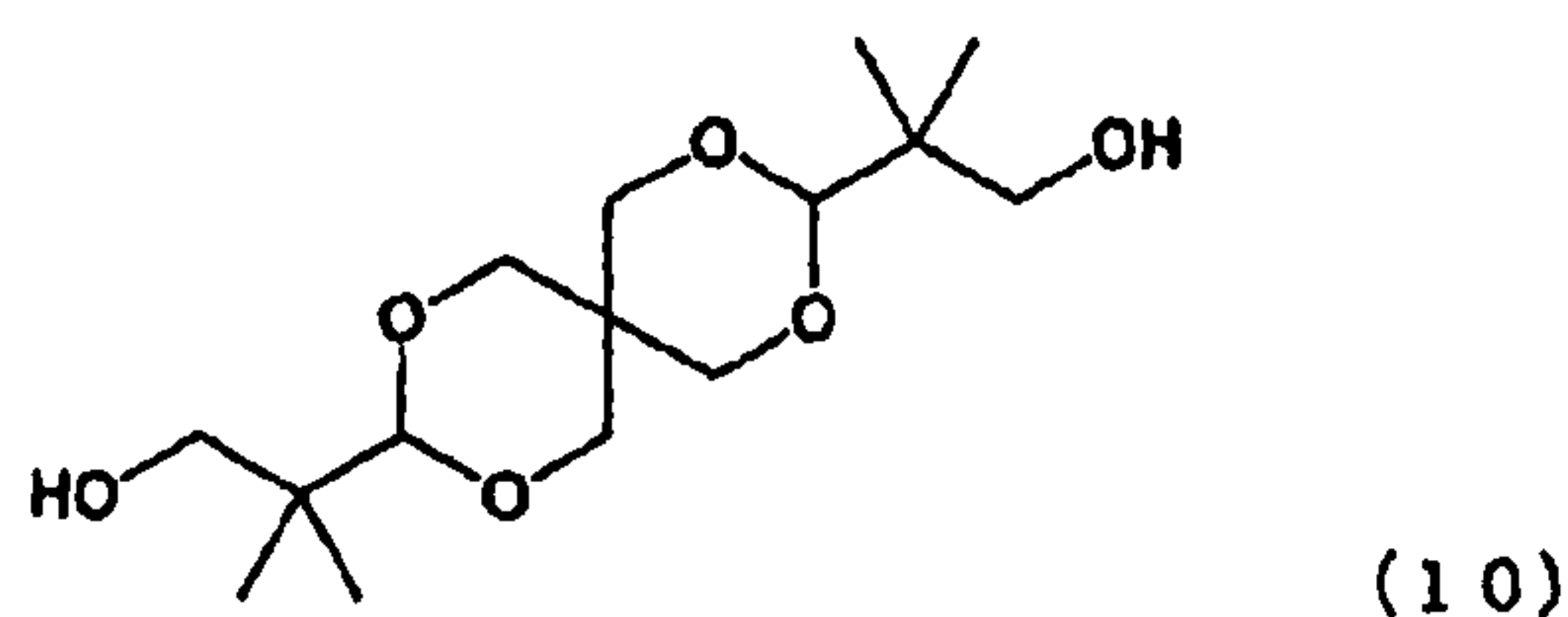
【0090】脂環式二羥基化合物係例如可使用以下的二羥基化合物：

1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇、三環癸烷二甲醇、五元環十五烷二甲醇、2,6-十氫化萘二甲醇、1,5-十氫化萘

二甲醇、2,3-十氫化萘二甲醇、2,3-降萜烷二甲醇、2,5-降萜烷二甲醇、1,3-金剛烷二甲醇、檸檬烯等由萜烯化合物衍生的二羥基化合物等；脂環式烴的一級醇之二羥基化合物；1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,3-金剛烷二醇、氫化雙酚 A、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇等；脂環式烴的二級醇及三級醇之二羥基化合物。

【0091】含縮醛環之二羥基化合物係例如可使用下述構造式(10)所示螺二醇、下述構造式(11)所示二噁烷乙二醇等。

【0092】[化 21]



【0093】氧化伸烷基二醇類係例如可使用以下的二羥基化合物：

二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇。

【0094】含芳香族成分之二羥基化合物係例如可使用以下的二羥基化合物：

2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥-(3-苯基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥-(3,5-二苯基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥-3,5-二溴苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥苯基)戊烷、1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-羥苯基)二苯甲烷、1,1-雙(4-羥苯基)-2-

乙基己烷、1,1-雙(4-羥苯基)癸烷、雙(4-羥-3-硝基苯基)甲烷、3,3-雙(4-羥苯基)戊烷、1,3-雙(2-(4-羥苯基)-2-丙基)苯、2,2-雙(4-羥苯基)六氟丙烷、1,1-雙(4-羥苯基)環己烷、雙(4-羥苯基)砜、2,4'-二羥二苯砜、雙(4-羥苯基)硫醚、雙(4-羥-3-甲基苯基)硫醚、雙(4-羥苯基)二硫醚、4,4'-二羥二苯醚、4,4'-二羥-3,3'-二氯二苯醚等芳香族雙酚化合物；2,2-雙(4-(2-羥乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-(2-羥丙氧基)苯基)丙烷、1,3-雙(2-羥乙氧基)苯、4,4'-雙(2-羥乙氧基)聯苯、雙(4-(2-羥乙氧基)苯基)砜等具有鍵結於芳香族基上之醚基的二羥基化合物。

【0095】二酯化合物係例如可使用以下所示二羧酸等：

對苯二甲酸、酞酸、間苯二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、4,4'-二苯基酮二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二羧酸、4,4'-二苯砜二羧酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸；1,2-環己二羧酸、1,3-環己二羧酸、1,4-環己二羧酸、十氫化萘-2,6 二羧酸等脂環式二羧酸；丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸。另外，該等二羧酸成分係可將二羧酸本身使用為聚酯碳酸酯的原料，但配合製造法，亦可將甲基酯體、苯酯體等二羧酸酯、或二羧酸鹵化物等二羧酸衍生物作為原料。

【0096】就從光學特性、耐候性的觀點，上述其他構造單元係使用未含有芳香族成分者較佳。

【0097】另一方面，為能在確保光學特性狀態下，取得與耐熱性、機械特性等之平衡，亦有在聚合物的主鏈或側鏈上導入芳香族成分係屬有效的情況。此情況，例如利用含有芳香族構造的上述其他構造單元，便可在聚合物中導入芳香族成分；而聚碳酸酯樹脂中

的該等構造單元含有量，當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連結基的重量合計量設為 100 重量%時，較佳係 5 重量%以下、更佳係 3 重量%以下。若含有芳香族構造的其他構造單元量偏多，便會有耐候性、光彈性模數惡化的顧慮。

【0098】上述從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種的化合物，較佳係使用 1,6-己二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇、1,4-環己二甲醇、三環癸烷二甲醇、螺二醇、1,4-環己二羧酸、十氫化萘-2,6 二羧酸(及其衍生物)。含有由該等單體所衍生構造單元的聚碳酸酯樹脂，係光學特性、耐熱性、機械特性等的平衡優異。

【0099】因為二酯化合物的聚合反應性較低，因而就從提高反應效率的觀點，更佳係不要使用除具有寡聚萸構造單元之二酯化合物以外的二酯化合物。

【0100】選擇導入由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中至少 1 種化合物所衍生構造單元的二羥基化合物、二酯化合物，配合欲獲得樹脂的要求性能，可單獨使用或組合 2 種以上使用。

【0101】樹脂中由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生構造單元的含有量，當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連結基的重量合計量設為 100 重量%時，係 0.1 重量%以上且 50 重量%以下、

較佳係 1 重量%以上且 45 重量%以下、更佳係 3 重量%以上且 40 重量%以下。因為其他構造單元主要係負責樹脂的耐熱性調整、柔軟性與韌性賦予的功用，因而若含有量過少，則樹脂的機械特性、熔融加工性將變差，又若含有量偏多，則會有耐熱性、光學特性惡化的可能性。

【0102】

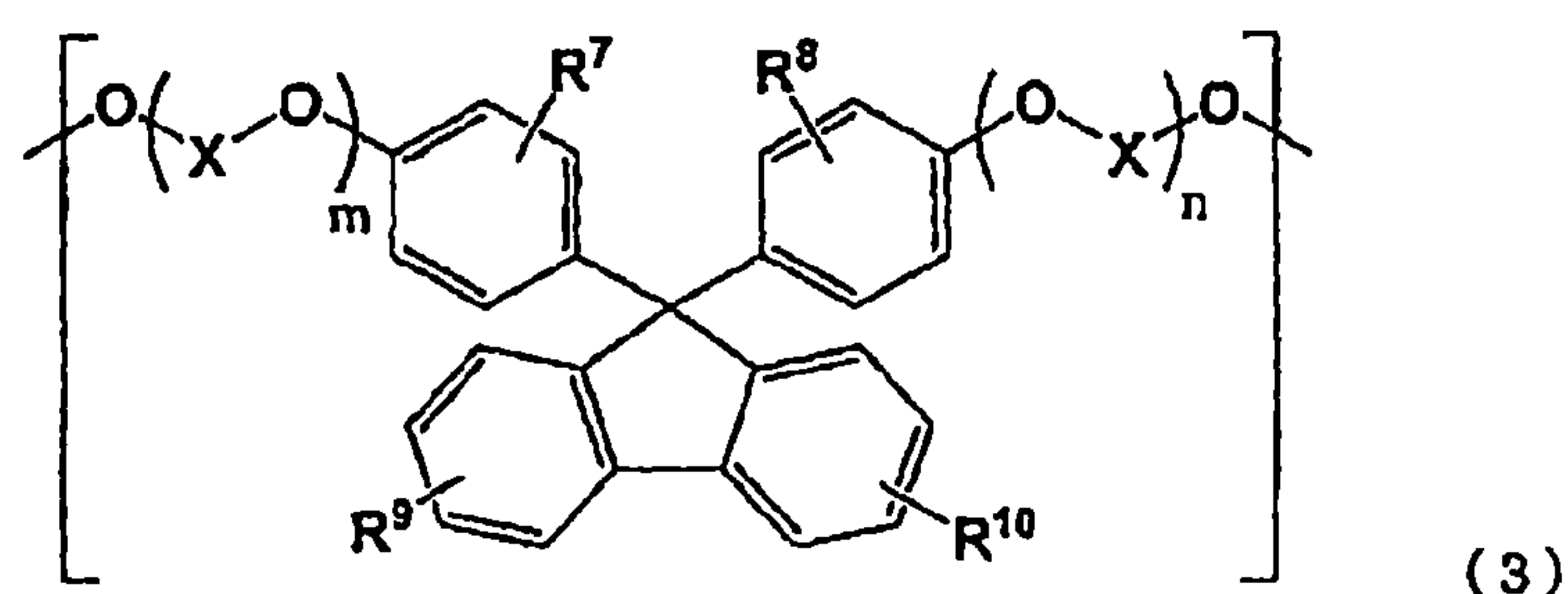
<由具有特有負雙折射的化合物所衍生構造單元>

本發明第二態樣聚碳酸酯樹脂的特徵在於：具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下。

本發明第三態樣的聚碳酸酯樹脂係藉由含有由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元，便可將波長色散(R450/R550)值調整為較佳值。另外，所謂「具有特有負雙折射的化合物」係指當由該化合物的單聚體所構成之薄膜施行延伸時，具有慢軸成為延伸方向之垂直方向物性的化合物。

【0103】由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元，亦可含有從下式(3)~(5)所示構造單元之中選擇的構造單元。另外，將含有下式(3)~(5)所示構造單元的雙官能基性單體，稱為「茈系單體」。又，將下式(4)與(5)所示構造單元稱為「寡聚茈構造單元」。

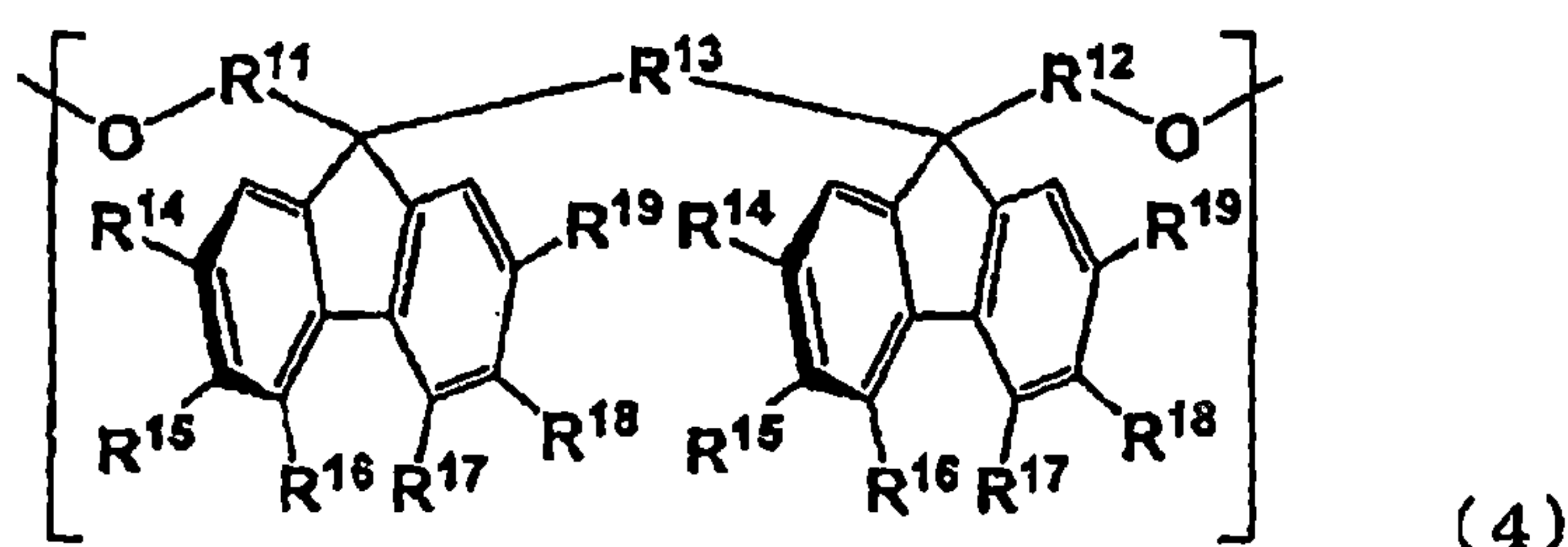
【0104】 [化 22]



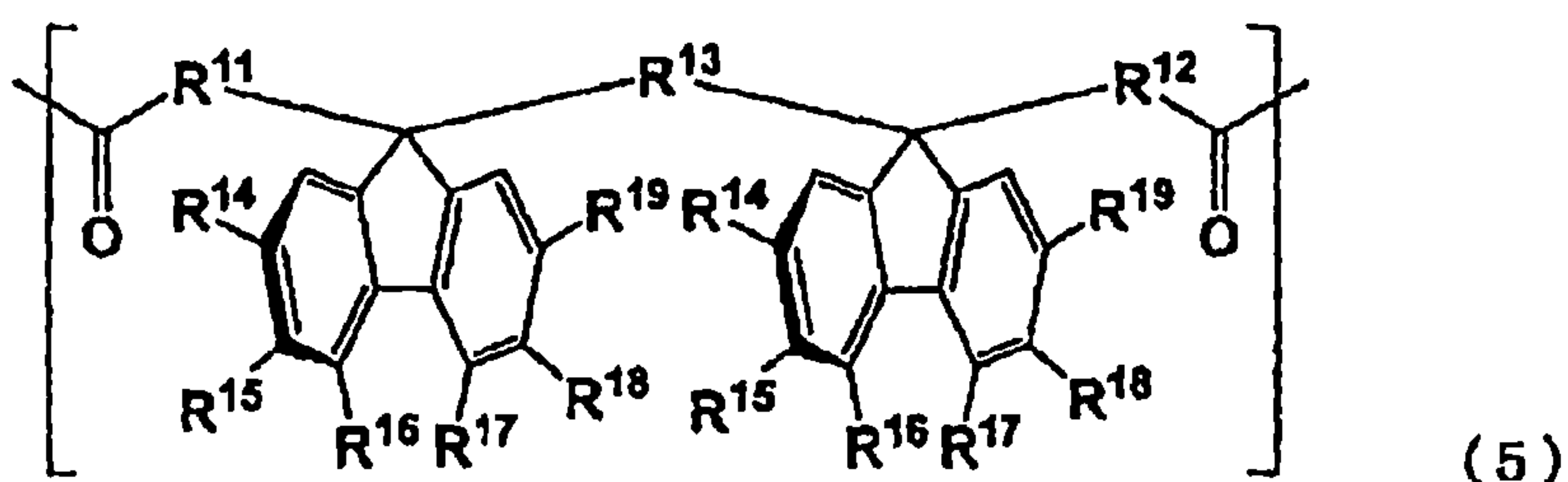
【0105】(式(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係表示各自獨立的氫原子、取代或

無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基、或取代或無取代的碳數 6~20 之芳基；X 係表示取代或無取代的碳數 2~10 之伸烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環伸烷基，或者為取代或無取代的碳數 6~20 之伸芳基；各個 X 係可為相同亦可為不同。m 及 n 係各自獨立的 0~5 之整數。)

【0106】 [化 23]



【0107】 [化 24]



【0108】 (式(4)與(5)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14} \sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基。其中， $R^{14} \sim R^{19}$ 係相互可為相同或不同，亦可由 $R^{14} \sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環。

【0109】藉由導入由該等具有特有負雙折射的化合物所衍生的構造單元，便可調整相位差的波長色散性(波長依存性)。多數聚合物係具有相位差越短波長則越大的正波長色散性，但因為上述由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元，係具有相位差越靠短波長則越小的反波長色散性，因而配合上述由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元的含有量，可從扁平的波長色散性調整為反波長色散性。

【0110】上述由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元的含有量，雖反波長色散的顯現性依構造會有所差異，但為能獲得成為相位差薄膜時的最佳波長色散特性，當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，本發明第三態樣較佳係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下，本發明第二態樣及第三態樣更佳係含有 3 重量%以上且 65 重量%以下、特佳係 5 重量%以上且 60 重量%以下。

【0111】因為由上述具有特有負雙折射的化合物所衍生構造單元會削弱延伸方向的雙折射，因而若在樹脂中的含有量大於上述範圍，則雙折射會變為過小，導致會有無法獲得所需相位差的可能性。又，因為其他共聚合成分的比率變少，因而較難調整耐熱性、機械物性等其他特性的平衡。

【0112】為導入上式(3)所示構造單元而使用的二羥基化合物，具體可例如：9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)苯基)萸、9,9-雙(4-羥苯基)萸、9,9-雙(4-羥-3-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥丙氧基)苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥丙氧基)-3-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-異丙基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙

氧基)-3-異丁基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-第三丁基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-環己基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-苯基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3,5-二甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)-3-第三丁基-6-甲基苯基)萸、9,9-雙(4-(3-羥-2,2-二甲基丙氧基)苯基)萸等。

【0113】為能有效率地顯現側鏈的萸環特性，以及從機械物性、耐熱性等各種特性的平衡、製造容易度的觀點，上式(3)中的 R^7 與 R^8 較佳係氫原子或甲基， R^9 與 R^{10} 較佳係氫原子。又，上式(3)中的 m 與 n 較佳係 0 或 1，2 個 X 較佳係相同，且最好係伸乙基。

【0114】上述二羥基化合物之中，就從耐熱性、光學物性、機械物性等各種特性均優異，以及取得容易度的觀點，特佳係 9,9-雙(4-(2-羥乙氧基)苯基)萸、與 9,9-雙(4-羥-3-甲基苯基)萸。

【0115】上式(4)與(5)中， R^{11} 及 R^{12} 的「亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基」，例如可採用以下的伸烷基：

亞甲基、伸乙基、正伸丙基、正伸丁基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、二甲基亞甲基、乙基亞甲基、丙基亞甲基、(1-甲基乙基)亞甲基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基、2-乙基伸乙基、1-甲基伸丙基、2-甲基伸丙基、1,1-二甲基伸乙基、2,2-二甲基伸丙基、3-甲基伸丙基等具有分支鏈的伸烷基。此處， R^{11} 及 R^{12} 的分支鏈位置係依萸環側的碳成為 1 號碳之方式賦予編號標示。

【0116】 R^{11} 及 R^{12} 的選擇會對反波長色散性顯現造成特別重要的影響。在萸系單體構造中的萸環配向於垂直主鏈方向(延伸方向)狀態時，將呈現最強的反波長色散性。因為萸環的配向狀態越接近上述狀態，便越能顯現出強反波長色散性，因而最好採用伸烷

基主鏈上的碳數為 2~3 之 R^{11} 及 R^{12} 。當碳數為 1 時，會有意外不會呈現反波長色散性的意外情況。

【0117】碳數為 1 時，不會呈現反波長色散性的要因，可認為因寡聚萸構造單元之連接基的碳酸酯基、酯基立體障礙，導致萸環的配向方向被固定於非垂直於主鏈方向等緣故所致。另一方面，若碳數過多時，因萸環配向的固定變弱，因而會有反波長色散性變弱的可能性。又，亦會有樹脂的耐熱性降低之傾向。

【0118】如上式(4)與(5)所示， R^{11} 及 R^{12} 係伸烷基一端鍵結於萸環上，另一端則鍵結於連接基所含有的氧原子，或羰基碳中之任一者上。就從熱安定性、耐熱性及反波長色散性的觀點，伸烷基的另一端鍵結於羰基碳上最佳。如後述，具有寡聚萸構造的單體，具體係可認為是二醇或二酯(以下，二酯亦涵蓋二羧酸)的構造，但最好將二酯使用為原料並進行聚合。又，就從容易製造的觀點， R^{11} 及 R^{12} 最好採用相同伸烷基。

【0119】 R^{13} 中，「亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基」係例如可採用以下的伸烷基：

亞甲基、伸乙基、正伸丙基、正伸丁基等直鏈狀伸烷基；甲基亞甲基、二甲基亞甲基、乙基亞甲基、丙基亞甲基、(1-甲基乙基)亞甲基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基、2-乙基伸乙基、1-甲基伸丙基、2-甲基伸丙基、1,1-二甲基伸乙基、2,2-二甲基伸丙基、3-甲基伸丙基等具有分支鏈的伸烷基。

【0120】 R^{13} 的伸烷基主鏈上之碳數較佳係 1~2、更佳碳數係 1。若採用主鏈上過多碳數的 R^{13} 時，便會與 R^{11} 及 R^{12} 同樣地削弱萸環的固定化，會有導致反波長色散性降低、光彈性模數增加、耐

熱性降低等的可能性。另一方面，雖主鏈上的碳數越少則光學特性、耐熱性越佳，但若二個萸環的 9 位直接鍵結而相連接時，會導致熱安定性惡化。

【0121】上述寡聚萸構造單元所含的萸環較佳係 $R^{14} \sim R^{19}$ 全部均為氫原子的構成，或 R^{14} 及/或 R^{19} 從鹵原子、醯基、硝基、氰基及磺基所構成群組選擇任一者，且 $R^{15} \sim R^{18}$ 為氫原子的構成中之任一者。

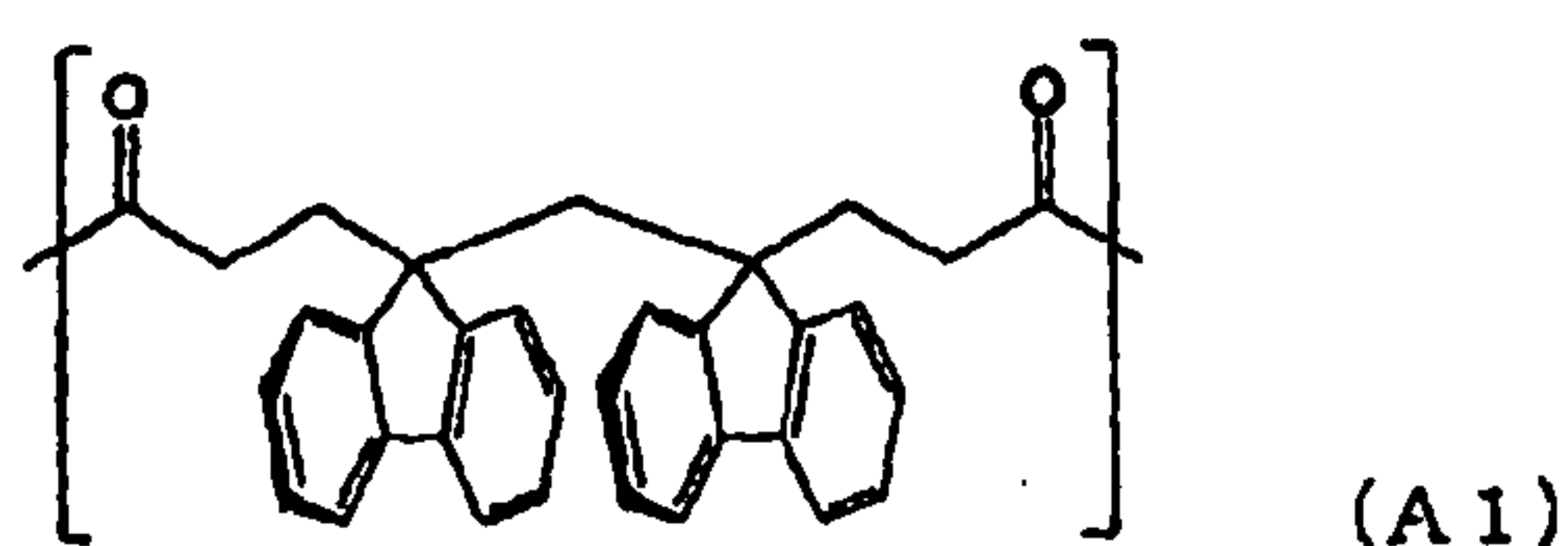
【0122】具有前者構成的情況，含有上述寡聚萸構造單元的化合物係可自工業性廉價的萸衍生。又，具有後者構成的情況，因為萸 9 位的反應性獲提升，因而在含有上述寡聚萸構造單元之化合物的合成過程中，具有能適應各種衍生反應的傾向。

【0123】上述萸環較佳係 $R^{14} \sim R^{19}$ 全部均為氫原子的構成，或 R^{14} 及/或 R^{19} 從氟原子、氯原子、溴原子及硝基所構成群組中選擇任一者，且 $R^{15} \sim R^{18}$ 為氫原子的構成中之任一者，特佳係 $R^{14} \sim R^{19}$ 全部均為氫原子的構成。藉由採用上述構成，能提高萸的比率，且萸環彼此間不易發生立體障礙，亦能獲得由萸環所衍生之所需光學特性的傾向。

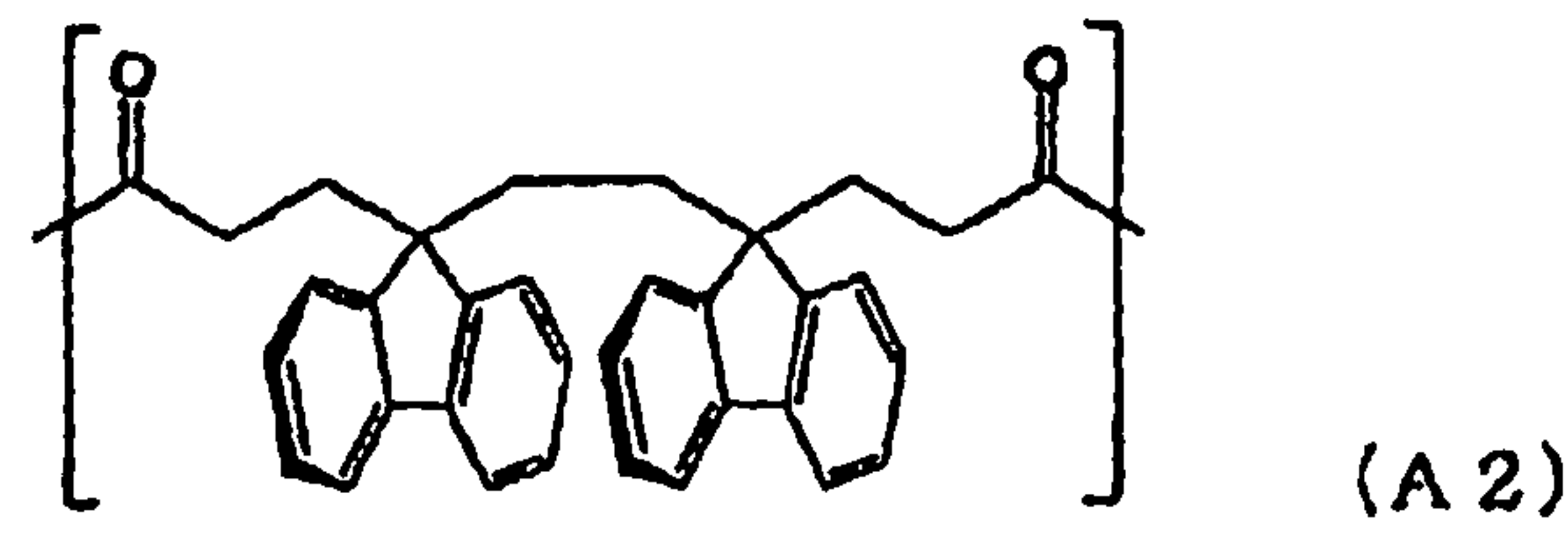
【0124】上式(4)與(5)所示 2 價寡聚萸構造單元中，較佳構造具體係例如下述[A]組所例示骨架的構造。

[A]

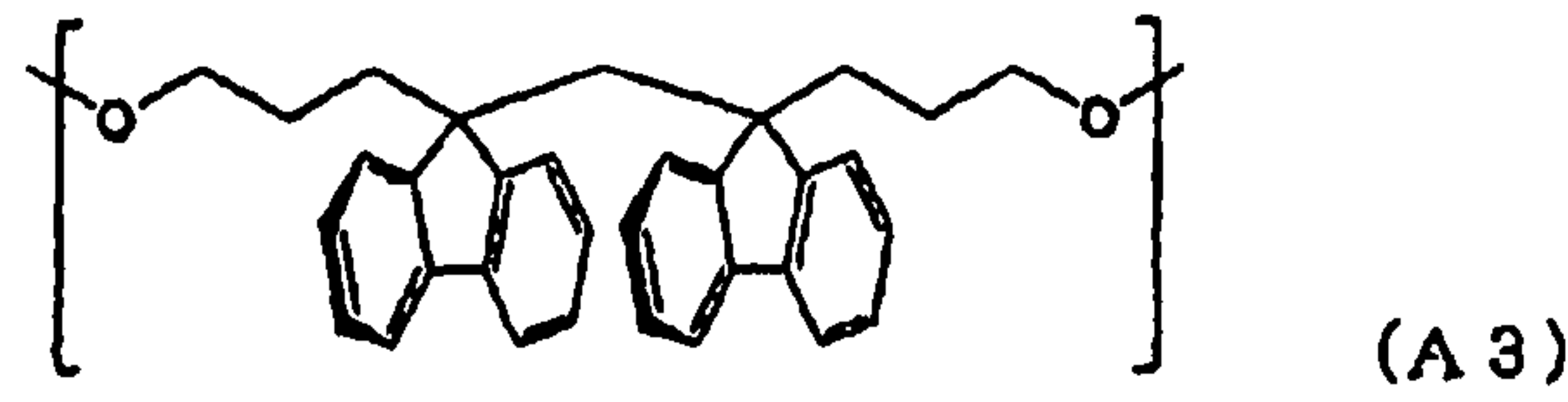
【0125】[化 25]



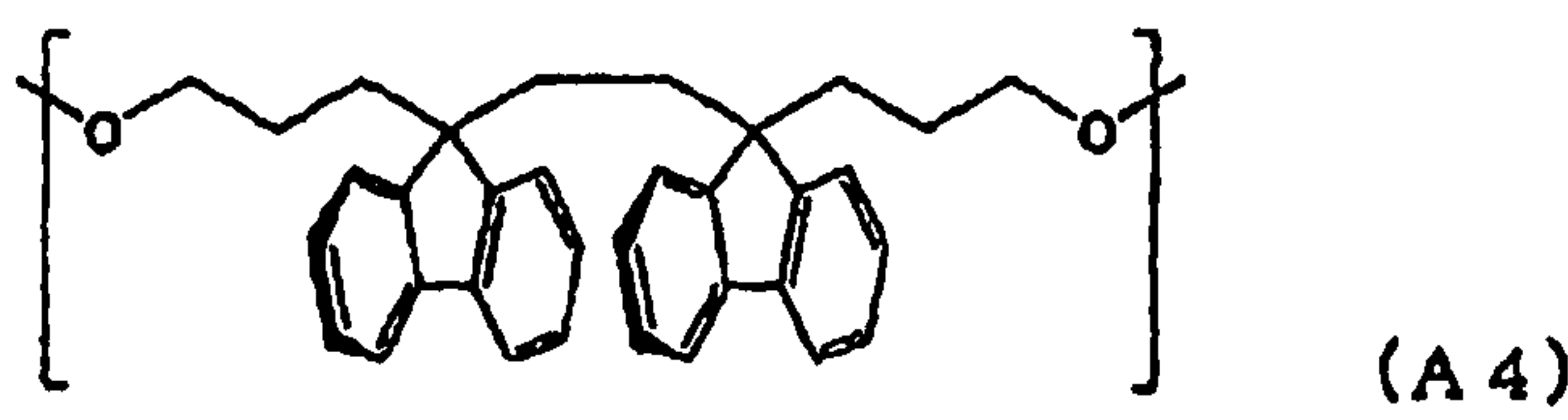
【0126】 [化 26]



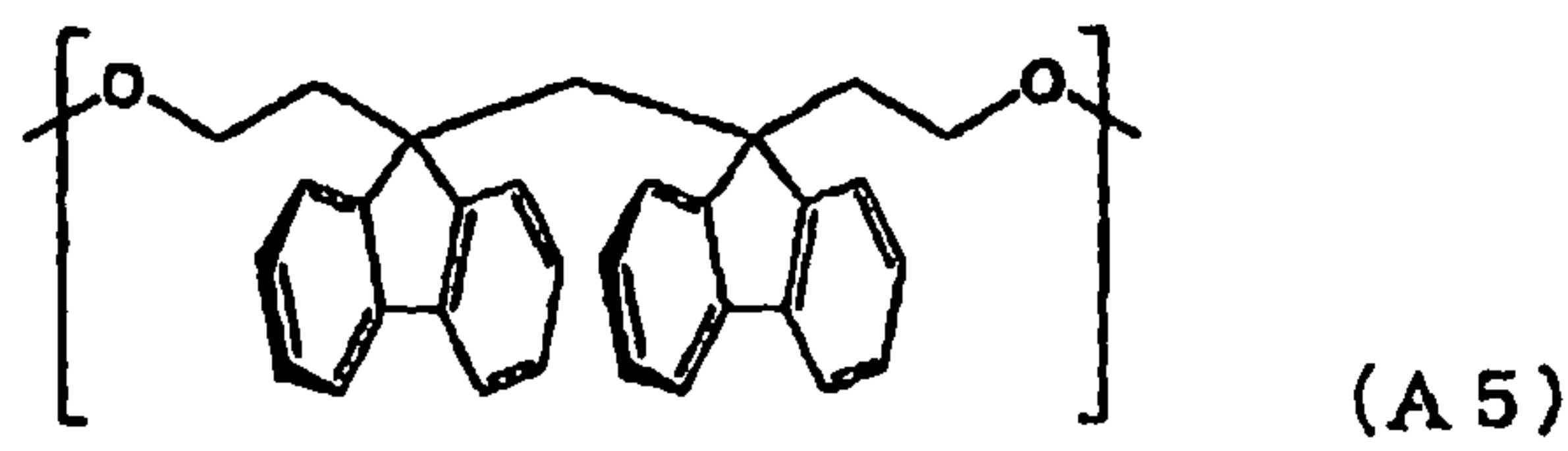
【0127】 [化 27]



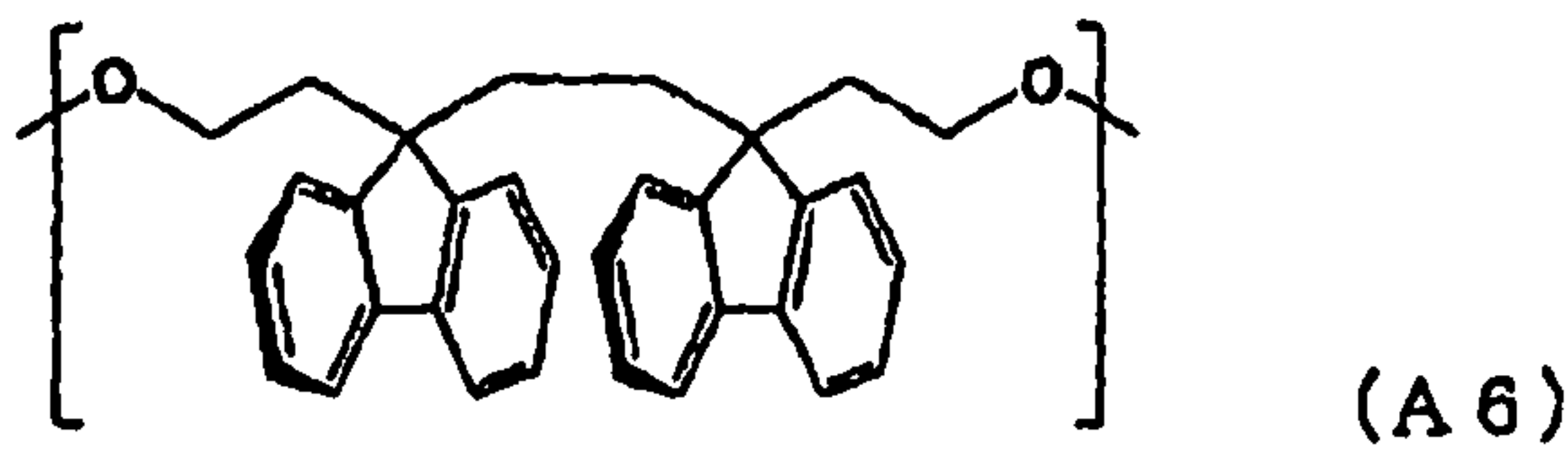
【0128】 [化 28]



【0129】 [化 29]

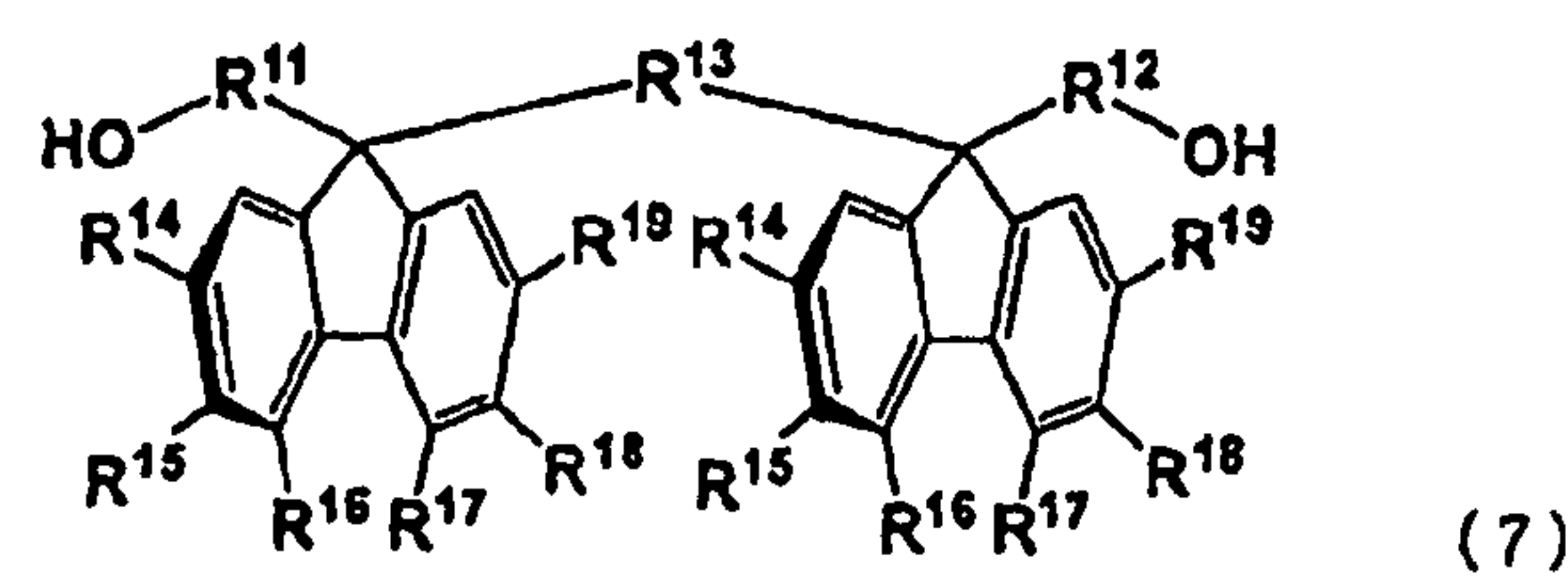


【0130】 [化 30]

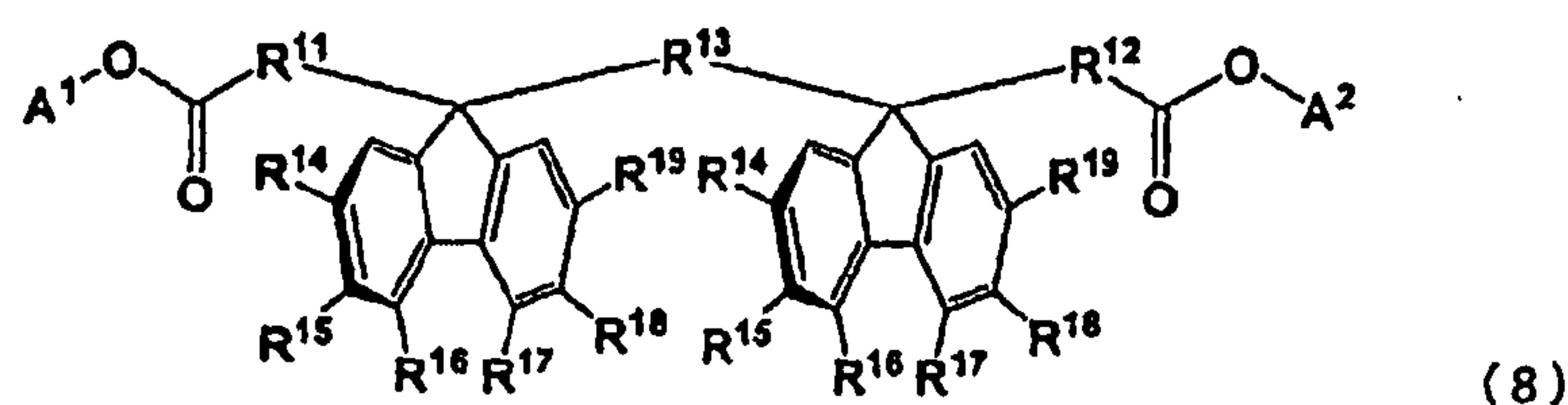


【0131】 具有上述寡聚萘構造單元的單體，係可例如下式(7)所示特定的二羟基化合物、下式(8)所示特定的二酯：

【0132】 [化 31]



【0133】 [化 32]



【0134】(式(7)及(8)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14} \sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基。但 $R^{14} \sim R^{19}$ 係相互可為相同或不同，亦可由 $R^{14} \sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環。 A^1 及 A^2 係氫原子、或分別為亦可具有取代基的碳數 1~18 的脂肪族烴基、或亦可具有取代基的芳香族烴基； A^1 與 A^2 係可為相同亦可為不同。)

【0135】具有上述 2 價寡聚蒽構造單元的單體較佳係使用上式(8)所示特定的二酯。上述特定二酯的熱安定性優於上式(7)所示特定的二烴基化合物，且聚合物中的蒽環配向於較佳方向，具有呈現更強反波長色散性的傾向。另外，若聚碳酸酯樹脂含有二酯的構造單元，便將該樹脂稱為「聚酯碳酸酯樹脂」。

【0136】若上式(8)的 A^1 與 A^2 係氫原子、甲基或乙基等脂肪族烴基的情況，在通常所採用的聚碳酸酯之聚合條件下，不易引發聚合反應。因而，上式(8)的 A^1 與 A^2 較佳係芳香族烴基。

【0137】本發明第二態樣及第三態樣的聚碳酸酯樹脂中，亦可

含有除前述構造單元以外的構造單元(以下稱「其他構造單元」)，含有其他構造單元的單體，係可例如本發明第一態樣所例示之上述脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物等。

【0138】該等之中，就從提高反應效率的觀點，較佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、含芳香族成分之二羥基化合物，更佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類，特佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物，最佳係脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物。

【0139】該等脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇類、含芳香族成分之二羥基化合物、及二酯化合物可使用本發明第一態樣分別所例示的上述化合物。

【0140】就從光學特性的觀點，上述所舉例的其他構造單元較佳係使用未含有芳香族成分者，但為能在確保光學特性狀態下，取得與耐熱性、機械特性等之平衡，亦有在聚合物的主鏈或側鏈上導入芳香族成分係屬有效的情況。此情況，例如利用含有芳香族構造的上述其他構造單元，便可將芳香族成分導入聚合物中，而本發明樹脂中的該等構造單元含有量，當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，較佳係 5 重量%以下。若含有芳香族構造的構造單元之量偏多，便會有光彈性

模數惡化的顧慮。

【0141】上述所舉例之具其他構造單元的單體，更佳係使用1,6-己二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇、1,4-環己二甲醇、三環癸烷二甲醇、螺二醇、1,4-環己二羧酸、十氫化萘-2,6-二羧酸(及其衍生物)。含有由該等單體所衍生構造單元的樹脂，其光學特性、耐熱性、機械特性等的平衡均優異。

【0142】因為二酯化合物的聚合反應性較低，因而就從提高反應效率的觀點，更佳係不要使用除具有寡聚萸構造單元的二酯化合物以外之二酯化合物。

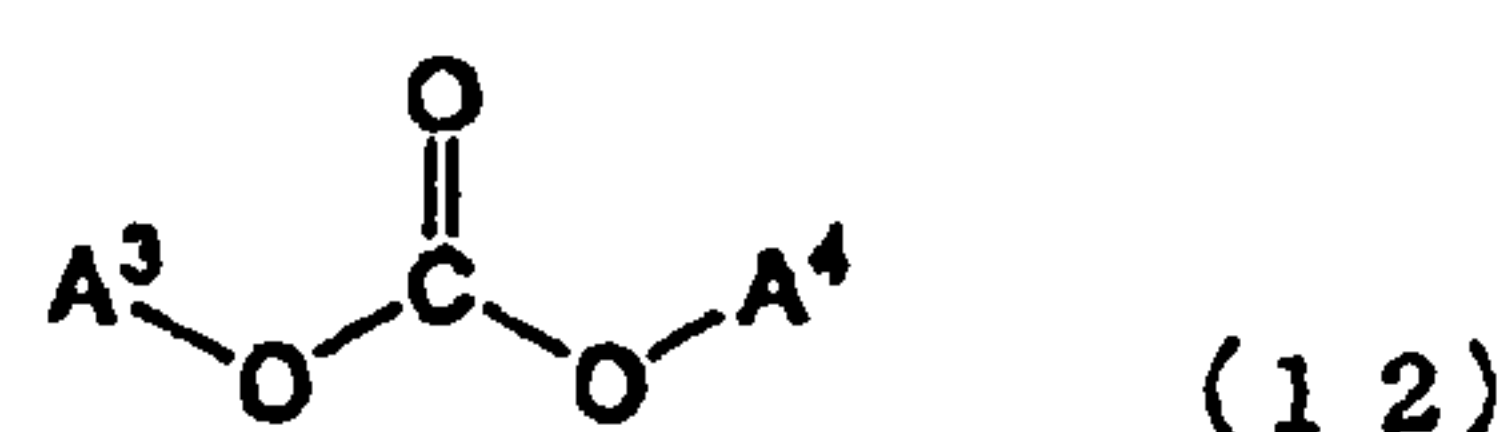
【0143】為了導入其他構造單元用的二羥基化合物、二酯化合物，配合欲獲得樹脂的要求性能，可單獨使用，或組合2種以上使用。樹脂中的其他構造單元含有量，係當將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為100重量%時，較佳係0.1重量%以上且50重量%以下、更佳係1重量%以上且45重量%以下、特佳係3重量%以上且40重量%以下。其他構造單元主要係負責樹脂之耐熱性調整、柔軟性、韌性賦予的功用，因而若含有量過少，則樹脂的機械特性、熔融加工性將變差，又若含有量過多，則會有耐熱性、光學特性惡化的可能性。

【0144】

(碳酸二酯)

本發明聚碳酸酯樹脂中所含有上述構造單元的連接基，係藉由下式(12)所示碳酸二酯進行聚合而導入。

【0145】[化 33]



【0146】(式(12)中， A^3 及 A^4 分別係為亦可具有取代基的碳數 1~18 之脂肪族烴基、或亦可具有取代基的芳香族烴基； A^3 與 A^4 係可為相同亦可為不同。)

【0147】 A^3 及 A^4 較佳係取代或無取代的芳香族烴基、更佳係無取代的芳香族烴基。另外，脂肪族烴基的取代基係可例如：酯基、醚基、羧酸、醯胺基、鹵；而，芳香族烴基的取代基係可例如甲基、乙基等烷基。

【0148】上式(12)所示碳酸二酯係可例示如：碳酸二苯酯(以下簡稱「DPC」)、碳酸二甲苯酯等取代碳酸二苯酯；二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯及碳酸二第三丁酯等碳酸二烷基酯，較佳係碳酸二苯酯、取代碳酸二苯酯，更佳係碳酸二苯酯。

【0149】碳酸二酯會有含氯化物離子等雜質的情況，因為會造成抑制聚合反應，或所獲得樹脂的色相惡化的情況，因而視需要最好使用經蒸餾等方法施行過精製者。

【0150】再者，當使用上式(8)所示二酯單體與上式(12)所示碳酸二酯二者施行聚合反應時，若上式(8)的 A^1 、 A^2 ，及上式(12)的 A^3 、 A^4 全部均為相同構造，則在聚合反應中脫離的成分便相同，該成分便可輕易地回收再利用。又，就從聚合反應性與再利用的有用性觀點，更佳係 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ 為苯基。另外，當 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ 為苯基的情況，在聚合反應中脫離的成分係酚。

【0151】

[本發明聚碳酸酯樹脂之製造條件]

本發明的聚碳酸酯樹脂係依照一般所採用的聚合方法便可製造。例如使用光氣或羧酸鹵化物的溶液聚合法或界面聚合法，或者在未使用溶劑狀態下進行反應的熔融聚合法，便可製造。該等製造方法中，最好利用因未使用溶劑、高毒性化合物因可減輕環境負荷，且生產性亦優異的熔融聚合法進行製造。

【0152】再者，若聚合時有使用溶劑，則會有在樹脂中殘留溶劑的情況，因其可塑化效果而導致樹脂的玻璃轉化溫度降低，致成為後述成形、延伸等加工步驟中出現品質變動的肇因。又，溶劑大多係使用二氯甲烷等鹵系有機溶劑，當在樹脂中有殘存鹵系溶劑的情況時，若使用該樹脂的成形體組裝於電子機器等之中，亦會成為金屬部遭腐蝕的原因。因為利用熔融聚合法所獲得的樹脂並未含有溶劑，因而亦有利於加工步驟、製品品質的安定化。

【0153】當利用熔融聚合法製造聚碳酸酯樹脂之際，將具有前述構造單元的單體、碳酸二酯及聚合觸媒進行混合，並在熔融下進行酯交換反應(或亦稱「縮聚反應」)，便可一邊將脫離成分排除於系統外，一邊提高反應率。在聚合末期時，於高溫、高真空條件下進行反應直到目標分子量為止。若反應完成，便從反應器中抽出熔融狀態的樹脂，便可獲得本發明的聚碳酸酯樹脂。

【0154】縮聚反應係藉由嚴格調整反應所使用總二羥基化合物與總二酯化合物的莫耳比率，便可控制反應速度及所獲得樹脂的分子量。聚碳酸酯樹脂的情況，碳酸二酯相對於總二羥基化合物的莫耳比率較佳係調整為 0.90~1.10、更佳係調整為 0.96~1.05、特佳係調整為 0.98~1.03。聚酯碳酸酯樹脂的情況，碳酸二酯與總二酯化合物的合計量相對於總二羥基化合物的莫耳比率，較佳係調整為

0.90~1.10、更佳係調整為 0.96~1.05、特佳係調整為 0.98~1.03。

【0155】若上述莫耳比率上下大幅偏離，便無法製造所需分子量的樹脂。又，若上述莫耳比率過小，則所製造樹脂的羥基末端會增加，會有樹脂之熱安定性惡化的情況。又，在樹脂中會殘存頗多的未反應二羥基化合物，導致成為爾後在成形加工步驟造成成形機髒污、成形品外觀不良的肇因。另一方面，若上述莫耳比率過大，則在同一條件下的酯交換反應速度會降低，或者所製造樹脂中的碳酸二酯、二酯化合物之殘存量增加，而該殘存的低分子成分同樣地會有導致成形加工步驟出現問題的可能性。

【0156】熔融聚合法通常係依 2 階段以上的多段式步驟實施。縮聚反應係可使用 1 個聚合反應器，依序變更條件並依 2 階段以上的步驟實施，亦可使用 2 個以上的反應器，分別改變各自的條件再依 2 階段以上的步驟實施；但就從生產效率的觀點，最好使用 2 個以上、較佳係 3 個以上的反應器實施。縮聚反應係可為批次式、連續式或批次式與連續式的組合，但就從生產效率與品質安定性的觀點，較佳係連續式。

【0157】縮聚反應中，適當控制反應系統內的溫度與壓力之平衡係屬重要事項。若溫度、壓力中之任一者太早變化，便會有未反應單體被餽出於反應系統外的可能性。結果，二羥基化合物與二酯化合物的莫耳比率會出現變化，導致有無法獲得所需分子量樹脂的情況。

【0158】再者，縮聚反應的聚合速度係利用羥基末端、與酯基末端或碳酸酯基末端的平衡進行控制。所以，特別係依連續式施行聚合的情況，若因未反應單體遭餽出而導致末端基的平衡出現變

動，便難將聚合速度控制在一定，導致所獲得之樹脂的分子量變動有變大之可能性。因為樹脂的分子量係與熔融黏度相關，因而當所獲得樹脂施行成形加工時，熔融黏度若出現變動，會有導致無法獲得均勻尺寸成形品等問題的可能性。

【0159】再者，若未反應單體被餾出，則不僅末端基的平衡，就連樹脂的共聚合組成亦會偏離所期望之組成，亦會有對機械物性、光學特性構成影響的可能性。本發明的相位差薄膜中，因為相位差的波長色散性係利用樹脂中的第系單體與其他共聚合成分的比率進行控制，因而若聚合中的比率崩潰，便會有無法獲得如所設計光學特性的可能性。

【0160】以下，針對熔融縮聚反應的步驟，就使單體消耗而生成寡聚體的階段、以及進行聚合直到所需分子量為止而生成聚合物的階段分開進行說明。

【0161】具體而言，第 1 段反應的反應條件係可採用以下的條件。即，聚合反應器的內溫係設定在通常 130℃ 以上、較佳 150℃ 以上、更佳 170℃ 以上，且通常 250℃ 以下、較佳 240℃ 以下、更佳 230℃ 以下的範圍內。

【0162】再者，聚合反應器的壓力係設定在通常 70kPa 以下(以下所謂「壓力」係表示絕對壓力)、較佳 50kPa 以下、更佳 30kPa 以下，且通常 1kPa 以上、較佳 3kPa 以上、更佳係 5kPa 以上的範圍內。

【0163】再者，反應時間係設定在通常 0.1 小時以上、較佳 0.5 小時以上，且通常 10 小時以下、較佳 5 小時以下、更佳 3 小時以下的範圍內。

【0164】第 1 段的反應係在一邊將由二酯化合物衍生生成的單羥基化合物餾除於反應系統外的情況下，一邊實施。例如當碳酸二酯係使用碳酸二苯酯的情況，第 1 段反應中被餾除於反應系統外的單羥基化合物便係酚。

【0165】第 1 段反應中，反應壓力越低，便越能促進聚合反應，但另一方面未反應單體的餾出會變多。為能兼顧抑制未反應單體的餾出、與利用減壓促進反應，使用具備回流冷卻器的反應器便屬有效方法。特別係在未反應單體較多的反應初期最好使用回流冷卻器。

【0166】第 2 段反應係將反應系統的壓力從第 1 段壓力逐漸下降，而將接著生成的單羥基化合物排除於反應系統外，一邊將最終的反應系統壓力設為 5kPa 以下、較佳 3kPa 以下、更佳 1kPa 以下。又，內溫係設定為通常 210℃ 以上、較佳 220℃ 以上，且通常 270℃ 以下、較佳 260℃ 以下的範圍內。

【0167】再者，反應時間係設定為通常 0.1 小時以上、較佳 0.5 小時以上、更佳 1 小時以上，且通常 10 小時以下、較佳 5 小時以下、更佳 3 小時以下的範圍內。為能抑制著色、熱劣化，獲得色相、熱安定性均良好的樹脂，最好將全反應階段的內溫最高溫度設為 270℃ 以下、較佳 265℃ 以下、更佳 260℃ 以下。

【0168】聚合時能使用的酯交換反應觸媒(以下簡稱「觸媒」、「聚合觸媒」)，會對反應速度，以及經縮聚所獲得樹脂的色調、熱安定性構成非常大的影響。所使用的觸媒係在能滿足所製造樹脂的透明性、色相、耐熱性、熱安定性、及機械強度之前提下，其餘並無限定，可例如長週期型週期表 IA 族或 IIA 族(以下簡稱「IA

族」、「IIA 族」)的金屬化合物、鹼性硼化合物、鹼性磷化合物、鹼性鉍化合物、胺系化合物等鹼性化合物。較佳係使用從長週期型週期表第 IIA 族金屬及鋰所構成群組中選擇至少 1 種的金屬化合物。

【0169】上述 IA 族金屬化合物係例如可採用以下化合物，但亦可採用該等以外的 IA 族金屬化合物。

氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銻、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鋰、碳酸氫銻、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸銻、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸鋰、醋酸銻、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鋰、硬脂酸銻、氫化硼鈉、氫化硼鉀、氫化硼鋰、氫化硼銻、四苯基硼酸鈉、四苯基硼酸鉀、四苯基硼酸鋰、四苯基硼酸銻、苯甲酸鈉、苯甲酸鉀、苯甲酸鋰、苯甲酸銻、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鋰、磷酸氫二銻、苯基磷酸二鈉、苯基磷酸二鉀、苯基磷酸二鋰、苯基磷酸二銻；鈉、鉀、鋰、銻的醇鹽；酚鹽、雙酚 A 的二鈉鹽、二鉀鹽、二鋰鹽、二銻鹽。該等之中，就從聚合活性、與所獲得樹脂的色相之觀點，較佳係使用鋰化合物。

【0170】上述 IIA 族金屬化合物係例如可採用以下化合物，但亦可採用該等以外的 IIA 族金屬化合物。

氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鎂、氫氧化鋇、碳酸氫鈣、碳酸氫鋇、碳酸氫鎂、碳酸氫鋇、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋇、醋酸鈣、醋酸鋇、醋酸鎂、醋酸鋇、硬脂酸鈣、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋇。該等之中，較佳係使用鎂化合物、鈣化合物、鋇化合物，就從聚合活性、與所獲得樹脂的色相之觀點，更佳係使用鎂化合物及/或鈣化合物、特佳係使用鈣化合物。

【0171】另外，亦可與上述 IA 族金屬化合物及/或 IIA 族金屬

化合物，一起輔助性併用鹼性硼化合物、鹼性磷化合物、鹼性鉍化合物、胺系化合物等鹼性化合物，但較佳係使用從長週期型週期表第 IIA 族金屬，及鋰所構成群組中選擇至少 1 種的金屬化合物。

【0172】上述聚合觸媒的使用量通常係聚合時所使用總二羥基化合物每 1mol 為 $0.1\mu\text{mol}$ ~ $300\mu\text{mol}$ 、較佳 $0.5\mu\text{mol}$ ~ $100\mu\text{mol}$ 。當上述聚合觸媒係使用從長週期型週期表第 IIA 族金屬及鋰所構成群組中選擇至少 1 種金屬化合物的情況，特別係使用鎂化合物及/或鈣化合物的情況時，金屬量係上述總二羥基化合物每 1mol，通常使用 $0.1\mu\text{mol}$ 以上、較佳 $0.3\mu\text{mol}$ 以上、更佳 $0.5\mu\text{mol}$ 以上的上述聚合觸媒。又，上述聚合觸媒的使用量較佳係 $30\mu\text{mol}$ 以下、更佳係 $20\mu\text{mol}$ 以下、特佳係 $10\mu\text{mol}$ 以下。

【0173】再者，當使用單體係二酯化合物製造聚酯碳酸酯樹脂時，可併用上述鹼性化合物，或者亦可未併用而使用鈦化合物、錫化合物、鋇化合物、銻化合物、鋳化合物、鉛化合物、鐵化合物、鋅化合物、錳化合物等酯交換觸媒。該等酯交換觸媒的使用量相對於反應所使用總二羥基化合物 1mol，金屬量通常使用 $1\mu\text{mol}$ ~ 1mmol 範圍內、較佳係 $5\mu\text{mol}$ ~ $800\mu\text{mol}$ 範圍內、更佳係 $10\mu\text{mol}$ ~ $500\mu\text{mol}$ 。

【0174】若觸媒量過少則聚合速度會變慢，因而若欲獲得所期望分子量的樹脂，便不得不提高相當於此部分的聚合溫度。所以，所獲得樹脂的色相惡化之可能性提高，且未反應原料在聚合途中便揮發，導致二羥基化合物與二酯化合物的莫耳比率崩潰，有無法到達所期望分子量的可能性。另一方面，若聚合觸媒的使用量過多，便會併發不被喜好的副反應，會有導致所獲得樹脂色相惡化、成形加工時發生樹脂著色、分解的可能性。

【0175】即便為 IA 族金屬，若鈉、鉀、銨在樹脂中含量偏多，便會有對色相造成不良影響的可能性。然而，該等金屬不僅來自所使用的觸媒，亦會有從原料、反應裝置混入的情況。不管出自何處，樹脂中的該等金屬之化合物合計量，依金屬量在上述總二羥基化合物每 1mol 中較佳係 $2\mu\text{mol}$ 以下、更佳係 $1\mu\text{mol}$ 以下、特佳係 $0.5\mu\text{mol}$ 以下。

【0176】本發明的聚碳酸酯樹脂如前述經聚合後，通常施行冷卻固化，再利用旋轉式切割刀等便可顆粒化。顆粒化的方法並無限定，可例如：從最終段的聚合反應器中以熔融狀態抽出，再以股條形態施行冷卻固化並顆粒化的方法；從最終段的聚合反應器中以熔融狀態將樹脂供應給單軸或雙軸擠出機，並施行熔融擠出後，再施行冷卻固化並顆粒化的方法；或從最終段的聚合反應器中以熔融狀態抽出，再以股條形態施行冷卻固化並先施行顆粒化後，再度將樹脂供應給單軸或雙軸擠出機，經施行熔融擠出後，再施行冷卻固化並顆粒化的方法等。

【0177】

[本發明聚碳酸酯樹脂的較佳物性]

依此所獲得第一態樣及第二態樣聚碳酸酯樹脂的分子量，係可以比濃黏度表示。若樹脂的比濃黏度過低，則會有成形品的機械強度變小的可能性。所以，比濃黏度通常係 0.20dL/g 以上、較佳係 0.25dL/g 以上。另一方面，若樹脂的比濃黏度過大，則成形時的流動性會降低，會有生產性、成形性降低的傾向。所以，比濃黏度通常係 1.00dL/g 以下、較佳係 0.80dL/g 以下、更佳係 0.70dL/g 以下。

【0178】再者，本發明第三態樣聚碳酸酯樹脂的分子量亦可以

比濃黏度表示。若樹脂的比濃黏度過低，便會有成形品的機械強度變小之可能性。所以，比濃黏度通常係 0.20dL/g 以上、更佳係 0.25dL/g 以上。另一方面，若樹脂的比濃黏度過大，則在成形時的流動性降低，會有生產性、成形性降低的傾向。所以，比濃黏度通常係 0.80dL/g 以下、較佳係 0.70dL/g 以下、更佳係 0.60dL/g 以下。另外，比濃黏度係溶劑使用二氯甲烷，將試料濃度精密調整為 0.6g/dL，在溫度 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 下，使用烏伯羅德式黏度計進行測定。

【0179】因為上述比濃黏度係與樹脂的熔融黏度具關連性，因而通常可將聚合反應器的攪拌動力、移送熔融樹脂的齒輪泵之吐出壓等，作為運轉管理的指標。即，在上述運轉機器的指示值到達目標值之階段，便藉由將反應器的壓力回復至常壓，或從反應器中抽出樹脂，而使聚合反應停止。

【0180】本發明聚碳酸酯樹脂的熔融黏度係在溫度 240°C 、剪切速度 91.2sec^{-1} 測定條件下，較佳為 $800\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且 $7000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。熔融黏度的下限依序較佳係 $900\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1200\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上，更佳係 $1500\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、特佳係 $2000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。熔融黏度的上限更佳係 $6500\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又更佳係 $6000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、特佳係 $5500\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、最佳係 $5000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下。另外，熔融黏度係使用毛細管流變儀(東洋精機製作所(股)製)測定。若熔融黏度在上述範圍內，便具有充分的機械物性，可依能抑制樹脂熱劣化的溫度範圍施行熔融加工。

【0181】本發明第一態樣及第二態樣聚碳酸酯樹脂的玻璃轉化溫度，較佳係 120°C 以上且 200°C 以下。下限依序更佳係 125°C 以上、 130°C 以上、 135°C 以上，特佳係 140°C 以上、最佳係 150°C 以

上。上限更佳係 190℃ 以下、特佳係 180℃ 以下、最佳係 170℃ 以下。

【0182】本發明第三態樣聚碳酸酯樹脂的玻璃轉化溫度較佳係 120℃ 以上且 180℃ 以下。下限依序較佳係 125℃ 以上、130℃ 以上、140℃ 以上，更佳係 150℃ 以上、特佳係 155℃ 以上。上限更佳係 175℃ 以下、特佳係 170℃ 以下。

【0183】玻璃轉化溫度係可利用本發明所使用構造單元與其他構造單元的共聚合比率進行調整。若玻璃轉化溫度過低，便會有耐熱性變差的傾向，會有使用環境下的成形體諸項物性(光學特性、機械物性、尺寸等)可靠度惡化的可能性。另一方面，若玻璃轉化溫度過高，則會有熔融加工性惡化、成形品的尺寸精度惡化，或損及透明性的情況。

【0184】當縮聚反應係使用二酯化合物的情況，因為副產的單羥基化合物會殘存於樹脂中，因而會有在熔融加工時揮發成為臭氣而導致作業環境惡化、污染成形機，或損及成形品外觀的可能性。特別係使用屬於有效碳酸二酯的碳酸二苯酯(DPC)時，其副產酚的沸點較高，即便減壓下的反應仍無法充分除去，容易殘存於樹脂中。

【0185】所以，樹脂中所含由碳酸二酯衍生的單羥基化合物較佳係 1000 重量 ppm 以下。更佳係 700 重量 ppm 以下、特佳係 500 重量 ppm 以下。

【0186】另外，單羥基化合物係為解決上述問題，雖含有量越少越好，但在熔融聚合法時頗難將樹脂中殘存的單羥基化合物降為零，為將其除去便必需耗費極大的勞力。通常藉由將單羥基化合物的含有量降低至 1 重量 ppm，便可充分抑制上述問題。

【0187】為降低樹脂中所殘存由碳酸二酯衍生之單羥基化合物等低分子成分，利用擠出機對樹脂施行去揮發處理，或者將聚合末期的壓力設為 3kPa 以下、較佳 2kPa 以下、更佳 1kPa 以下便屬有效之方法。

【0188】使聚合末期的壓力降低時，若過度降低反應壓力，則分子量會急遽上升，而有反應較難控制的情況，因而最好將樹脂的末端基濃度設為羥基末端過剩，或酯基末端過剩，在使末端基平衡偏頗情況下進行製造。末端基平衡係可利用總二羥基化合物與總二酯化合物的裝填莫耳比進行調節。

【0189】再者，不僅上述單羥基化合物，在樹脂中亦會殘存未反應的單體成分並成為低分子成分的可能性。特別係容易殘存碳酸二酯，與含有上式(6)所示 SBI 構造單元的二羥基化合物。與殘存單羥基化合物同樣地，藉由控制末端基平衡、聚合末期的反應壓力，或利用擠出機對樹脂施行去揮發處理，亦可能將該等成分降低至特定量以下。本發明樹脂中，碳酸二酯的含有量較佳係 300 重量 ppm 以下、更佳係 200 重量 ppm 以下、特佳係 150 重量 ppm 以下。又，上式(6)所示二羥基化合物的含有量較佳係 1000 重量 ppm 以下、更佳係 700 重量 ppm 以下、特佳係 500 重量 ppm 以下。

【0190】另外，為解決上述問題，碳酸二酯及式(6)所示二羥基化合物的含有量越少越好，但在熔融聚合法時頗難將樹脂中殘存的碳酸二酯設為零，為將其除去必需耗費極大勞力。通常藉由將碳酸二酯的含有量降低至 1 重量 ppm，便可充分抑制上述問題。

【0191】本發明第一態樣及第二態樣聚碳酸酯樹脂的鉛筆硬度較佳係達 HB 以上、更佳係達 F 以上。因為本發明所使用上式(1)

或(2)所示構造單元係屬於鉛筆硬度較高的成分，因而藉由提高該等的共聚合比率，便可達成上述鉛筆硬度。

【0192】本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，在後述耐候性試驗條件下，厚度 3mm 平板成形體的 YI(黃變指數，yellowness index)，在紫外光照射前後的差(Δ YI)較佳係在 1.0 以下。更佳係 0.8 以下、特佳係 0.5 以下。

【0193】若在紫外光照射下的著色較小，便可適用於戶外日光曝曬場所的使用用途。又，藉由將後述紫外線吸收劑添加於聚碳酸酯樹脂中，便可減小上述 Δ YI；但若成為基材的聚碳酸酯樹脂之 Δ YI 大於上述範圍，則紫外線吸收劑的需要量便會增加，因而在成形加工時會造成紫外線吸收劑滲出、容易導致成形機髒污、成形品外觀不良等問題。

【0194】本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂最好在後述沸水浸漬試驗中，不會發生平板成形體的形狀變化、白化、龜裂等情形。藉由具有此種特性，便可適用於講求高溫高濕度條件下之可靠度的用途。如上述的耐濕熱性係藉由提高聚碳酸酯樹脂的玻璃轉化溫度、降低吸水率等便可達成。該等物性係利用本發明所使用之各種構造單元的共聚合比率便可調整。

【0195】本發明聚碳酸酯樹脂的光彈性模數較佳係 $30 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、更佳係 $25 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、特佳係 $20 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下、最佳係 $17 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 以下。特別係使用於相位差薄膜的情況下，若光彈性模數過大，則當使相位差薄膜貼合於偏光板時，會有造成畫面周圍出現像白模糊般影像品質降低之可能性。特別係使用於大型顯示裝置、可撓性顯示器等的情況，此項問題會明顯浮現。

【0196】本發明聚碳酸酯樹脂係由上式(1)所示構造單元與脂肪族構造單元構成，藉由未使用其他的芳香族構造，便可抑低光彈性模數。

【0197】本發明的聚碳酸酯樹脂在後述延伸條件下顯現的雙折射(Δn)較佳係 0.0005 以上、更佳係 0.001 以上。當顯現的雙折射小於上述範圍之情況時，為能獲得所需的相位差便必需增加薄膜的膜厚，導致顯示器的厚度增加，就從材料成本的觀點亦屬不利。

【0198】

[添加劑]

本發明的聚碳酸酯樹脂中，在不致損及本發明目的之範圍內，尚可含有通常所使用的熱安定劑、抗氧化劑、觸媒去活劑、紫外線吸收劑、光安定劑、脫模劑、染顏料、衝擊改質劑、抗靜電劑、滑劑、潤滑劑、可塑劑、相容劑、核劑、難燃劑、無機填充劑、發泡劑等。

【0199】

(熱安定劑)

本發明的聚碳酸酯樹脂中，視需要，為防止在熔融加工等之時出現分子量降低、色相惡化等情形，可摻合熱安定劑。該熱安定劑係可例如通常周知的受阻酚系熱安定劑及/或磷系熱安定劑。

【0200】受阻酚系化合物係例如可採用以下的化合物。例如：2,6-二第三丁基酚、2,4-二第三丁基酚、2-第三丁基-4-甲氧基酚、2-第三丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二第三丁基-4-甲基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,5-二第三丁基氫醌、正十八烷基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥苯基)丙酸酯、丙烯酸-2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基

-2'-羥苄基)-4-甲基苯酯、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-環己基-4-甲基酚)、2,2'-亞乙基-雙-(2,4-二第三丁基酚)、四[亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥苄基)丙酸酯]甲烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)苯等。其中，較佳係使用四[亞甲基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥苄基)丙酸酯]甲烷、正十八烷基-3-(3',5'-二第三丁基-4'-羥苄基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二第三丁基-4-羥苄基)苯。

【0201】磷系化合物係例如可採用以下所示的亞磷酸、磷酸、亞膦酸、膦酸及該等的酯等，但亦可採用該等化合物以外的磷系化合物。例如：亞磷酸三苯酯、亞磷酸三(壬基苯酯)、亞磷酸三(2,4-二第三丁基苯酯)、亞磷酸三癸酯、亞磷酸三辛酯、亞磷酸三(十八烷基酯)、亞磷酸二癸基單苯酯、亞磷酸二辛基單苯酯、亞磷酸二異丙基單苯酯、亞磷酸單丁基二苯酯、亞磷酸單癸基二苯酯、亞磷酸單辛基二苯酯、雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、雙(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基單鄰聯苯酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸二異丙酯、4,4'-聯伸苯基二次膦酸四(2,4-二第三丁基苯酯)、苯膦酸二甲酯、苯膦酸二乙酯、苯膦酸二丙酯。該等熱安定劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

【0202】該熱安定劑係可在熔融聚合時添加於反應液中，亦可使用擠出機添加於樹脂中並施行混練。當利用熔融擠出法製造薄膜時，可在擠出機中添加上述熱安定劑等再施行製膜，亦可預先使用

擠出機，將上述熱安定劑等添加於樹脂中，再形成顆粒等形狀。

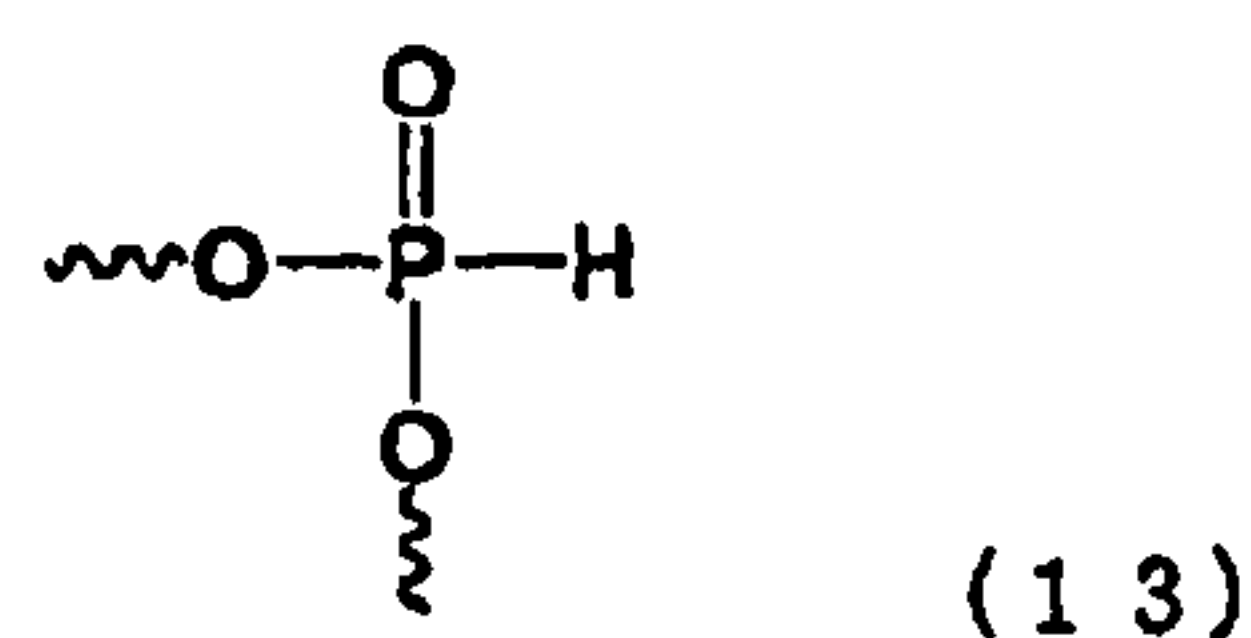
【0203】該等熱安定劑的摻合量係將樹脂設為 100 重量份時，較佳達 0.0001 重量份以上、更佳達 0.0005 重量份以上、特佳達 0.001 重量份以上，又，較佳在 1 重量份以下、更佳在 0.5 重量份以下、特佳在 0.2 重量份以下。

【0204】

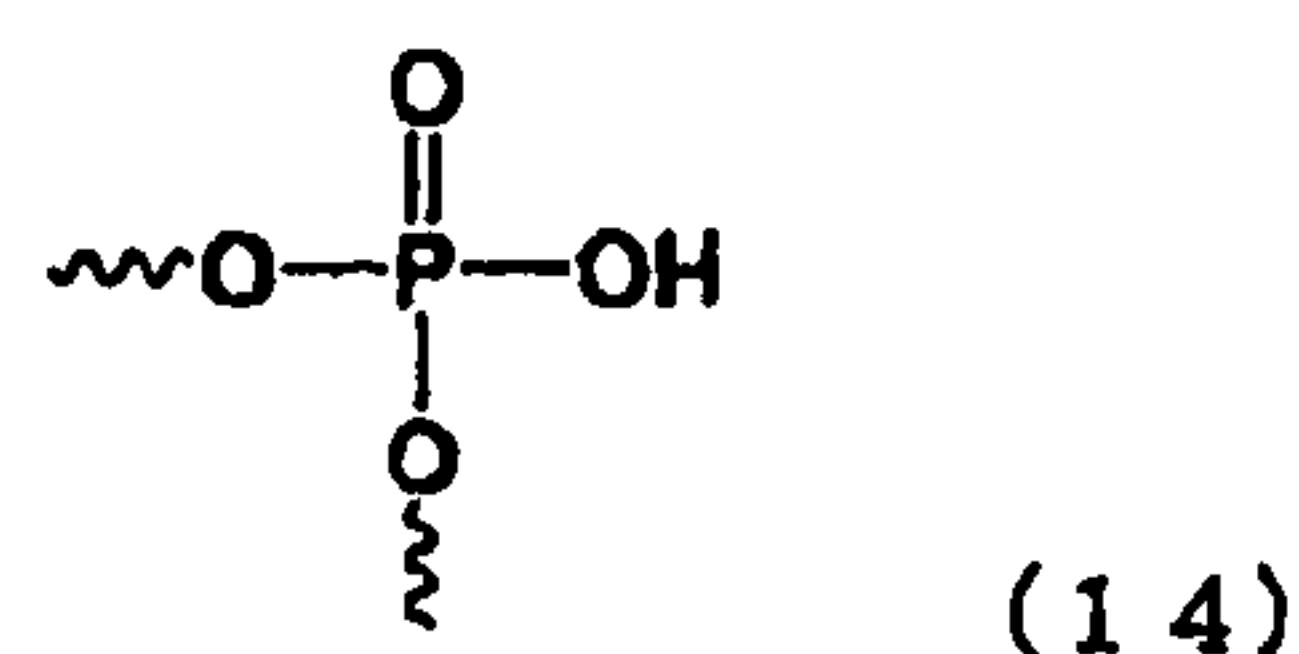
(觸媒去活劑)

本發明的聚碳酸酯樹脂中，為了能中和在聚合反應時所使用的觸媒使之去活化，而添加酸性化合物，便可提升色調及熱安定性。能當作觸媒去活劑使用的酸性化合物，係可使用具有羧酸基、磷酸基、磺酸基的化合物或該等的酯體等，但特別較佳係使用含有下式(13)或(14)所示部分構造的磷系化合物：

【0205】 [化 34]



【0206】 [化 35]



【0207】上式(13)或(14)所示磷系化合物係可例如：磷酸、亞磷酸、膦酸、連二磷酸、聚磷酸、膦酸酯、酸性磷酸酯等。上述之中，觸媒去活化與著色抑制效果更優異者係亞磷酸、膦酸、膦酸酯，更佳係亞磷酸。

【0208】膦酸係可例如：膦酸(亞磷酸)、甲膦酸、乙膦酸、乙烯膦酸(vinylphosphonic acid)、癸基膦酸、苯基膦酸、苄膦酸、胺

甲磷酸、亞甲基二磷酸、1-羥乙烷-1,1-二磷酸、4-甲氧基苯基磷酸、氨基三(亞甲磷酸)、丙磷酸酐等。

【0209】磷酸酯係可例如：磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸雙(2-乙基己酯)、磷酸二月桂酯、磷酸二油酯、磷酸二苯酯、磷酸二苳酯、甲磷酸二甲酯、甲磷酸二苯酯、乙磷酸二乙酯、苳磷酸二乙酯、苯基磷酸二甲酯、苯基磷酸二乙酯、苯基磷酸二丙酯、(甲氧基甲基)磷酸二乙酯、乙烯磷酸二乙酯、羥甲磷酸二乙酯、(2-羥乙基)磷酸二甲酯、對甲基苳磷酸二乙酯、二乙基膦醯基醋酸、二乙基膦醯基醋酸乙酯、二乙基膦醯基醋酸第三丁酯、(4-氯苳基)磷酸二乙酯、氰基磷酸二乙酯、氰基甲磷酸二乙酯、3,5-二第三丁基-4-羥苳磷酸二乙酯、二乙基膦醯基乙醛二乙縮醛、(甲硫基甲基)磷酸二乙酯等。

【0210】酸性磷酸酯係可例如：磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二乙酯、磷酸二丙酯、磷酸二丁酯、磷酸雙(丁氧基乙酯)、磷酸雙(2-乙基己酯)、磷酸二異十三烷基酯、磷酸二油酯、磷酸二硬脂酯、磷酸二苯酯、磷酸二苳酯等磷酸二酯；或二酯與單酯的混合物、氯磷酸二乙酯、磷酸硬脂鋅鹽等。

【0211】該等係可單獨使用 1 種、亦可依任意組合及比率混合使用 2 種以上。

【0212】若上述磷系化合物在樹脂中的添加量過少，則觸媒去活化、著色抑制的效果嫌不足；相對地若過多，則反會導致樹脂著色，或者在特別高溫高濕度下的耐久試驗中導致樹脂容易著色。上述磷系化合物的添加量係對應添加在聚合反應時所使用觸媒的量。相對於聚合反應時所使用觸媒的金屬 1mol，上述磷系化合物依

磷原子的量計較佳係 0.5 倍 mol 以上且 5 倍 mol 以下、更佳係 0.7 倍 mol 以上且 4 倍 mol 以下、特佳係 0.8 倍 mol 以上且 3 倍 mol 以下。

【0213】

(紫外線吸收劑、光安定劑)

本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，在防止因紫外線造成變色或產生霧度之目的下，可摻合紫外線吸收劑或光安定劑。

【0214】紫外線吸收劑係可例如：2-(2'-羥-5'-第三辛苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥苯基)-5-氯苯并三唑、2-(5-甲基-2-羥苯基)苯并三唑、2-[2-羥-3,5-雙(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亞甲基雙(4-異丙苯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-對苯雙(1,3-苯并噁吡-4-酮)等。

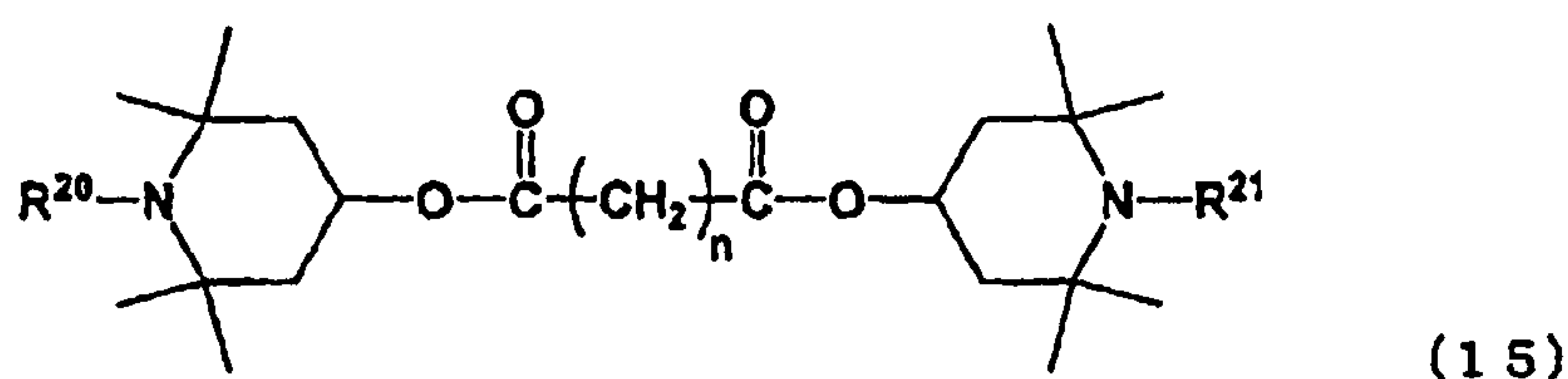
【0215】光安定劑係可例如具自由基捕捉作用的受阻胺化合物。已知習知芳香族聚碳酸酯樹脂其鹼性之鹼基成分，即便在常溫下仍呈不穩定狀態，已知即便利用胺化合物仍會水解；但本發明的聚碳酸酯樹脂能抑低水解等劣化作用，因而可大幅提升對紫外線等光的穩定性。

【0216】其中，較佳為環式構造其中一部分具氮原子之構造、更佳係具有哌啶構造。此處所規定的哌啶構造係在成為飽和六元環狀的胺構造前提下，可為任何構造，亦涵蓋哌啶構造其中一部分被取代基所取代者。

【0217】該哌啶構造亦可具有之取代基，係可例如碳數 4 以下的烷基，特別較佳係甲基。對於胺化合物，較佳係更進一步具有複數哌啶構造的化合物；當具有複數哌啶構造的情況，較佳係該等哌

啖構造利用酯構造相連結的化合物。就從取得容易度，與聚碳酸酯樹脂間之相溶性的觀點，較佳係下式(15)所示化合物，更佳係下式(15)中的 R^{20} 與 R^{21} 為氫原子，或甲基且 n 為 8 的化合物。

【0218】 [化 36]



【0219】 (式(15)中， R^{20} 與 R^{21} 係表示各自獨立的氫原子、取代或無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基。 n 係 1~20 的整數。)

【0220】 該等紫外線吸收劑及光安定劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上，但藉由併用紫外線吸收劑與光安定劑便可期待有相乘效果。

【0221】 紫外線吸收劑及光安定劑的摻合量，相對於聚碳酸酯樹脂 100 重量份，較佳係 0.001 重量份以上、更佳係 0.005 重量份以上，且較佳係 1 重量份以下、更佳係 0.5 重量份以下。若摻合量過多，便會有聚碳酸酯樹脂組成物遭著色的傾向，且在成形時會滲出而導致成形機髒污、成形品外觀不良的可能性。另一方面，若過少，則對耐候試驗會有無法充分獲得充分改良效果的可能性。

【0222】

(脫模劑)

本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，為能更加提升熔融成形時從模具的脫模性，亦可摻合脫模劑。脫模劑係可例如：高級脂肪酸；一元或多元醇的高級脂肪酸酯；蜜蠟等天然動物系蠟；

替換頁

棕櫚蠟等天然植物系蠟；石蠟等天然石油系蠟；褐煤蠟等天然煤炭系蠟；烯烴系蠟、聚矽氧油、有機聚矽氧烷等，較佳係高級脂肪酸、一元或多元醇的高級脂肪酸酯。

【0223】高級脂肪酸酯較佳係取代或無取代的碳數 1~20 之一元或多元醇，與取代或無取代的碳數 10~30 之飽和脂肪酸的部分酯或全酯。具體係可例如：硬脂酸單甘油酯、硬脂酸雙甘油酯、硬脂酸三酸甘油酯、硬脂酸單山梨酯、硬脂酸硬脂酯、廿二烷酸單甘油酯、廿二烷酸廿二烷基酯、季戊四醇單硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇單硬脂酸酯、棕櫚酸棕櫚酯、硬脂酸丁酯、月桂酸甲酯、棕櫚酸異丙酯、聯苯基聯苯酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、硬脂酸-2-乙基己酯、乙二醇二硬脂酸酯等。其中，較佳係使用硬脂酸單甘油酯、硬脂酸三酸甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯、廿二烷酸廿二烷基酯、乙二醇二硬脂酸酯。

【0224】高級脂肪酸較佳係取代或無取代的碳數 10~30 之飽和脂肪酸。此種飽和脂肪酸係可例如：肉豆蔻酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、廿二烷酸等。

【0225】該等脫模劑係可單獨使用 1 種、亦可混合使用 2 種以上。脫模劑的摻合量相對於聚碳酸酯樹脂 100 重量份，較佳係 0.01 重量份以上、更佳係 0.05 重量份以上、特佳係 0.1 重量份以上，另一方面，較佳係 1 重量份以下、更佳係 0.7 重量份以下、特佳係 0.5 重量份以下。

【0226】

(染顏料)

本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂中，為能抵消因聚

合體、紫外線吸收劑等所造成的偏黃色，亦可摻合發藍劑。發藍劑除有在目前聚碳酸酯樹脂使用之前提下，其餘並無特別的限制，較佳係蔥醌系染料。具體係可例如：溶劑紫 13[CA. No.(顏料索引 No)60725]、溶劑紫 31(CA. No.68210)、溶劑紫 33(CA. No.60725)、溶劑藍 94(CA. No.61500)、溶劑紫 36(CA. No.68210)、溶劑藍 97(BAYER 公司製「Macrolex Violet RR」)、溶劑藍 45(CA. No.61110)等。

【0227】該等發藍劑係可單獨使用 1 種、亦可併用 2 種以上。

發藍劑的摻合量相對於聚碳酸酯樹脂 100 重量份，通常係 1×10^{-5} 重量份以上、較佳係 5×10^{-5} 重量份以上，且通常係 1×10^{-3} 重量份以下、較佳係 5×10^{-4} 重量份以下。

【0228】

(聚合物混合體)

本發明的聚碳酸酯樹脂在改質機械特性、耐溶劑性等特性之目的下，亦可與例如芳香族聚碳酸酯、芳香族聚酯、脂肪族聚酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚烯烴、壓克力、非晶質聚烯烴、ABS、AS、聚乳酸、聚丁烯琥珀酸酯等合成樹脂，或橡膠等之中 1 種或 2 種以上進行混練，而形成聚合物混合體。

【0229】上述添加劑及改質劑係使用轉鼓、V 型摻合機、諾塔混合機(Nauta Mixer)、班布瑞混合機、混練滾筒、擠出機等混合機，將上述成分同時或以任意順序添加於本發明所使用的樹脂中混合便可製造，就從提升分散性的觀點，尤其較佳係利用擠出機，特別係雙軸擠出機，進行混練。

【0230】

[本發明聚碳酸酯樹脂之用途]

依如上述所獲得之本發明第一態樣及第二態樣的聚碳酸酯樹脂，因為耐熱性、耐濕熱性及耐候性均優異，兼具雙折射及光彈性模數小，且具高透明性，因而可用於代替透明玻璃、光學薄膜、光碟、光學稜鏡、讀取物鏡等用途。

【0231】再者，本發明的聚碳酸酯樹脂因為熔融加工性亦優異，因而利用例如射出成形法、擠出成形法、壓縮成形法等通常周知的方法便可成為成形品。關於特別適用的相位差薄膜之製造方法，詳細說明如下。

另外，本發明第三態樣之特別目的係使用於相位差薄膜。

【0232】

[相位差薄膜之製造方法]

(未延伸薄膜之製造方法)

使用本發明聚碳酸酯樹脂製造未延伸薄膜的方法，係可採用例如：使樹脂溶解於溶劑中並澆鑄後，再除去溶劑的澆鑄法；或在未使用溶劑情況下，使樹脂熔融進行製膜的熔融製膜法。熔融製膜法具體係可例如：使用 T 型模頭的熔融擠出法、軋延成形法、熱壓法、共擠出法、共熔法、多層擠出、充氣成形法等。未延伸薄膜的製膜方法並無特別的限定，但因為澆鑄法會有因殘存溶劑而造成問題的可能性，因而較佳係熔融製膜法，尤其就從後續延伸處理的容易度觀點，較佳係使用 T 型模頭的熔融擠出法。

【0233】當利用熔融製膜法施行未延伸薄膜之成形的情況，較佳係將成形溫度設定在 280℃ 以下、更佳係 270℃ 以下、特佳係 265℃ 以下。若成形溫度過高，則會有因薄膜中的異物、氣泡產生而造

成的缺陷增加，或薄膜遭著色的可能性。

【0234】但，若成形溫度過低，則樹脂的熔融黏度變為過高，導致原料薄膜的成形趨於困難，會有較難製造均勻厚度之未延伸薄膜的可能性，因而成形溫度的下限通常係 200℃ 以上、較佳係 210℃ 以上、更佳係 220℃ 以上。此處所謂「未延伸薄膜的成形溫度」係指熔融製膜法進行成形時的溫度，通常係為在擠出熔融樹脂的模頭出口處測定之樹脂溫度值。

【0235】再者，若薄膜中有異物存在，當作為偏光板使用時便會辨識到洩光等缺點。為除去樹脂中的異物，最好在上述擠出機之後安裝高分子過濾器，經過濾樹脂後，才從模頭擠出並成形薄膜的方法。此時，擠出機、高分子過濾器及模頭必需利用配管相連接，以利移送熔融樹脂，但為盡量抑制配管內的熱劣化，依滯留時間最短的方式配置各設備係屬重要事項。又，經擠出後的薄膜搬送、捲取等步驟，係在無塵室內實施，謹慎注意要求薄膜上不要有異物附著。

【0236】未延伸薄膜的厚度係配合延伸後的相位差薄膜之膜厚設計、延伸倍率等延伸條件再行決定，但因為若過厚便容易發生厚度斑，若過薄則在搬送時、延伸時會有容易出現斷裂的可能性，所以通常係 30 μm 以上、較佳係 40 μm 以上、更佳係 50 μm 以上，且通常係 200 μm 以下、較佳係 160 μm 以下、更佳係 120 μm 以下。

【0237】再者，若未延伸薄膜有出現厚度斑，便會導致相位差薄膜出現相位差斑，因而使用為相位差薄膜之部分的厚度較佳係設定厚度 $\pm 3\mu\text{m}$ 以下、更佳係設定厚度 $\pm 2\mu\text{m}$ 以下、特佳係設定厚度 $\pm 1\mu\text{m}$ 以下。

【0238】未延伸薄膜的長度方向長度較佳係 500m 以上、更佳係 1000m 以上、特佳係 1500m 以上。就從生產性、品質的觀點，當製造本發明相位差薄膜之際，最好連續地進行延伸，通常在延伸開始時為能符合既定的相位差便必需進行條件調整，若薄膜的長度過短，則經條件調整後能獲取的製品量便會減少。

【0239】另外，本說明書中，所謂「長條」係指薄膜長度方向的尺寸充分大於寬度方向的尺寸，且實質上能朝長度方向捲繞呈線圈狀程度者。更具體係指薄膜的長度方向尺寸較寬度方向的尺寸大出 10 倍以上。

【0240】依如上述所獲得之未延伸薄膜的內部霧度較佳係 3% 以下、更佳係 2% 以下、特佳係 1% 以下。若未延伸薄膜的內部霧度大於上述上限值，便會引發光散射，例如當與偏光片進行積層時，會有成為發生偏光消除之原因的情況。內部霧度的下限值並無特別的限定，通常係 0.1% 以上。

【0241】內部霧度的測定係將事先施行霧度測定過的具黏著劑之透明薄膜，黏貼於未延伸薄膜的雙面上，使用經除去外部霧度影響狀態的樣品，從上述樣品的測定值中經扣減掉具黏著劑之透明薄膜的霧度值，將該值視為內部霧度的值。

【0242】未延伸薄膜的 b^* 值較佳係 3 以下。若薄膜的 b^* 值過大，便會發生著色等問題。 b^* 值更佳係 2 以下、特佳係 1 以下。另外， b^* 值係使用 Konica Minolta(股)製分光測色計 CM-2600d 進行測定。

【0243】未延伸薄膜係不管厚度如何，該薄膜本身的全光線穿透率較佳係達 80% 以上、更佳係達 85% 以上、特佳係達 90% 以上。若穿透率達上述下限以上，便可獲得著色較少的薄膜，當貼合於偏

光板之際，可成為偏光度及穿透率較高的圓偏光板，在使用於影像顯示裝置之際，能實現高顯示品質。另外，本發明薄膜的全光線穿透率上限並無特別的限制，通常在 99%以下。

【0244】

(相位差薄膜之製造方法)

藉由使上述未延伸薄膜進行延伸配向，便可獲得相位差薄膜。延伸方法係可使用例如：依朝至少一方向延伸方式，使用縱單軸延伸、拉幅機等的橫單軸延伸；或者組合該等地同步雙軸延伸、逐次雙軸延伸等公知方法。延伸係可依批次式實施，但就從生產性而言，最好採連續式實施。又，相較於批次式之下，連續式的方法比較能獲得薄膜面內的相位差變動較少之相位差薄膜。

【0245】延伸溫度係相對於使用為原料的樹脂之玻璃轉化溫度(T_g)，在($T_g-20^{\circ}\text{C}$)~($T_g+30^{\circ}\text{C}$)範圍內、較佳($T_g-10^{\circ}\text{C}$)~($T_g+20^{\circ}\text{C}$)、更佳($T_g-5^{\circ}\text{C}$)~($T_g+15^{\circ}\text{C}$)範圍內。

【0246】延伸倍率係依照目標相位差值而決定，較佳係縱、橫分別為 1.2 倍~4 倍、更佳係 1.5 倍~3.5 倍、特佳係 2 倍~3 倍。若延伸倍率過小，則能獲得所需配向度與配向角的有效範圍將變狹窄。另一方面，若延伸倍率過大，則延伸中的薄膜會有出現斷裂或皺折的可能性。

【0247】延伸速度亦是配合目的再行適當選擇，若下述數式所示應變速度表示，便可依成為通常 50%~2000%、較佳 100%~1500%、更佳 200%~1000%、特佳 250%~500%的方式選擇。

【0248】若延伸速度過大，便會有導致延伸時出現斷裂、或因在高溫條件下長期使用而造成光學特性變動增大之可能性。又，若

延伸速度過小，則不僅生產性降低，亦會有為能獲得所需相位差便必需過度增加延伸倍率的情況。

$$\text{應變速度}(\%/分) = \{\text{延伸速度}(\text{mm}/分) / \text{原料薄膜長度}(\text{mm})\} \times 100$$

【0249】薄膜經延伸後，視需要亦可利用加熱爐施行熱固定處理，亦可控制拉幅機的寬度、或調整輥圓周速率而實施緩和步驟。熱固定處理的溫度係相對於未延伸薄膜所使用樹脂的玻璃轉化溫度(T_g)，依 $60^\circ\text{C} \sim (T_g)$ 、較佳 $70^\circ\text{C} \sim (T_g - 5^\circ\text{C})$ 範圍實施。若熱處理溫度過高，則會有利用延伸所獲得分子的配向出現凌亂、大幅低於所需相位差的可能性。

【0250】再者，當設有緩和步驟的情況，相對於經利用延伸而擴展的薄膜寬度，藉由使其收縮 95%~99%，便可除去延伸薄膜中所生成的應力。此時，對薄膜施加的處理溫度係與熱固定處理溫度同樣。藉由施行如上述的熱固定處理及緩和步驟，便可抑制因高溫條件下的長期使用所造成光學特性變動。

【0251】本發明的相位差薄膜係藉由適當選擇/調整此種延伸步驟的處理條件便可製作。

【0252】本發明的相位差薄膜在波長 550nm 下的面內雙折射 (Δn) 較佳係 0.001 以上、更佳係 0.002 以上、特佳係 0.0025 以上。因為相位差係與薄膜的厚度(d)及雙折射(Δn)成比例，因而藉由將雙折射設為上述特定範圍內，便可使較薄的薄膜呈現出如設計般的相位差，能輕易製作適用於薄型機器的薄膜。

【0253】為使顯現出高雙折射，必需採行降低延伸溫度、提高延伸倍率等條件，俾提升聚合物分子的配向度，但因為在此種延伸條件下容易導致薄膜出現斷裂，因而所使用樹脂的韌性越優異越有

利。

【0254】本發明的相位差薄膜係依照相位差的設計值而有所差異，厚度較佳係 $70\mu\text{m}$ 以下。又，相位差薄膜的厚度更佳係 $60\mu\text{m}$ 以下、特佳係 $55\mu\text{m}$ 以下、最佳係 $50\mu\text{m}$ 以下。

【0255】另一方面，若厚度過薄，則薄膜的取用較為困難，在製造中會發生皺折或引發斷裂，因而本發明相位差薄膜的厚度下限較佳係 $10\mu\text{m}$ 以上、更佳係 $15\mu\text{m}$ 以上。

【0256】本發明第一態樣及第二態樣的相位差薄膜，依波長 450nm 所測定相位差(R_{450})相對於依波長 550nm 所測定相位差(R_{550})之比的波長色散(R_{450}/R_{550})值，較佳係 0.5 以上且 1.03 以下。又，上述波長色散值更佳係 0.7 以上且 1.01 以下、特佳係 0.75 以上且 1.00 以下、最佳係 0.8 以上且 0.98 以下。

【0257】若上述波長色散的值在該範圍內，便可在可見區域的廣波長範圍中獲得理想的相位差特性。例如 $1/4$ 波長板係製作具有此種波長依存性的相位差薄膜，藉由貼合於偏光板，圓偏光板等便可製作，色相之波長依存性較少的偏光板及顯示裝置亦可能實現。另一方面，當上述比率逾越該範圍外時，色相的波長依存性會變大，在可見區域的所有波長下，光學補償會消失，造成因光穿過偏光板、顯示裝置等而造成著色、對比降低等問題發生。

【0258】本發明第三態樣的相位差薄膜，依波長 450nm 所測定相位差(R_{450})相對於依波長 550nm 所測定相位差(R_{550})之比的波長色散(R_{450}/R_{550})值係 0.50 以上且 1.03 以下。

【0259】在適用於扁平波長色散性的用途，波長色散(R_{450}/R_{550})值更佳係 0.98 以上且 1.02 以下。又，當使用於 $1/4$ 波

長板時，波長色散(R450/R550)值更佳係 0.70 以上且 0.96 以下、特佳係 0.75 以上且 0.94 以下、最佳係 0.78 以上且 0.92 以下。

【0260】若波長色散值在上述該範圍內，便可在可見區域的廣波長範圍內獲得理想的相位差特性。例如 1/4 波長板係製作具有此種波長依存性的相位差薄膜，藉由貼合於偏光板，圓偏光板等便可製作，色相之波長依存性較少的偏光板及顯示裝置亦可能實現。另一方面，當上述比率逾越該範圍外時，色相的波長依存性會變大，在可見區域的所有波長下，光學補償會消失，造成因光穿過偏光板、顯示裝置等而造成著色、對比降低等問題發生。

【0261】本發明第一態樣及第二態樣的相位差薄膜，依照後述測定方法獲得的吸水率較佳係 3.0 重量%以下、更佳係 2.5 重量%以下。若大於 3.0 重量%，則會有在濕度環境下的光學特性耐久性變差的不良傾向。另一方面，吸水率的下限較佳係 0.5 重量%以上。

【0262】藉由具有某程度的親水性、極性，當使該薄膜貼合於其他薄膜等之時，便具有能輕易確保接著性的傾向。例如在貼合於偏光板之際，因為薄膜屬親水性，因而水的接觸角亦低，可輕易自由設計接著劑，並可設計高接著性。若吸水率未滿 0.5 重量%時，便成為疏水性，水的接觸角亦高，導致接著性的設計趨於困難。又，薄膜會有容易帶電、捲入異物等情形，當組裝於圓偏光板、影像顯示裝置中之際，會有發生外觀缺點變多的問題傾向。

【0263】本發明第三態樣的相位差薄膜，依照後述測定方法獲得的吸水率較佳係 3.5 重量%以下、更佳係 3.0 重量%以下。若大於 3.5 重量%，則會有濕度環境下的光學特性耐久性變差之不良傾向。另一方面，吸水率的下限較佳係 0.5 重量%以上。

【0264】藉由具有某程度的親水性、極性，當使該薄膜貼合於其他薄膜等之時，便具有能輕易確保接著性的傾向。例如在貼合於偏光板之際，因為薄膜屬親水性，因而水的接觸角亦低，可輕易自由設計接著劑，並可設計高接著性。若吸水率未滿 0.5 重量%時，便成為疏水性，水的接觸角亦高，導致接著性的設計趨於困難。又，薄膜會有容易帶電、捲入異物等情形，當組裝於圓偏光板、影像顯示裝置中之際，會有發生外觀缺點變多的問題傾向。

【0265】上述相位差薄膜係與公知偏光薄膜進行積層貼合，再裁剪為所需尺寸便成為圓偏光板。該圓偏光板可使用於例如各種顯示器[液晶顯示裝置、有機 EL 顯示裝置、電漿顯示裝置、FED 場發射顯示裝置、SED 表面傳導電子發射顯示裝置(Surface-conduction Electron-emitter Display, SED)]的視角補償用、抗外光反射用、顏色補償用、直線偏光轉換為圓偏光用等。

[實施例]

【0266】以下，利用實施例及比較例，針對本發明進行更詳細說明，惟本發明在不逾越主旨之前提下，並不僅侷限於以下的實施例。

本發明樹脂、成形品及相位差薄膜的特性評價，係依照下述方法實施。另外，特性評價手法並不僅侷限於以下的方法，熟習此技術者均可適當選擇。

【0267】

<本發明第一及第二態樣之實施例>

(1)聚碳酸酯樹脂之比濃黏度

使聚碳酸酯樹脂溶解於二氯甲烷中，調製成濃度 0.6g/dL 的樹

脂溶液。使用森友理化工業公司製烏伯羅德式黏度管，依溫度 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 施行測定，測得溶劑的通過時間 t_0 、及溶液的通過時間 t 。使用所獲得 t_0 及 t 值，由下式(i)求取相對黏度 η_{rel} ，更使用所獲得相對黏度 η_{rel} ，利用下式(ii)求取比黏度 η_{sp} 。

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0 \quad (\text{i})$$

$$\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (\text{ii})$$

然後，所獲得比黏度 η_{sp} 除以濃度 $c[\text{g/dL}]$ 便求得濃黏度 η_{sp}/c 。該值越高則分子量越大。

【0268】

(2)聚碳酸酯樹脂之熔融黏度

顆粒狀聚碳酸酯樹脂依 90°C 施行 5 小時以上的真空乾燥。使用經乾燥的顆粒，利用東洋精機製作所(股)製毛細管流變儀施行測定。測定溫度設為 240°C ，在剪切速度 $9.12 \sim 1824 \text{sec}^{-1}$ 間測定熔融黏度，使用 91.2sec^{-1} 時的熔融黏度值。另外，孔口係使用模頭徑 $\phi 1\text{mm} \times 10\text{mmL}$ 者。

【0269】

(3)聚碳酸酯樹脂之玻璃轉化溫度(Tg)

聚碳酸酯樹脂的玻璃轉化溫度係使用 SII 奈米科技公司製微差掃描熱量計 DSC6220 測定。將約 10mg 樹脂裝入同公司製鋁鍋中並密封，於 50mL/分的氮氣流下，依升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 從 30°C 升溫至 250°C 。經保持溫度 3 分鐘後，再依 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度冷卻至 30°C 。依 30°C 保持 3 分鐘，再度依 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度升溫至 200°C 。從第 2 次升溫所獲得 DSC 數據，求取由低溫側基線朝高溫側延長的直線，與從玻璃轉化階段狀變化部分的曲線斜率最大之點所拉出切線的交

點溫度，外插求出玻璃轉化開始溫度，並將其設為玻璃轉化溫度。

【0270】

(4)聚碳酸酯樹脂中的單羟基化合物、碳酸二酯及上述式(6)所示二羟基化合物之含有量測定

精秤聚碳酸酯樹脂試料約 1g，溶解於二氯甲烷 5mL 中形成溶液之後，添加丙酮使總量成為 25mL，施行再沉澱處理。接著，針對該處理液利用液相色層分析儀施行測定。

所使用的裝置與條件係如下：

- 裝置：島津製作所(股)製

系統控制器：CBM-20A

泵：LC-10AD

管柱烤箱：CTO-10ASvp

檢測器：SPD-M20A

分析管柱：Cadenza CD-18 4.6mm ϕ × 250mm

烤箱溫度：60℃

- 檢測波長：220nm

- 析出液：A 液：0.1%磷酸水溶液、B 液：乙腈

在 10 分鐘內從 A/B=50/50(vol%) 起梯度變化至 A/B=0/100(vol%)，並在 A/B=0/100(vol%)保持 5 分鐘

- 流量：1mL/min

- 試料注入量：10 μ L

樹脂中的各化合物含有量，係調製針對各化合物分別變更濃度的溶液，並依照與上述液相色層分析儀相同的條件施行測定而製成檢量線，並利用絕對檢量線法計算之。

【0271】**(5)平板之成形**

將聚碳酸酯樹脂的顆粒依 90℃ 施行 5 小時以上的真空乾燥。經乾燥過的聚碳酸酯樹脂顆粒供應給日本製鋼所(股)製射出成形機 J75EII 型，配合聚碳酸酯樹脂的 Tg 及熔融黏度，在 230~280℃ 之間調整最終擠筒的溫度，並依成形週期 38 秒鐘的條件，重複施行板形之射出成形片(寬 60mm×長 60mm×厚 3mm)的成形操作，獲得平板成形品。

【0272】**(6)鉛筆硬度**

使用上述平板成形品，並使用東洋精機製作所(股)製鉛筆刮痕薄膜硬度試驗機，依據 JIS K5600-5-4 所記載方法測定鉛筆硬度。

【0273】**(7)耐候性試驗**

使用上述平板成形品，並使用東洋精機製作所(股)製 ATLAS 老化試驗機 Ci4000(氙老化試驗機)，依照射強度 60W/m²、黑板溫度 65℃、有雨 12 分/沒雨 48 分的降雨週期條件施行 100 小時處理。

針對照射前後的平板色調，使用 Konica Minolta(股)製分光測色計 CM-5，依據 ASTM D1925 進行測定。將平板放置於測定室內，測定穿透光的 YI(黃變指數)值。照射處理後的 YI、與處理前的 YI 之差(Δ YI)越小，則表示因 UV 照射造成的著色越少，耐候性越優異。

【0274】**(8)沸水浸漬試驗(耐濕熱性試驗)**

使上述平板成形品浸漬於沸水中施行 3 小時處理，觀察成形品有無形狀變化、白化及龜裂。

【0275】

(9)薄膜之成形

將經 90℃ 施行 5 小時以上真空乾燥的樹脂顆粒，使用 Isuzu 化工機(股)製單軸擠出機(螺桿徑 25mm、擠筒設定溫度：220℃~270℃)，從 T 型模頭(寬 200mm、設定溫度：200~270℃)擠出。所擠出的薄膜在利用冷硬軋輥(設定溫度：120~170℃)冷卻狀態下，利用捲取機形成捲筒狀，便製得未延伸薄膜。

【0276】

(10)吸水率之測定

依照前述方法使厚 100~300 μ m 薄膜成形，切取呈長 100mm、寬 100mm 正方形製得試料。使用該試料，依據 JIS K7209 所記載的「塑膠之吸水率及沸水吸水率試驗方法」進行測定。

【0277】

(11)光彈性模數之測定

使用由 He-Ne 雷射、偏光片、補償板、檢光片、光檢測器所構成雙折射測定裝置，與振動型黏彈性測定裝置(Rheology 公司製 DVE-3)組合的裝置進行測定。(詳細內容請參照日本 Rheology 學會誌 Vol. 19, p93-97(1991)。)

【0278】從上述未延伸薄膜切取寬 5mm、長 20mm 的試料，固定於黏彈性測定裝置上，於 25℃ 室溫下，以頻率 96Hz 測定儲存彈性模數 E' 。同時，使射出的雷射光依序通過偏光片、試料、補償板、檢光片等，利用光檢測器(光二極體)拾取訊號，再通過鎖相放

大器，針對角頻率 ω 或 2ω 的波形，求取對該振幅與應變的相位差，求得應變光學係數 O' 。此時，調整偏光片與檢光片的方向呈正交，且分別對試料的伸長方向呈 $\pi/4$ 角度夾角狀態。光彈性模數 C 係使用儲存彈性模數 E' 與應變光學係數 O' ，利用下式求取。

$$C=O'/E'$$

【0279】

(12)雙折射(Δn)及波長色散(R_{450}/R_{550})之測定

從上述未延伸薄膜切取寬 50mm、長 125mm 的薄膜片。使用批次式雙軸延伸裝置 (ISLAND 工業公司製雙軸延伸裝置 BIX-277-AL)，依樹脂玻璃轉化溫度+15℃的延伸溫度、300%/分的延伸速度、及 1.5 倍的延伸倍率，施行上述薄膜片的自由端單軸延伸，獲得相位差薄膜。

【0280】將依上述方法所獲得延伸薄膜的中央部切取寬 4cm、長 4cm，使用王子計測機器(股)製相位差測定裝置 KOBRA-WPR，依測定波長 450、500、550、590、630nm 測定相位差，而測定波長色散性。波長色散性係依 450nm 與 550nm 所測得相位差 R_{450} 與 R_{550} 的比(R_{450}/R_{550})表示。若 R_{450}/R_{550} 大於 1，則波長色散便為「正」，若未滿 1，便成為反波長色散。當使用為 1/4 波長板時， R_{450}/R_{550} 的理想值便係 0.818(即， $450/550=0.818$)。

【0281】再者，從 550nm 的相位差 R_{550} ，與延伸薄膜的膜厚，利用下式求取雙折射 Δn 。

$$\text{雙折射} = R_{550}[\text{nm}] / (\text{薄膜厚度}[\text{mm}] \times 10^6)$$

此次的測定中，若具有 Δn 為正值，便可使用為相位差薄膜。

【0282】

[判定基準]

就射出成型品の物性評價，將滿足以下所有項目者評為「合格」。

- ・ 玻璃轉化溫度 125℃ 以上
- ・ 耐候性試験 ΔYI 1 以下
- ・ 沸水浸漬試験 無變化
- ・ 光彈性模數 30 以下
- ・ Δn 0.0050 以下

【0283】就相位差薄膜用途の物性評價，將滿足以下所有項目者評為「合格」。

- ・ 玻璃轉化溫度 160℃ 以上
- ・ 波長色散(R450/R550) 0.98~1.02、或 0.75~0.90
- ・ 吸水率 3%以下
- ・ 光彈性模數 30 以下
- ・ Δn 0.0010 以上

【0284】

(單體之合成例)

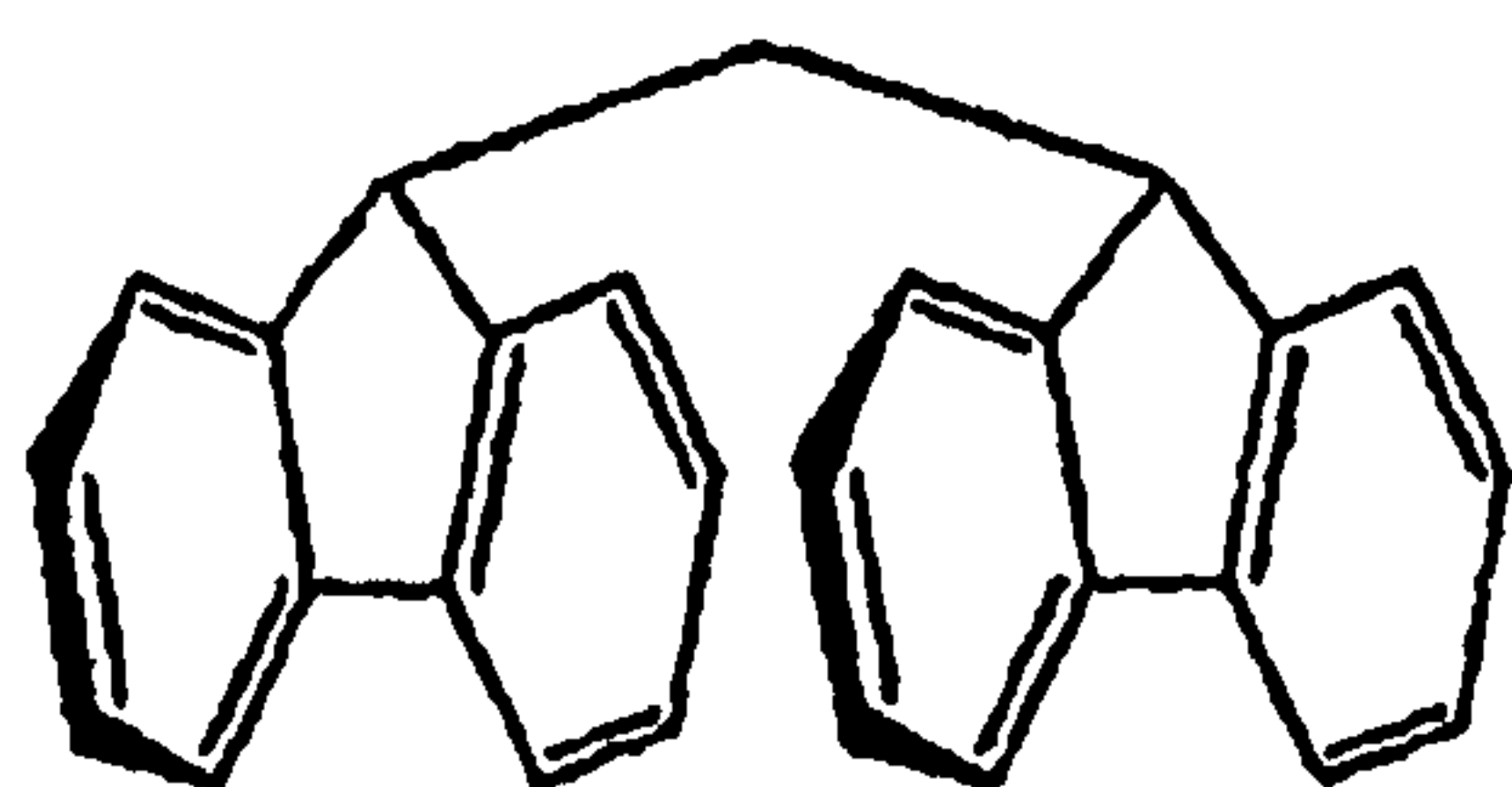
[合成例 1]6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷(SBI)之合成

依照日本專利特開 2014-114281 號公報所記載方法合成。

【0285】

[合成例 2]雙(萘-9-基)甲烷(化合物 1)之合成

【0286】[化 37]



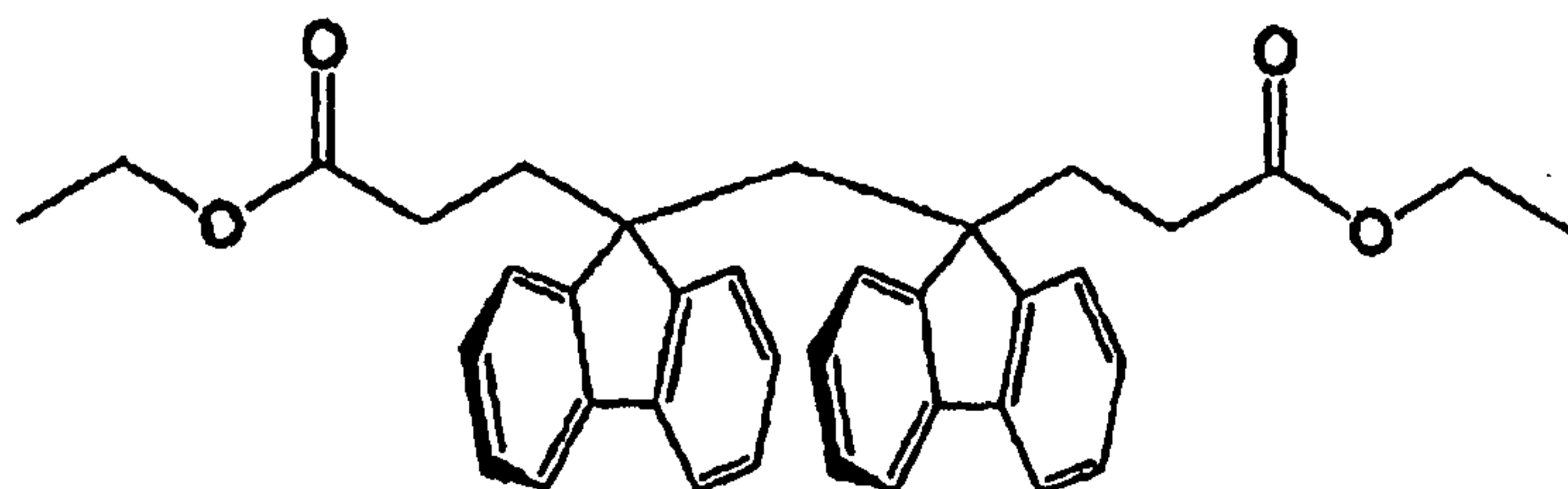
【0287】在 1L 四口燒瓶中裝入萸(120g、722mmol)、N,N-二甲基甲醯胺(480mL)，經氮取代後，冷卻至 5℃ 以下。添加乙醇鈉(24.6g、361mmol)，並依不要超過 10℃ 的方式逐次少量添加多聚甲醛(8.7g、289mmol)並攪拌。經 2 小時後，滴下 1N 鹽酸(440mL)，停止反應。所獲得懸浮溶液施行抽吸過濾，利用脫鹽水(240mL)施行噴灑洗淨。然後，使所獲得粗生成物分散於脫鹽水(240mL)中，攪拌 1 小時。該懸浮液經抽吸過濾後，利用脫鹽水(120mL)施行噴灑洗淨。使所獲得粗生成物分散於甲苯(480mL)中之後，使用 Dean-Stark 裝置，於加熱回流條件下施行脫水。待回復至室溫(20℃)之後，施行抽吸過濾，於 80℃ 下施行減壓乾燥直到成為恆量為止，便獲得白色固體之雙(萸-9-基)甲烷(化合物 1)84.0g(產率：84.5%、HPLC 純度：94.0%)。化合物 1 的 ¹H-NMR 質譜之化學位移係如下：

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.83 (d, J=7.6Hz, 4H), 7.56 (dd, J₁=7.6Hz, J₂=0.8Hz, 4H), 7.41 (t, J=7.3Hz, 4H), 7.29 (dt, J₁=7.3Hz, J₂=1.3Hz, 4H), 4.42 (t, J=7.6Hz, 2H), 2.24 (d, J=7.6Hz, 2H).

【0288】

[合成例 3]雙[9-(2-乙氧羰基乙基)萸-9-基]甲烷(化合物 2)之合成

【0289】[化 38]



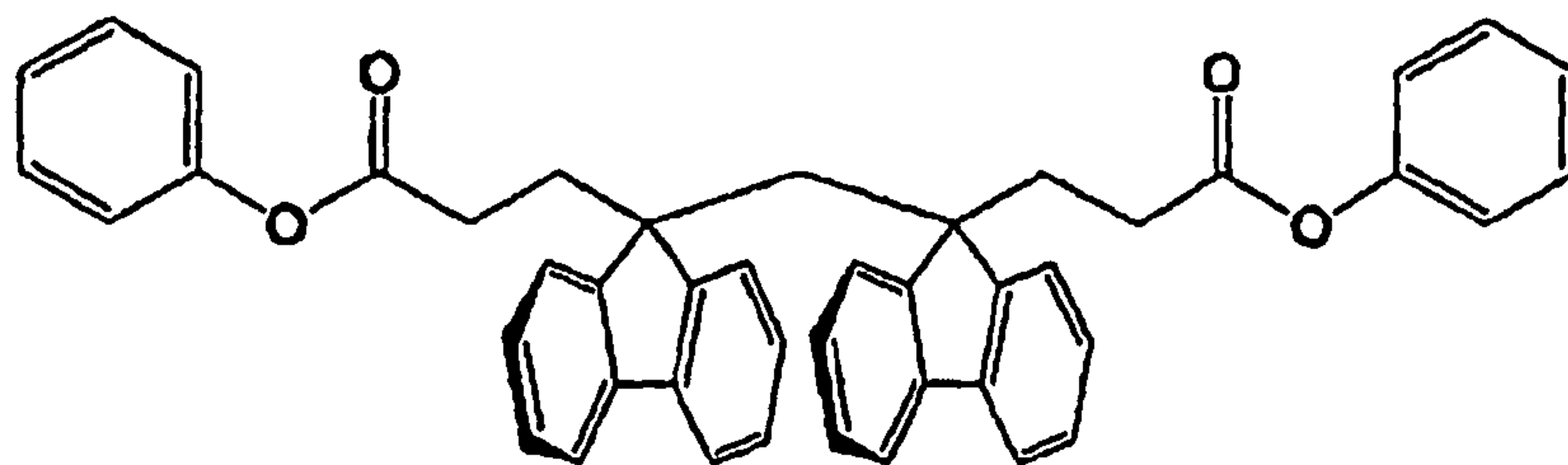
【0290】在 1L 三口燒瓶中，裝入依上述所獲得之雙(萸-9-基)甲烷(化合物 1、80g、232.3mmol)、N-苄基-N,N,N-三乙基氯化銨(10.6g、46.5mmol)、二氯甲烷(400mL)，經氮取代後，利用水浴控制於 15℃~20℃，添加 50%氫氧化鈉水溶液(64mL)，使溶液顏色變化為淡紅色。然後，歷時 5 分鐘滴下丙烯酸乙酯(50.5mL、465mmol)。經 1 小時後更進一步添加丙烯酸乙酯(25.3mL、232mmol)，一邊利用 HPLC 追蹤反應的進行，一邊攪拌 9 小時。經利用 HPLC 確認到單加成體成為 5%以下之後，利用冰浴冷卻，再依適當溫度滴下 3N 鹽酸(293mL)來消光。利用水洗淨有機層直到液性呈中性為止之後，利用無水硫酸鎂施行乾燥，經過濾，減壓餾除溶劑。使所獲得粗生成物分散於甲醇(400mL)中，藉由 30 分鐘加熱回流而施行熱懸洗。然後，待回復至室溫(20℃)之後，施行抽吸過濾，於 80℃下施行減壓乾燥直到成為恆量為止，獲得白色固體之雙[9-(2-乙氧羰基乙基)萸-9-基]甲烷(化合物 2)96.1g(產率：75.9%、HPLC 純度：96.0%)。化合物 2 的 ¹H-NMR 質譜之化學位移係如下：

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.03 (d, J=7.6Hz, 4H), 6.97 (dt, J₁=7.6Hz, J₂=1.5Hz, 4H), 6.82 (dt, J₁=7.6Hz, J₂=1.3Hz, 4H), 6.77 (d, J=7.6Hz, 4H), 3.88 (q, J=7.1Hz, 4H), 3.12 (s, 2H), 2.23 (m, 4H), 1.13 (m, 4H), 1.02 (t, J=7.1Hz, 6H)。

【0291】

[合成例 4]雙[9-(2-苯氧羰基乙基)蒽-9-基]甲烷(化合物 3)之合成

【0292】 [化 39]



【0293】 在 1L 四口燒瓶中，裝入依上述所獲得雙[9-(2-乙氧羰基乙基)蒽-9-基]甲烷(化合物 2、50.0g、91.80mmol)、碳酸二苯酯(98.3g、459mmol)及正鈦酸四異丙酯(1.3mL、4.59mmol)，將減壓度調整為 3kPa，於 145℃~150℃ 溫度範圍內，一邊餾除副產物，一邊攪拌 6 小時。冷卻至 90℃，待利用 HPLC 確認到反應已結束後，添加甲苯(100mL)，冷卻至 50℃。在其中添加甲醇(250mL)，經冷卻至 5℃ 後，施行抽吸過濾。使所獲得白色固體分散於甲苯(100mL)中，施行 30 分鐘加熱回流。經冷卻至 50℃ 後，添加甲醇(200mL)。待冷卻至室溫(20℃)後，施行抽吸過濾，藉由以 100℃ 施行減壓乾燥直到成為恆量為止，便獲得白色固體之雙[9-(2-苯氧羰基乙基)蒽-9-基]甲烷(化合物 3)50g(產率：85%、HPLC 純度：98.1%)。化合物 3 的 ¹H-NMR 質譜之化學位移係如下：

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.23–7.28 (m, 4H), 7.07–7.16 (m, 6H), 7.03 (dt, J₁=6.9Hz, J₂=2.0, 4H), 6.78–6.90 (m, 12H), 3.20 (s, 2H), 2.37 (t, J=8.3Hz, 4H), 1.40 (t, J=8.3Hz, 4H)。

【0294】

[樹脂之合成例及特性評價]

以下實施例及比較例所使用化合物的代號等，係如下：

- SBI：6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷
- ISB：異山梨醇(Rocket Fleuret 公司製、商品名：POLYSORB)
- CHDM：1,4-環己二甲醇(順式/反式混合物、SK 化學公司製)
- TCDDM：三環癸烷二甲醇(OXEA 公司製)
- SPG：螺二醇(三菱瓦斯化學(股)製)
- BPA：2,2-雙[4-羥苯基]丙烷(三菱化學(股)製)
- BHEPF：9,9-雙[4-(2-羥乙氧基)苯基]-蒽(Osaka Gas Chemicals(股)製)
- 化合物 3：雙[9-(2-苯氧羰基乙基)蒽-9-基]甲烷
- DPC：碳酸二苯酯(三菱化學(股)製)

另外，實施列表中的「mol%」係表示總二羥基化合物中的該二羥基化合物 mol%、或總二酯化合物中的該二酯化合物 mol%。

再者，「重量%」係表示將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元之重量合計量設為 100 重量%時，由該化合物所衍生構造單元的重量%。

【0295】

[實施例 1-1]

將 SBI：18.45 重量份(0.060mol)、ISB：42.45 重量份(0.290mol)、CHDM：25.42 重量份(0.176mol)、DPC：115.05 重量份(0.537mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.86×10^{-3} 重量份(1.05×10^{-5} mol)投入於反應容器中，並在反應裝置內以減壓氮取代。在氮環境下，於 150℃ 一邊攪拌約 10 分鐘，一邊使原料溶解。反應第 1 段的步驟係歷時 30 分鐘升溫至 220℃，於常壓下進行反應 60 分鐘。接著，歷時 90

分鐘將壓力從常壓減壓至 13.3kPa，並在 13.3kPa 保持 30 分鐘，再將所生成的酚抽至反應系統外。接著，反應第 2 段的步驟係一邊歷時 15 分鐘將熱媒溫度升溫至 240℃，一邊歷時 15 分鐘將壓力減壓至 0.10kPa 以下，再將所生成的酚抽至反應系統外。待到達既定的攪拌扭矩之後，利用氮復壓至常壓而停止反應，將所生成的聚碳酸酯擠出於水中，再將股條施行切粒而獲得顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0296】

(射出成形品用途的評價結果)

實施例 1-1 所獲得聚碳酸酯係除鉛筆硬度高、光彈性模數與雙折射均低的特點之外，耐候性與耐濕熱性亦均優異。得知 SBI 係無論芳香族構造如何，意外地耐候性均呈良好。評價結果係如表 1 所示。

【0297】

[實施例 1-2]

除使用 SBI：18.45 重量份(0.060mol)、ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BHEPF：28.32 重量份(0.065mol)、DPC：90.65 重量份(0.423mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.10×10^{-3} 重量份(6.22×10^{-6} mol)，並將最終聚合溫度設為 250℃ 之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 2 所示。

【0298】

(相位差薄膜用途之評價結果)

波長色散(R450/R550)呈現 0.98 的異常色散性，且具有高耐熱

性(Tg)與較低的光彈性模數。相較於未使用 SBI 情況(比較例 1-8)，可在保持較低的光彈性模數狀態下，提升玻璃轉化溫度。評價結果係如表 2 所示。

【0299】

[實施例 1-3]

除使用 SBI：15.10 重量份(0.049mol)、ISB：53.87 重量份(0.369mol)、化合物 3 30.31 重量份(0.047mol)、DPC：80.21 重量份(0.374mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.10×10^{-3} 重量份(6.26×10^{-6} mol)，並將最終聚合溫度設為 250℃ 之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚酯碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚酯碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 2 所示。

【0300】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散性(R450/R550)係 0.85，呈現較實施例 1-2 更強的異常色散性，且具有高耐熱性(Tg)與較低的光彈性模數。又，相較於未使用 SBI 的情況(比較例 1-9)，可在保持較低的光彈性模數狀態下，提升玻璃轉化溫度。評價結果係如表 2 所示。

【0301】

[實施例 1-4]

依照與實施例 1-3 同樣地施行聚合反應，進行反應直到成為較實施例 1-3 更高的攪拌力矩為止，藉此獲得更高分子量的聚酯碳酸酯。評價結果係如表 2 所示。除前述(8)之評價外，尚施行如下評價。將延伸溫度從 Tg+15℃ 起相隔 1℃ 降溫至薄膜斷裂為止，獲得至斷裂瞬前之條件延伸的薄膜。若比較此時的 Δn ，則實施例 1-3 的薄

膜為 0.0023、實施例 1-4 的薄膜為 0.0035，藉由提升分子量，便可提升配向性。若所獲得薄膜有彎折，實施例 1-3 的薄膜便發生脆性破壞，但實施例 1-4 的薄膜並沒有斷裂，確認到其韌性已獲提升。

【0302】

[比較例 1-1]

除使用 ISB：84.90 重量份(0.581mol)、DPC：125.69 重量份(0.587mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.02×10^{-4} 重量份(5.81×10^{-7} mol)之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0303】

(射出成形品用途的評價結果)

雖具有較高的耐熱性(Tg)，但因為樹脂的吸水率較高，因而在沸水浸漬試驗時會導致成形品發生龜裂。又，呈現雙折射略高的結果。評價結果係如表 1 所示。

(相位差薄膜用途的評價結果)

評價結果係如表 2 所示。

【0304】

[比較例 1-2]

除使用 ISB：59.63 重量份(0.408mol)、CHDM：25.22 重量份(0.175mol)、DPC：126.12 重量份(0.589mol)、及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.54×10^{-4} 重量份(8.74×10^{-7} mol)，並將最終聚合溫度設為 220℃之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係

如表 1 及表 2 所示。

【0305】

(射出成形品用途的評價結果)

因為在沸水浸漬試驗中出現成形品變形且白化，因而耐濕熱性差。又，呈現雙折射略高的結果。評價結果係如表 1 所示。

(相位差薄膜用途的評價結果)

評價結果係如表 2 所示。

【0306】

[比較例 1-3]

除使用 ISB：54.65 重量份(0.374mol)、TCDDM：31.46 重量份(0.160mol)、DPC：115.59 重量份(0.540mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.41×10^{-4} 重量份(8.01×10^{-7} mol)，並將最終聚合溫度設為 220℃ 之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0307】

(射出成形品用途的評價結果)

因為在沸水浸漬試驗中出現成形品變形，因而耐濕熱性不足。評價結果係如表 1 所示。

(相位差薄膜用途的評價結果)

評價結果係如表 2 所示。

【0308】

[比較例 1-4]

除使用 SBI：33.24 重量份(0.108mol)、BPA：57.42 重量份

(0.252mol)、DPC：81.59 重量份(0.381mol)、及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.17×10^{-4} 重量份(1.80×10^{-6} mol)，並將最終聚合溫度設為 280℃ 之外其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0309】

(射出成形品用途的評價結果)

雖耐熱性與耐濕熱性優異，但鉛筆硬度與耐候性卻較差。雙折射亦呈現較高值。評價結果係如表 1 所示。

【0310】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散(R450/R550)係 1.07，呈現正的波長色散性，光彈性模數亦較高。評價結果係如表 2 所示。

【0311】

[比較例 1-5]

除使用 ISB：26.40 重量份(0.181mol)、BPA：61.86 重量份(0.271mol)、DPC：98.68 重量份(0.461mol)、及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.98×10^{-4} 重量份(2.26×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0312】

(射出成形品用途的評價結果)

雖耐熱性與耐濕熱性良好，但鉛筆硬度與耐候性卻較差。雙折射與光彈性模數亦呈現非常高的值。評價結果係如表 1 所示。

【0313】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散(R450/R550)係 1.05，呈現正的波長色散性，光彈性模數亦較高。評價結果係如表 2 所示。

【0314】

[比較例 1-6]

除使用 ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BPA：17.96 重量份(0.079mol)、CHDM：25.42 重量份(0.176mol)、DPC：119.17 重量份(0.556mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 9.61×10^{-4} 重量份(5.45×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0315】

(射出成形品用途的評價結果)

耐濕熱性、鉛筆硬度及耐候性均較差。相較於實施例 1-1 的情況，可謂 BPA 的耐熱性提升效果不足。評價結果係如表 1 所示。

【0316】

(相位差薄膜用途的評價結果)

在相位差薄膜用途的評價中，波長色散(R450/R550)係 1.05，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦略高。評價結果係如表 2 所示。

【0317】

[比較例 1-7]

BPA 的聚碳酸酯樹脂係使用三菱工程塑膠(股)製 NOVAREX®

7022R，並施行前述各項評價。

評價結果係如表 1 及表 2 所示。

【0318】

(射出成形品用途的評價結果)

耐候性差，呈現非常高的雙折射。評價結果係如表 1 所示。

【0319】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散(R450/R550)係 1.08，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦非常高。評價結果係如表 2 所示。

【0320】

[比較例 1-8]

除使用 ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BHEPF：47.20 重量份(0.108mol)、DPC：86.13 重量份(0.402mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 7.01×10^{-4} 重量份(3.98×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 2 所示。

【0321】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散(R450/R550)係 0.98，雖呈現反波長色散性，但耐熱性較遜於實施例 1-2。評價結果係如表 2 所示。

【0322】

[比較例 1-9]

除使用 ISB：63.1 重量份(0.438mol)、化合物 3 36.94 重量份(0.058mol)、DPC：82.43 重量份(0.385mol)及觸媒的醋酸鈣一水合

物 3.86×10^{-4} 重量份($2.19 \times 10^{-6} \text{mol}$)之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚酯碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚酯碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 2 所示。

【0323】

(相位差薄膜用途的評價結果)

波長色散(R450/R550)係 0.79，雖呈現反波長色散性，但耐熱性較遜於實施例 1-3。評價結果係如表 2 所示。

【0324】

[比較例 1-10]

除使用 SBI：73.78 重量份(0.239mol)、ISB：16.99 重量份(0.116mol)、DPC：80.71 重量份(0.377mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.13×10^{-5} 重量份($1.78 \times 10^{-5} \text{mol}$)，並將最終聚合溫度設為 250°C 之外，其餘均與實施例 1-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 1 所示。雖 Tg 呈現 195°C 的非常高值，但樹脂非常脆，無法取得供各項評價用的成形片。

【0325】 [表 1]

表 1

			實施例	比較例									
				1-1	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-10	
樹脂組成	SBI	mol%	11.4	—	—	—	—	30.0	—	—	—	67.3	
	ISB	mol%	55.2	100.0	70.0	70.0	—	40.0	53.3	—	32.7		
	CHDM	mol%	33.5	—	30.0	—	—	—	32.3	—	—		
	TCDDM	mol%	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—		
	BPA	mol%	—	—	—	—	70.0	60.0	14.4	100.0	—		
	DPC	mol%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
	SBI構造單元	重量%	18.3	—	—	—	33.0	—	—	—	73.3		
	ISB構造單元	重量%	41.9	83.7	58.8	53.9	—	26.0	41.9	—	16.8		
	CHDM構造單元	重量%	25.1	—	24.9	—	—	—	25.1	—	—		
	TCDDM構造單元	重量%	—	—	—	31.1	—	—	—	—	—		
BPA構造單元	重量%	—	—	—	—	56.9	61.3	17.8	89.0	—			
DPC構造單元	重量%	14.7	16.3	16.3	15.0	10.1	12.7	15.3	11.0	10.0			
射出成形 品的物性 評價	比濃黏度	dL/g	0.389	0.458	0.413	0.393	0.412	0.370	0.528	0.505	0.210		
	熔融黏度	Pa・s	2690	2320	960	1470	>6000 1500(280℃)	2880	2750	>6000 1050(280℃)	4600		
	玻璃轉化溫度	℃	130	160	122	129	171	152	119	146	195		
	酚殘存量	ppm	650	800	760	710	38	540	770	—	320		
	DPC殘存量	ppm	120	130	120	80	12	130	120	—	150		
	SBI殘存量	ppm	280	—	—	—	30	—	—	—	450		
	鉛筆硬度	—	F	2H	F	H	B	2B	HB	3B	—		
	耐候性試驗ΔYI	—	0.2	0.0	-0.1	-0.1	3.8	3.5	2.6	4.1	—		
	沸水浸漬試驗	—	○	×	×	×	○	○	×	○	—		
	光彈性模數	×10 ⁻¹² pa-l	23	13	18	9	62	59	35	80	—		
Δn	—	0.0025	0.0060	0.0057	0.0028	0.0084	0.0170	0.0053	0.0195	—			

【0326】 [表 2]

表 2

			實施例				比較例											
			1-2	1-3	1-4	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9					
樹脂組成	SBI	mol%	14.4	11.7	11.7	—	—	30.0	—	—	—	—	—					
	ISB	mol%	70.0	88.3	88.3	100.0	70.0	—	40.0	53.3	—	73.0	100.0					
	CHDM	mol%	—	—	—	—	30.0	—	—	32.3	—	—	—					
	TCDDM	mol%	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—					
	BPA	mol%	—	—	—	—	—	70.0	60.0	14.4	100.0	—	—					
	BHEPF	mol%	15.6	—	—	—	—	—	—	—	—	27.0	—					
	化合物3	mol%	—	11.3	11.3	—	—	—	—	—	—	—	13.2					
	DPC	mol%	100.0	88.7	88.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	86.8					
	SBI構造單元	重量%	18.3	15.0	15.0	—	—	33.0	—	—	—	—	—					
	ISB構造單元	重量%	41.9	53.1	53.1	83.7	58.8	—	26.0	41.9	—	41.9	63.1					
	CHDM構造單元	重量%	—	—	—	—	24.9	—	—	25.1	—	—	—					
	TCDDM構造單元	重量%	—	—	—	—	31.1	—	—	—	—	—	—					
	BPA構造單元	重量%	—	—	—	—	—	56.9	61.3	17.8	89.0	—	—					
	BHEPF構造單元	重量%	28.2	—	—	—	—	—	—	—	—	47.0	—					
	化合物3構造單元	重量%	—	21.5	21.5	—	—	—	—	—	—	—	26.2					
	DPC構造單元	重量%	11.6	10.4	10.4	16.3	15.0	10.1	12.7	15.3	11.0	11.2	10.7					
相位差薄膜的 物性評價	比濃黏度	dL/g	0.279	0.298	0.335	0.458	0.413	0.412	0.370	0.528	0.505	0.322	0.410					
	熔融黏度	Pa・s	3200	3280	5900	2320	960	>6000 1200(280℃)	2880	2750	>6000 1050(280℃)	2800	3400					
	玻璃轉化溫度	℃	163	165	169	160	122	171	152	119	146	151	157					
	吸水率	%	1.3	2.1	2.0	4.3	1.9	0.4	0.8	1.1	0.2	1.1	2.7					
	酚殘存量	ppm	560	630	590	800	760	38	540	770	—	600	570					
	DPC殘存量	ppm	140	50	30	130	120	12	130	120	—	140	120					
	SBI殘存量	ppm	340	780	620	—	—	30	—	—	—	—	—					
	光彈性模數	×10 ⁻¹² Pa ⁻¹	23	15	15	13	18	62	59	35	80	24	15					
	Δn	—	0.0016	0.0010	0.00120	0.00600	0.0057	0.0084	0.0170	0.0053	0.0195	0.0015	0.0012					
	R450/R550	—	0.98	0.85	0.85	1.02	1.02	1.07	1.05	1.05	1.08	0.98	0.79					

【0327】

<本發明第三態樣之實施例>

(1)聚碳酸酯樹脂之比濃黏度

使聚碳酸酯樹脂溶解於二氯甲烷中，精密地調製成濃度 0.6g/dL 的樹脂溶液。使用森友理化工業公司製烏伯羅德式黏度管，依溫度 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 施行測定，測得溶劑的通過時間 t_0 及溶液的通過時間 t 。使用所獲得 t_0 及 t 值，由下式(i)求取相對黏度 η_{rel} ，更進一步使用所獲得相對黏度 η_{rel} ，利用下式(ii)求取比黏度 η_{sp} 。

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0 \quad (\text{i})$$

$$\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (\text{ii})$$

然後，所獲得比黏度 η_{sp} 除以濃度 $c[\text{g/dL}]$ 便求得比濃黏度 η_{sp}/c 。

【0328】

(2)聚碳酸酯樹脂之熔融黏度

顆粒狀聚碳酸酯樹脂依 90°C 施行 5 小時以上的真空乾燥。使用經乾燥的顆粒，利用東洋精機製作所(股)製毛細管流變儀施行測定。測定溫度設為 240°C ，在剪切速度 $9.12 \sim 1824 \text{sec}^{-1}$ 間測定熔融黏度，使用 91.2sec^{-1} 時的熔融黏度值。另外，孔口係使用模頭徑 $\phi 1\text{mm} \times 10\text{mmL}$ 者。

【0329】

(3)聚碳酸酯樹脂之玻璃轉化溫度(Tg)

聚碳酸酯樹脂的玻璃轉化溫度係使用 SII 奈米科技公司製微差掃描熱量計 DSC6220 測定。將約 10mg 樹脂試料裝入同公司製鋁鍋中並密封，於 50mL/分的氮氣流下，依升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 從 30°C 升溫至 250°C 。經保持溫度 3 分鐘後，再依 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度冷卻至 30°C 。

℃。依 30℃ 保持 3 分鐘，再度依 20℃/分的速度升溫至 200℃。從第 2 次升溫所獲得 DSC 數據，求取由低溫側基線朝高溫側延長之直線，與從玻璃轉化階段狀變化部分的曲線斜率最大之點所拉出切線的交點溫度，外插求出玻璃轉化開始溫度，並將其設為玻璃轉化溫度。

另外，雖通常玻璃轉化溫度越高則耐熱性越佳，但本申請案中，相較於未含 SBI 的同樣聚碳酸酯樹脂之下，含有 SBI 的聚碳酸酯樹脂之玻璃轉化溫度獲提升，係屬本申請案的效果之一。

【0330】

(4)聚碳酸酯樹脂中的單羥基化合物、碳酸二酯及上述式(6)所示二羥基化合物之含有量測定

精秤聚碳酸酯樹脂試料約 1g，溶解於二氯甲烷 5mL 中形成溶液之後，添加丙酮使總量成為 25mL，施行再沉澱處理。接著，針對該處理液利用液相色層分析儀施行測定。

所使用的裝置與條件係如下：

- ・裝置：島津製作所(股)製

系統控制器：CBM-20A

泵：LC-10AD

管柱烤箱：CTO-10ASvp

檢測器：SPD-M20A

分析管柱：Cadenza CD-18 4.6mm ϕ × 250mm

烤箱溫度：60℃

- ・檢測波長：220nm

- ・析出液：A 液：0.1%磷酸水溶液、B 液：乙腈

在 10 分鐘內從 A/B=50/50(vol%) 起梯度變化至 A/B=0/100(vol%)，並依 A/B=0/100(vol%)保持 5 分鐘

- 流量：1mL/min
- 試料注入量：10 μ L

樹脂中的各化合物含有量，係針對各化合物分別調製變更濃度的溶液，並依照與上述液相色層分析儀相同的條件施行測定而製成檢量線，並利用絕對檢量線法計算出。

【0331】

(5)薄膜之成形

將經 90℃施行 5 小時以上真空乾燥的樹脂顆粒，使用 Isuzu 化工機(股)製單軸擠出機(螺桿徑 25mm、擠筒設定溫度：220℃~270℃)，從 T 型模頭(寬 200mm、設定溫度：200~270℃)擠出。所擠出的薄膜在利用冷硬軋輥(設定溫度：120~170℃)冷卻狀態下，利用捲取機形成捲筒狀，便製得未延伸薄膜。

【0332】

(6)吸水率之測定

依照前述方法成形厚 100~300 μ m 薄膜，切取呈長 100mm、寬 100mm 正方形，便製得試料。使用該試料，依據 JIS K7209 所記載的「塑膠之吸水率及沸水吸水率試驗方法」進行測定。

另外，本申請案中，將吸水率在 3%以下者設為「合格」。

【0333】

(7)光彈性模數之測定

使用由 He-Ne 雷射、偏光片、補償板、檢光片、光檢測器等所構成之雙折射測定裝置，與振動型黏彈性測定裝置(Rheology 公司

製 DVE-3)組合的裝置進行測定。(詳細內容請參照日本 Rheology 學會誌 Vol. 19, p93-97(1991)。)

【0334】從上述未延伸薄膜切取寬 5mm、長 20mm 的試料，固定於黏彈性測定裝置上，於 25℃ 室溫下，以頻率 96Hz 測定儲存彈性模數 E' 。同時，使射出的雷射光依序通過偏光片、試料、補償板、檢光片等，利用光檢測器(光二極體)拾取訊號，再通過鎖相放大器，針對角頻率 ω 或 2ω 的波形，求取對該振幅與應變的相位差，求得應變光學係數 O' 。此時，調整偏光片與檢光片的方向呈正交，且分別對試料的伸長方向呈 $\pi/4$ 角度夾角狀態。光彈性模數 C 係使用儲存彈性模數 E' 與應變光學係數 O' ，利用下式求取。

$$C=O'/E'$$

另外，光彈性模數 C 通常係越小越佳，但本申請案中，相較於未含 SBI 的同樣聚碳酸酯樹脂之下，含有 SBI 的聚碳酸酯樹脂之光彈性模數係同等或以下，係屬本申請案的效果之一。

【0335】

(8)雙折射(Δn)及波長色散(R450/R550)之測定

從上述未延伸薄膜切取寬 50mm、長 125mm 的薄膜片。使用批次式雙軸延伸裝置 (ISLAND 工業公司製雙軸延伸裝置 BIX-277-AL)，依樹脂玻璃轉化溫度+15℃的延伸溫度、300%/分的延伸速度及 1.5 倍的延伸倍率，施行上述薄膜片的自由端單軸延伸，獲得相位差薄膜。將依上述方法所獲得之延伸薄膜的中央部切取寬 4cm、長 4cm 之薄膜，使用王子計測機器(股)製相位差測定裝置 KOBRA-WPR，依測定波長 450、500、550、590、630nm 測定相位差，而測定波長色散性。波長色散性係依 450nm 與 550nm 所

測得相位差 R450 與 R550 的比(R450/R550)表示。若 R450/R550 大於 1，則波長色散便為「正」，若未滿 1，便成為反波長色散。當使用為 1/4 波長板時，R450/R550 的理想值便係 0.818(即，450/550=0.818)。

【0336】再者，從 550nm 的相位差 R550 與延伸薄膜的膜厚，利用下式求取雙折射 Δn 。

雙折射=R550[nm]/(薄膜厚度[mm]×10⁶)

此次的測定中，若具有 Δn 為正值，便可使用為相位差薄膜。

【0337】

[判定基準]

呈扁平波長色散的相位差薄膜之物性評價，將滿足以下所有項目者評為「合格」。

- ・ 玻璃轉化溫度 155℃ 以上
- ・ 波長色散(R450/R550) 0.98~1.02
- ・ 吸水率 3%以下
- ・ 光彈性模數 25 以下
- ・ Δn 0.0010 以上

【0338】呈反波長色散的相位差薄膜之物性評價，將滿足以下所有項目者評為「合格」。

- ・ 玻璃轉化溫度 160℃ 以上
- ・ 波長色散(R450/R550) 0.75~0.90
- ・ 吸水率 3%以下
- ・ 光彈性模數 17 以下
- ・ Δn 0.0010 以上

【0339】

(單體之合成例)

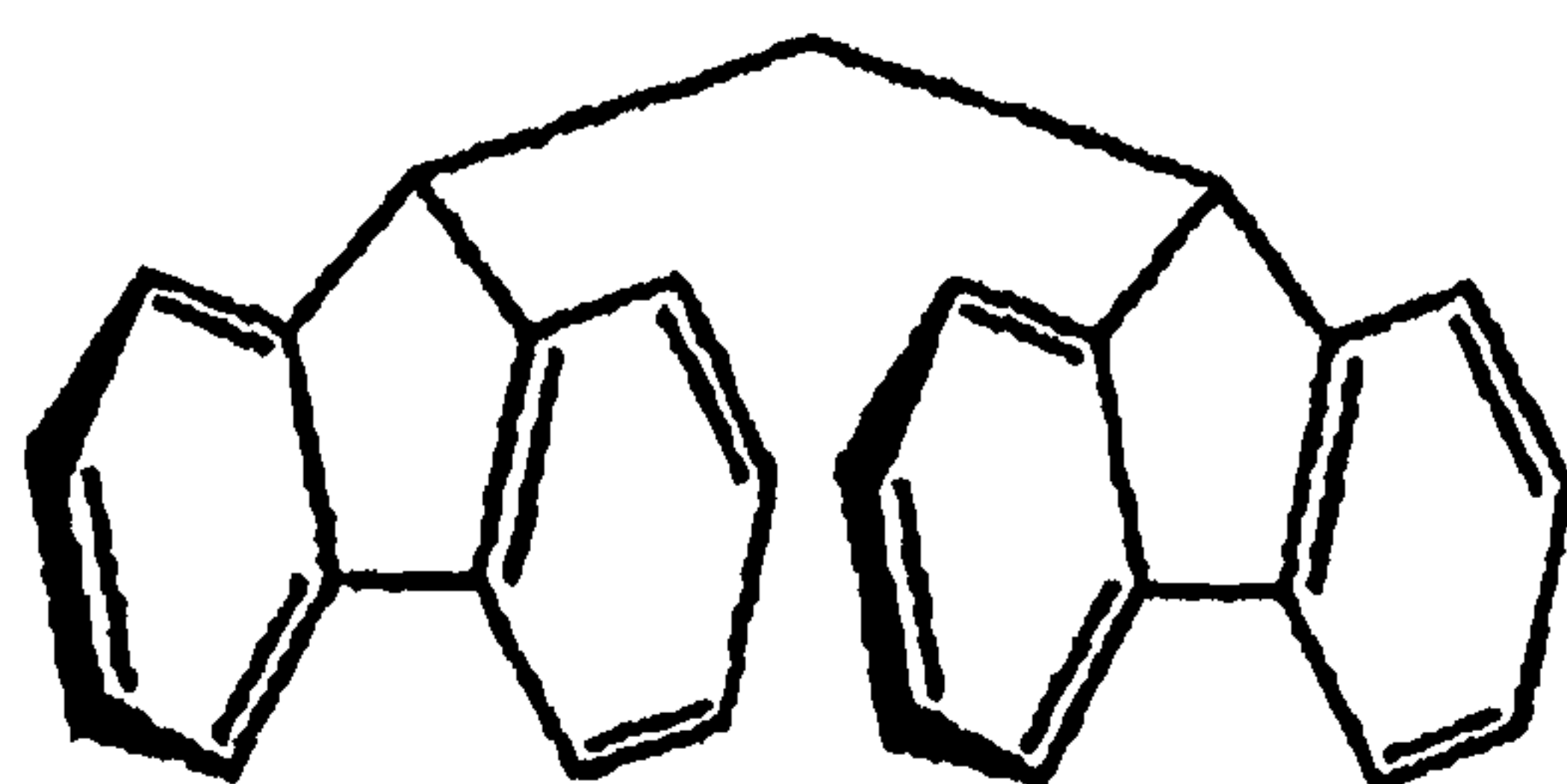
[合成例 1]6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷(SBI)之合成

依照日本專利特開 2014-114281 號公報所記載方法合成。

【0340】

[合成例 2]雙(萸-9-基)甲烷(化合物 1)之合成

【0341】 [化 40]



【0342】在 1L 四口燒瓶中裝入萸(120g、722mmol)、N,N-二甲基甲醯胺(480mL)，經氮取代後，冷卻至 5℃ 以下。添加乙醇鈉(24.6g、361mmol)，並依不要超過 10℃ 的方式逐次少量添加仲甲醛(8.7g、289mmol)，並攪拌。經 2 小時後，滴下 1N 鹽酸(440mL)，停止反應。所獲得懸浮溶液施行抽吸過濾，利用脫鹽水(240mL)施行噴灑洗淨。然後，使所獲得粗生成物分散於脫鹽水(240mL)中，攪拌 1 小時。該懸浮液經抽吸過濾後，利用脫鹽水(120mL)施行噴灑洗淨。使所獲得粗生成物分散於甲苯(480mL)中之後，使用 Dean-Stark 裝置，於加熱回流條件下施行脫水。待回復至室溫(20℃)之後，施行抽吸過濾，於 80℃ 下施行減壓乾燥直到成為恆量為止，便獲得白色固體之雙(萸-9-基)甲烷(化合物 1)84.0g(產率：84.5%、HPLC 純度：94.0%)。化合物 1 的 ¹H-NMR 質譜之化學位

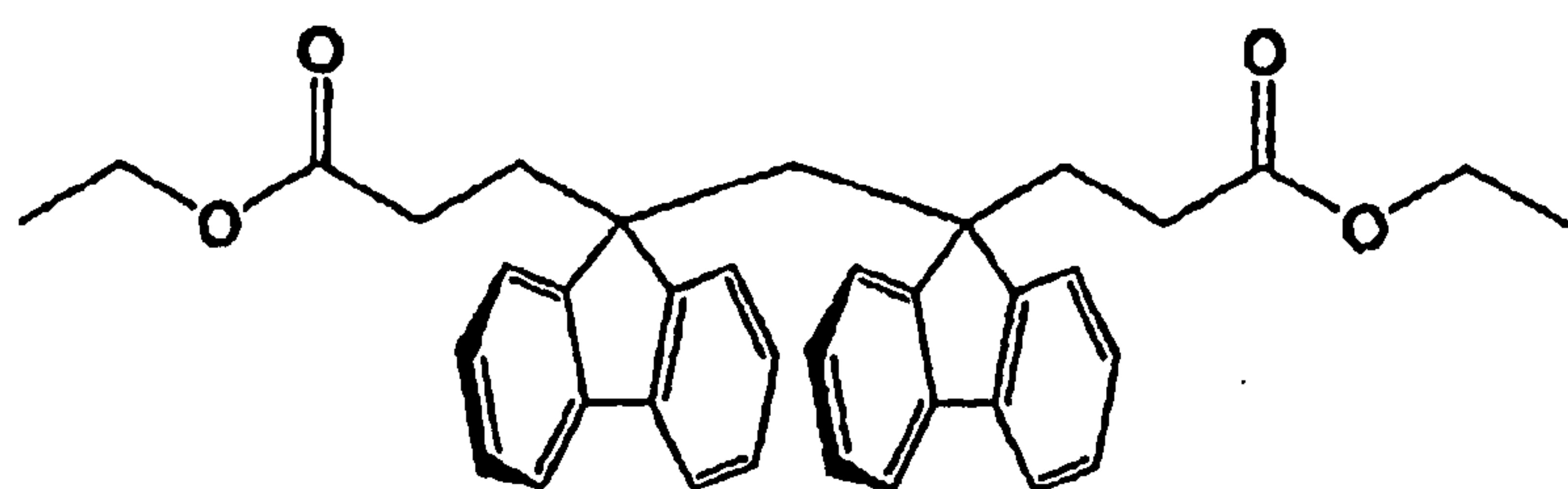
移係如下：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H), 7.56 (dd, $J_1=7.6\text{ Hz}$, $J_2=0.8\text{ Hz}$, 4H), 7.41 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 4H), 7.29 (dt, $J_1=7.3\text{ Hz}$, $J_2=1.3\text{ Hz}$, 4H), 4.42 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H), 2.24 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 2H).

【0343】

[合成例 3]雙[9-(2-乙氧羰基乙基)蒽-9-基]甲烷(化合物 2)之合成

【0344】 [化 41]



【0345】在 1L 三口燒瓶中，裝入依上述所獲得雙(蒽-9-基)甲烷(化合物 1、80g、232.3mmol)、N-苄基-N,N,N-三乙基氯化銨(10.6g、46.5mmol)、二氯甲烷(400mL)，經氮取代後，利用水浴控制於 $15^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，經添加 50%氫氧化鈉水溶液(64mL)，使溶液顏色變化為淡紅色。然後，歷時 5 分鐘滴下丙烯酸乙酯(50.5mL、465mmol)。經 1 小時後更進一步添加丙烯酸乙酯(25.3mL、232mmol)，一邊利用 HPLC 追蹤反應的進行，一邊攪拌 9 小時。經利用 HPLC 確認到單加成體成為 5%以下之後，利用冰浴冷卻，再依適當溫度滴下 3N 鹽酸(293mL)來消光。利用水洗淨有機層直到液性呈中性為止之後，利用無水硫酸鎂施行乾燥，經過濾，減壓餾除溶劑。使所獲得粗生成物分散於甲醇(400mL)中，藉由 30 分鐘加熱回流而施行熱懸洗。然後，待回復至室溫(20°C)之後，施行抽吸過

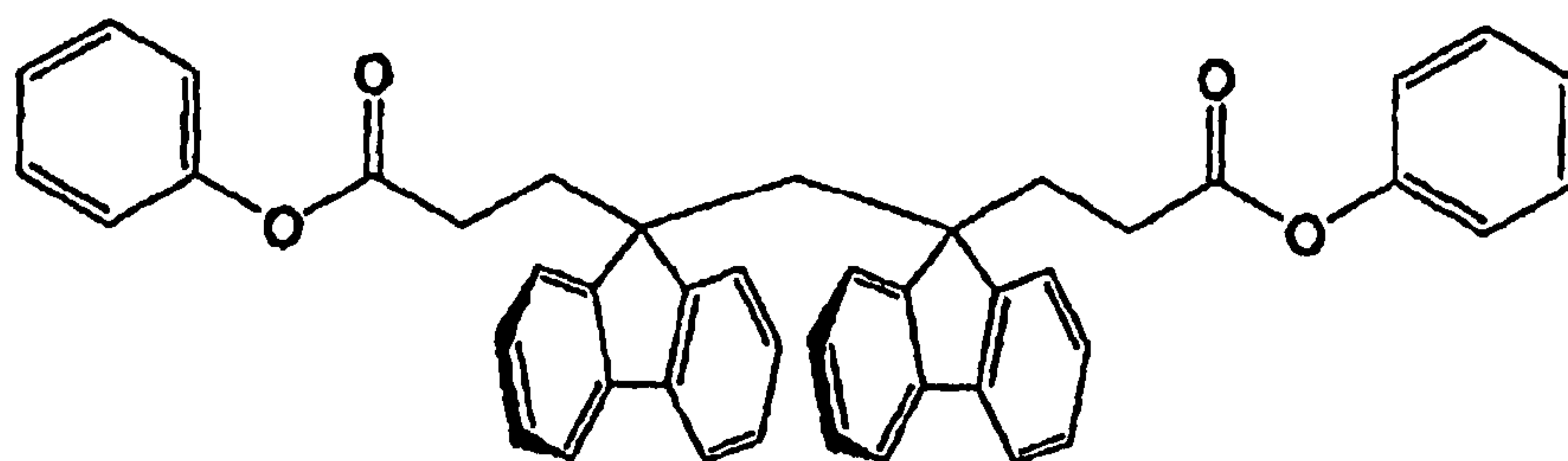
濾，於 80℃ 下施行減壓乾燥直到成為恆量為止，獲得白色固體之雙[9-(2-乙氧羰基乙基)蒾-9-基]甲烷(化合物 2)96.1g(產率：75.9%、HPLC 純度：96.0%)。化合物 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 質譜之化學位移係如下：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.03 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H), 6.97 (dt, $J_1=7.6\text{ Hz}$, $J_2=1.5\text{ Hz}$, 4H), 6.82 (dt, $J_1=7.6\text{ Hz}$, $J_2=1.3\text{ Hz}$, 4H), 6.77 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H), 3.88 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 4H), 3.12 (s, 2H), 2.23 (m, 4H), 1.13 (m, 4H), 1.02 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 6H)。

【0346】

[合成例 4]雙[9-(2-苯氧羰基乙基)蒾-9-基]甲烷(化合物 3)之合成

【0347】 [化 42]



【0348】在 1L 四口燒瓶中，裝入依上述所獲得雙[9-(2-乙氧羰基乙基)蒾-9-基]甲烷(化合物 2、50.0g、91.80mmol)、碳酸二苯酯(98.3g、459mmol)、及正鈦酸四異丙酯(1.3mL、4.59mmol)，將減壓度調整為 3kPa，於 145℃~150℃ 溫度範圍內，一邊餾除副產物，一邊攪拌 6 小時。冷卻至 90℃，待利用 HPLC 確認到反應已結束後，添加甲苯(100mL)，冷卻至 50℃。在其中添加甲醇(250mL)，經冷卻至 5℃ 後，施行抽吸過濾。使所獲得白色固體分散於甲苯(100mL)中，施行 30 分鐘加熱回流。經冷卻至 50℃ 後，添加甲醇(200mL)。待冷卻至室溫(20℃)後，施行抽吸過濾，藉由依 100℃ 施行減壓乾

燥直到成為恆量為止，便獲得白色固體之雙[9-(2-苯氧羰基乙基)萸-9-基]甲烷(化合物 3)50g(產率：85%、HPLC 純度：98.1%)。化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 質譜之化學位移係如下：

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.23–7.28 (m, 4H), 7.07–7.16 (m, 6H), 7.03 (dt, $J_1=6.9\text{ Hz}$, $J_2=2.0$, 4H), 6.78–6.90 (m, 12H), 3.20 (s, 2H), 2.37 (t, $J=8.3\text{ Hz}$, 4H), 1.40 (t, $J=8.3\text{ Hz}$, 4H) .

【0349】

[聚碳酸酯樹脂之合成例及特性評價]

以下實施例及比較例所使用化合物的代號等，係如下：

- SBI：6,6'-二羥-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙苯並環丙烷
- ISB：異山梨醇(Rocket Fleuret 公司製、商品名：POLYSORB)
- CHDM：1,4-環己二甲醇(順式/反式混合物、SK 化學公司製)
- TCDDM：三環癸烷二甲醇(OXEA 公司製)
- SPG：螺二醇(三菱瓦斯化學(股)製)
- BPA：2,2-雙[4-羥苯基]丙烷(三菱化學(股)製)
- BHEPF：9,9-雙[4-(2-羥乙氧基)苯基]-萸(Osaka Gas Chemicals(股)製)
- BisZ：1,1-雙(4-羥苯基)環己烷(本州化學工業(股)製)
- TER-BP：萸烯雙酚...1,3-雙(4-羥苯基)對蓋烷與 2,8-雙(4-羥苯基)對蓋烷的混合物(YASUHARA CHEMICAL(股)製)
- 化合物 3：雙[9-(2-苯氧羰基乙基)萸-9-基]甲烷
- DPC：碳酸二苯酯(三菱化學(股)製)

另外，實施列表中的「mol%」係表示總二羥基化合物中的該

二羥基化合物 mol%，或總二酯化合物中的該二酯化合物 mol%。

再者，「重量%」係表示將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元之重量合計量設為 100 重量%時，由該化合物所衍生構造單元的重量%。

【0350】

[實施例 2-1]

將 SBI：23.06 重量份(0.075mol)、ISB：55.18 重量份(0.378mol)、CHDM：8.47 重量份(0.059mol)、DPC：112.78 重量份(0.526mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.80×10^{-3} 重量份(1.02×10^{-5} mol)投入於反應容器中，並將反應裝置內施行減壓氮取代。在氮環境下，於 150℃ 一邊攪拌約 10 分鐘，一邊使原料溶解。反應第 1 段的步驟係歷時 30 分鐘升溫至 220℃，於常壓下進行反應 60 分鐘。接著，歷時 90 分鐘將壓力從常壓減壓至 13.3kPa，並依 13.3kPa 保持 30 分鐘，再將所生成的酚抽出於反應系統外。接著，反應第 2 段的步驟係一邊歷時 15 分鐘將熱媒溫度升溫至 250℃，一邊歷時 15 分鐘將壓力減壓至 0.10kPa 以下，再將所生成的酚抽出於反應系統外。待到達既定的攪拌扭矩之後，利用氮復壓至常壓而停止反應，將所生成的聚碳酸酯擠出於水中，再將股條施行切粒而獲得顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0351】除具有高耐熱性(Tg)與較低的光彈性模數之外，尚具有與比較例 2-1~2-3 的全脂肪族聚碳酸酯樹脂同等的扁平波長色散特性。

【0352】

[實施例 2-2]

除使用 SBI：51.00 重量份(0.165mol)、SPG 41.18 重量份(0.135mol)、DPC：68.59 重量份(0.320mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 5.30×10^{-3} 重量份(3.01×10^{-5} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0353】呈現與實施例 2-1 同樣的特性。

【0354】

[實施例 2-3]

除使用 SBI：18.45 重量份(0.060mol)、ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BHEPF：28.32 重量份(0.065mol)、DPC：90.65 重量份(0.423mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.10×10^{-3} 重量份(6.22×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0355】呈現波長色散(R450/R550)為 0.98 的異常色散性，且具有高耐熱性與較低的光彈性模數。相較於未使用 SBI 的情況(比較例 2-8)，可在保持較低的光彈性模數狀態下，提升玻璃轉化溫度。

【0356】

[實施例 2-4]

除使用 SBI：15.10 重量份(0.049mol)、ISB：53.87 重量份(0.369mol)、化合物 3 30.31 重量份(0.047mol)、DPC：80.21 重量份(0.374mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.10×10^{-3} 重量份(6.26×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果

係如表 4 所示。

【0357】波長色散性(R450/R550)係 0.85，呈現較實施例 2-3 更強的異常色散性，且具有高耐熱性與較低的光彈性模數。又，相較於未使用 SBI 的情況(比較例 2-9)，可在保持較低的光彈性模數狀態下，提升玻璃轉化溫度。

【0358】

[實施例 2-5]

依照與實施例 2-4 同樣地施行聚合反應，進行反應直到成為較實施例 2-4 更高的攪拌扭矩為止，獲得更高分子量的聚酯碳酸酯。評價結果係如表 4 所示。除前述(8)之評價外，尚施行如下評價。將延伸溫度從 $T_g+15^{\circ}\text{C}$ 起相隔 1°C 降溫至薄膜斷裂為止，獲得依斷裂瞬前之條件延伸的薄膜。若比較此時的 Δn ，則實施例 2-4 的薄膜為 0.0023、實施例 2-5 的薄膜為 0.0035，藉由提升分子量，便可提升配向性。若所獲得薄膜有彎折，實施例 2-4 的薄膜便已發生脆性破壞，但實施例 2-5 的薄膜並沒有斷裂，確認到韌性已獲提升。

【0359】

[比較例 2-1]

除使用 ISB：84.90 重量份(0.581mol)、DPC：125.69 重量份(0.587mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.02×10^{-4} 重量份(5.81×10^{-7} mol)，並將最終聚合溫度設為 240°C 之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0360】雖具有高玻璃轉化溫度與較低的光彈性模數，但因為吸水率高，因而在高濕度下的使用會有難處。

【0361】**[比較例 2-2]**

除使用 ISB：59.63 重量份(0.408mol)、CHDM：25.22 重量份(0.175mol)、DPC：126.12 重量份(0.589mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.54×10^{-4} 重量份(8.74×10^{-7} mol)，並將最終聚合溫度設為 220℃ 之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0362】**[比較例 2-3]**

除使用 ISB：54.65 重量份(0.374mol)、TCDDM：31.46 重量份(0.160mol)、DPC：115.59 重量份(0.540mol)、及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.41×10^{-4} 重量份(8.01×10^{-7} mol)，並將最終聚合溫度設為 220℃ 之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0363】**[比較例 2-4]**

除使用 SBI：33.24 重量份(0.108mol)、BPA：57.42 重量份(0.252mol)、DPC：81.59 重量份(0.381mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.17×10^{-4} 重量份(1.80×10^{-6} mol)，並將最終聚合溫度設為 280℃ 之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0364】波長色散(R450/R550)係 1.07，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦較大。

【0365】

[比較例 2-5]

除使用 ISB：26.40 重量份(0.181mol)、BPA：61.86 重量份(0.271mol)、DPC：98.68 重量份(0.461mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.98×10^{-4} 重量份(2.26×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0366】波長色散(R450/R550)係 1.05，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦較大。

【0367】

[比較例 2-6]

除使用 ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BPA：17.96 重量份(0.079mol)、CHDM：25.42 重量份(0.176mol)、DPC：119.17 重量份(0.556mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 9.61×10^{-4} 重量份(5.45×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0368】波長色散(R450/R550)係 1.05，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦略大。

【0369】

[比較例 2-7]

BPA 的聚碳酸酯樹脂係使用三菱工程塑膠(股)製 NOVAREX®

7022R，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0370】波長色散(R450/R550)係 1.08，呈現正的波長色散性，且光彈性模數亦非常大。

【0371】

[比較例 2-8]

除使用 ISB：42.45 重量份(0.290mol)、BHEPF：47.20 重量份(0.108mol)、DPC：86.13 重量份(0.402mol)、及觸媒的醋酸鈣一水合物 7.01×10^{-4} 重量份(3.98×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 3 所示。

【0372】波長色散(R450/R550)係 0.98，呈現反波長色散性，但玻璃轉化溫度較實施例 2-3 低。

【0373】

[比較例 2-9]

除使用 ISB：64.02 重量份(0.438mol)、化合物 3 36.94 重量份(0.058mol)、DPC：82.43 重量份(0.385mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.86×10^{-4} 重量份(2.19×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 4 所示。

【0374】波長色散(R450/R550)係 0.79，呈現反波長色散性，但玻璃轉化溫度較實施例 2-4 低。

【0375】

[比較例 2-10]

除使用 ISB：45.42 重量份(0.311mol)、化合物 3 36.65 重量份

(0.057mol)、BisZ 20.15 重量份(0.075mol)、DPC：70.41 重量份(0.329mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 6.80×10^{-4} 重量份(3.86×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚酯碳酸酯的顆粒。使用所獲得聚酯碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 4 所示。

【0376】玻璃轉化溫度略低於實施例 2-4，且光彈性模數亦較大。又，受朝主鏈方向配向的芳香環影響，反波長色散性降低。

【0377】

[比較例 2-11]

除使用 ISB：45.73 重量份(0.313mol)、化合物 3 36.65 重量份(0.057mol)、TER-BP 20.13 重量份(0.062mol)、DPC：68.07 重量份(0.318mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 1.32×10^{-3} 重量份(7.50×10^{-6} mol)之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚酯碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚酯碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如表 4 所示。

【0378】光彈性模數較大於實施例 2-4。又，受朝主鏈方向配向的芳香環影響，反波長色散性降低。

【0379】

[比較例 2-12]

除使用 SBI：73.78 重量份(0.239mol)、ISB：16.99 重量份(0.116mol)、DPC：80.71 重量份(0.377mol)及觸媒的醋酸鈣一水合物 3.13×10^{-5} 重量份(1.78×10^{-5} mol)，並將最終聚合溫度設為 250℃ 之外，其餘均與實施例 2-1 同樣地施行合成，獲得聚碳酸酯的顆粒。使用所獲得之聚碳酸酯的顆粒，施行前述各項評價。評價結果係如

表 3 所示。雖 Tg 呈 195℃ 的非常高值，但樹脂非常脆，無法取得供各項評價用的成形片。

•

•

•

•

【0380】 [表 3]

表 3

		實施例				比較例								
		2-1	2-2	2-3		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-12
樹脂組成	SBI	mol%	14.6	55.0	14.4	—	—	—	30.0	—	—	—	—	67.3
	ISB	mol%	73.9	—	70.0	100.0	70.0	70.0	—	40.0	53.3	—	73.0	32.7
	CHDM	mol%	11.5	—	—	—	30.0	—	—	—	32.3	—	—	—
	TCDDM	mol%	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—
	SPG	mol%	—	45.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BPA	mol%	—	—	—	—	—	—	70.0	60.0	14.4	100.0	—	—
	BHEPF	mol%	—	—	15.6	—	—	—	—	—	—	—	27.0	—
	DPC	mol%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	SBI構造單元	重量%	22.9	50.7	18.3	—	—	—	33.0	—	—	—	—	73.3
	ISB構造單元	重量%	54.4	—	41.9	83.7	58.8	24.9	—	26.0	41.9	—	41.9	16.8
	CHDM構造單元	重量%	8.4	—	—	—	—	—	—	—	25.1	—	—	—
	TCDDM構造單元	重量%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SPG構造單元	重量%	—	40.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BPA構造單元	重量%	—	—	—	—	—	—	—	61.3	17.8	89.0	—	—
BHEPF構造單元	重量%	—	—	28.2	—	—	—	—	—	—	—	47.0	—	
DPC構造單元	重量%	14.3	8.4	11.6	16.3	16.3	15.0	10.1	12.7	15.3	11.0	11.2	10.0	
比濃黏度	dL/g	0.285	0.265	0.279	0.458	0.413	0.393	0.412	0.370	0.528	0.505	0.322	0.210	
熔融黏度	Pa・s	2720	2200	3200	2320	960	1470	>6000 1200(280℃)	2880	2750	>6000 1050(280℃)	2800	4600	
玻璃轉化溫度	℃	158	161	163	160	122	129	171	152	119	146	151	195	
吸水率	%	2.8	0.5	1.3	4.3	1.9	1.7	0.4	0.8	1.1	0.2	1.1	—	
酚殘存量	ppm	580	720	560	800	760	710	38	540	770	—	600	320	
DPC殘存量	ppm	160	140	140	130	120	80	12	130	120	—	140	150	
SBI殘存量	ppm	330	200	340	—	—	—	30	—	—	—	—	450	
光彈性模數	×10 ⁻¹² Pa ⁻¹	17	16	23	13	18	9	62	59	35	80	24	—	
Δn	—	0.0031	0.0019	0.0016	0.0060	0.0057	0.0028	0.0084	0.0170	0.0053	0.0195	0.0015	—	
R450/R550	—	1.02	1.02	0.98	1.02	1.02	1.02	1.07	1.05	1.05	1.08	0.98	—	

【0381】 [表 4]

表 4

			實施例		比較例		
			2-4	2-5	2-9	2-10	2-11
樹脂組成	SBI	mol%	11.7	11.7	—	—	—
	ISB	mol%	88.3	88.3	100.0	80.5	83.5
	BisZ	mol%	—	—	—	19.5	—
	TER-BP	mol%	—	—	—	—	16.5
	化合物3	mol%	11.3	11.3	13.2	14.8	15.3
	DPC	mol%	88.7	88.7	86.8	85.2	84.7
	SBI構造單元	重量%	15.0	15.0	—	—	—
	ISB構造單元	重量%	53.1	53.1	63.1	44.8	45.1
	BisZ構造單元	重量%	—	—	—	20.0	—
	TER-BP構造單元	重量%	—	—	—	—	20.0
物性評價	化合物3構造單元	重量%	21.5	21.5	26.2	26.0	26.0
	DPC構造單元	重量%	10.4	10.4	10.7	9.2	8.9
	<u>比濃粘度</u>	dL/g	0.298	0.335	0.410	0.325	0.313
	熔融粘度	Pa・s	3280	5900	3400	3100	3150
	玻璃轉化溫度	℃	165	169	157	158	164
	吸水率	%	2.1	2.0	2.7	1.8	1.8
	酚殘存量	ppm	630	590	570	550	490
	DPC殘存量	ppm	50	30	120	80	70
	SBI殘存量	ppm	780	620	—	—	—
	光彈性模數	×10 ⁻¹² Pa ⁻¹	15	15	15	22	19
		Δn	0.0010	0.0012	0.0012	0.0017	0.0022
R450/R550		—	0.85	0.85	0.79	0.98	0.98

【0382】針對本發明使用特定態樣進行詳細說明，惟在不逾越本發明意向與範圍之前提下，均可進行各種變更及變化，此係熟習此技術者可輕易思及。另外，本申請案係以 2014 年 10 月 28 日所提出申請的日本專利申請案(特願 2014-219462)、及 2015 年 1 月 5 日所提出申請的日本專利申請案(特願 2015-000163)為基礎，並爰引其全體內容於本案中。

【符號說明】

無

公告本

12 AUG 2019

申請專利範圍

申請專利範圍替換本

1. 一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元、與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；

在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

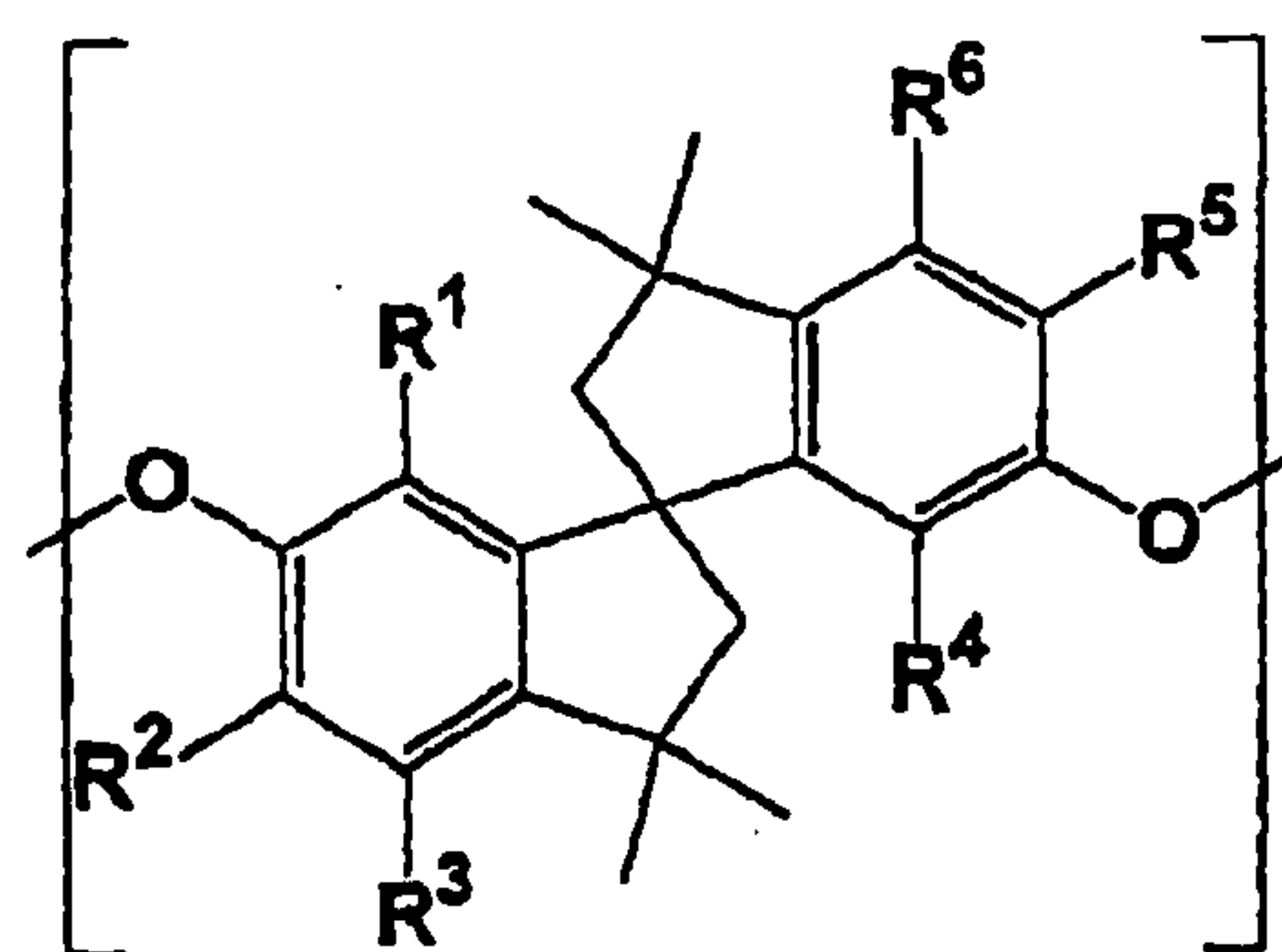
下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下；

玻璃轉化溫度係 120℃ 以上且 170℃ 以下；

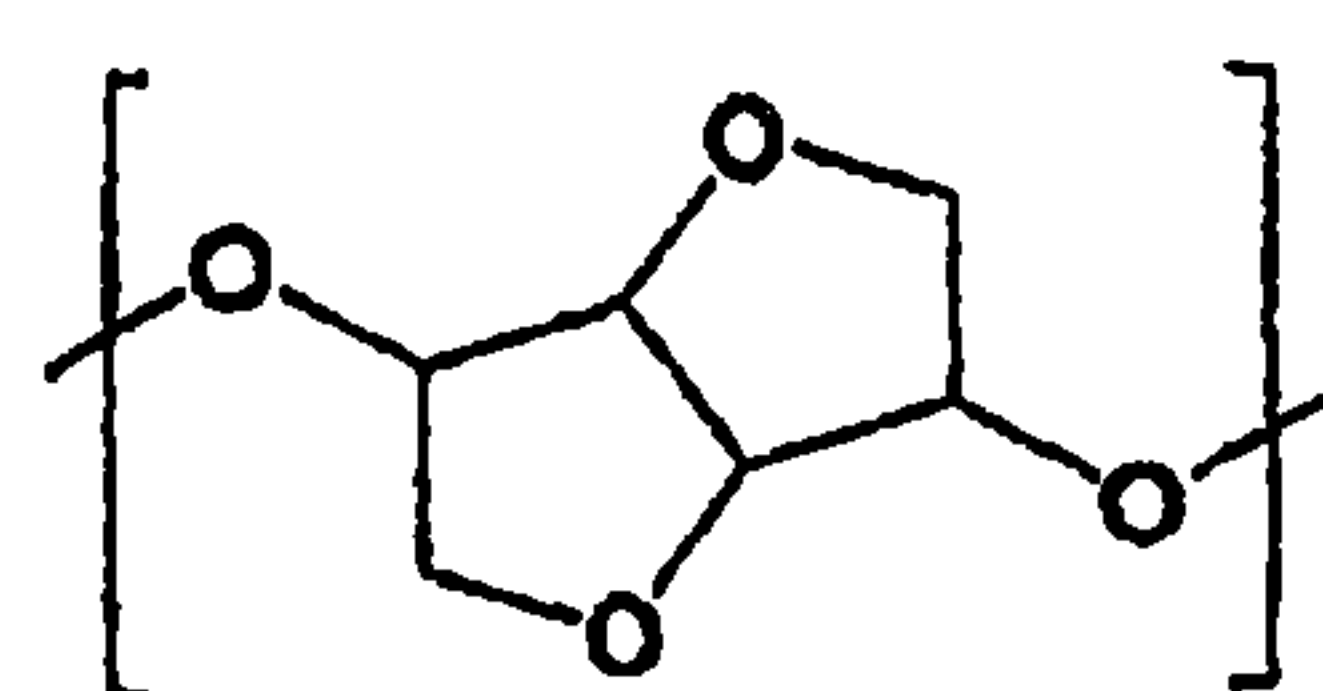
[化 1]



(1)

(式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)；

[化 2]



(2)

2. 一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元與下式(2)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；

在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元及連接基之重量合計量設為 100 重量%時，

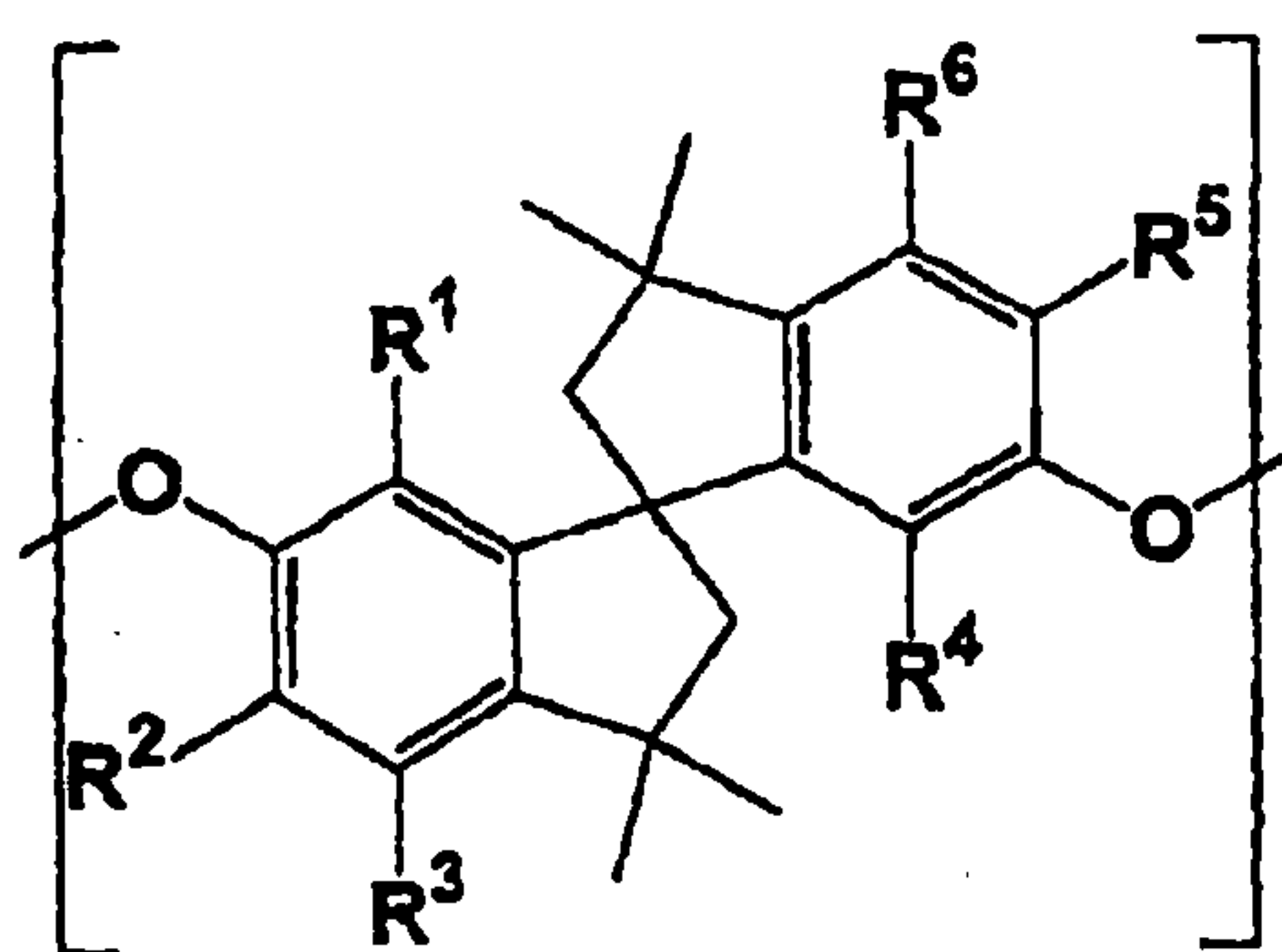
下式(1)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

下式(2)所示構造單元的含有量係 1 重量%以上且 70 重量%以下；

含有由具有特有負雙折射之化合物所衍生之構造單元 1 重量%以上且 70 重量%以下；

玻璃轉化溫度係 120°C 以上且 170°C 以下；

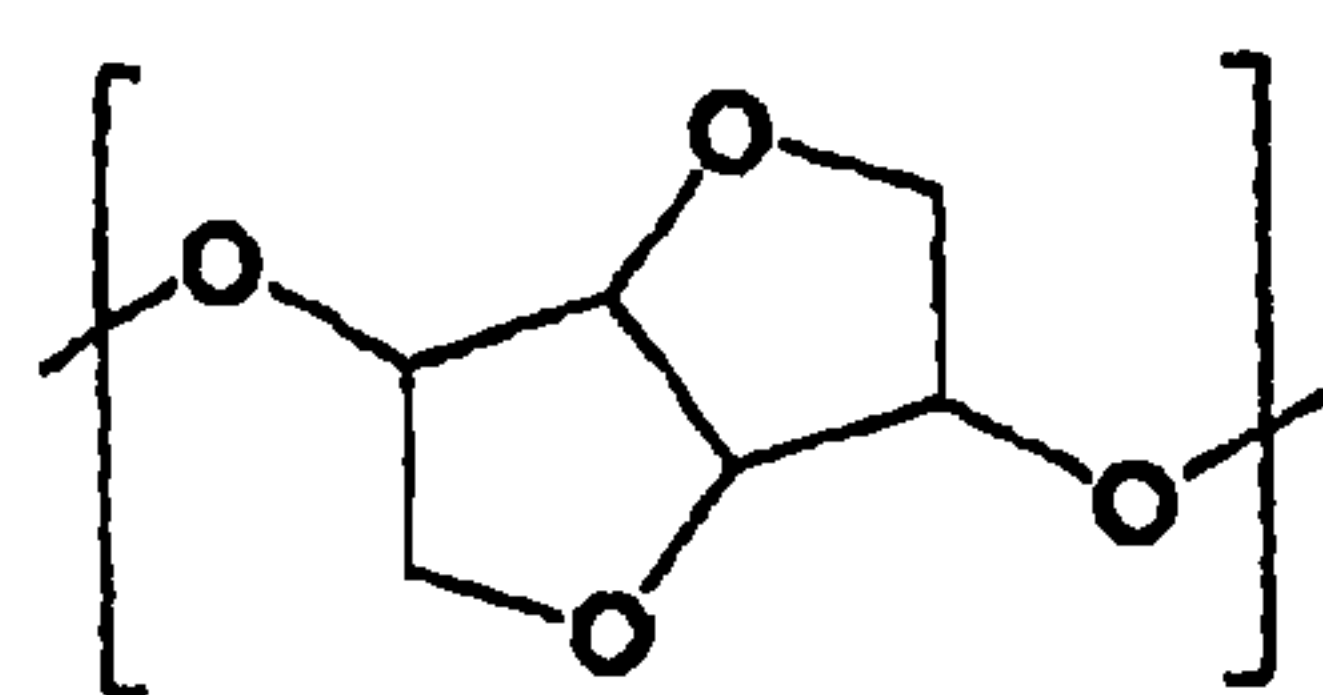
[化 3]



(1)

(式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)；

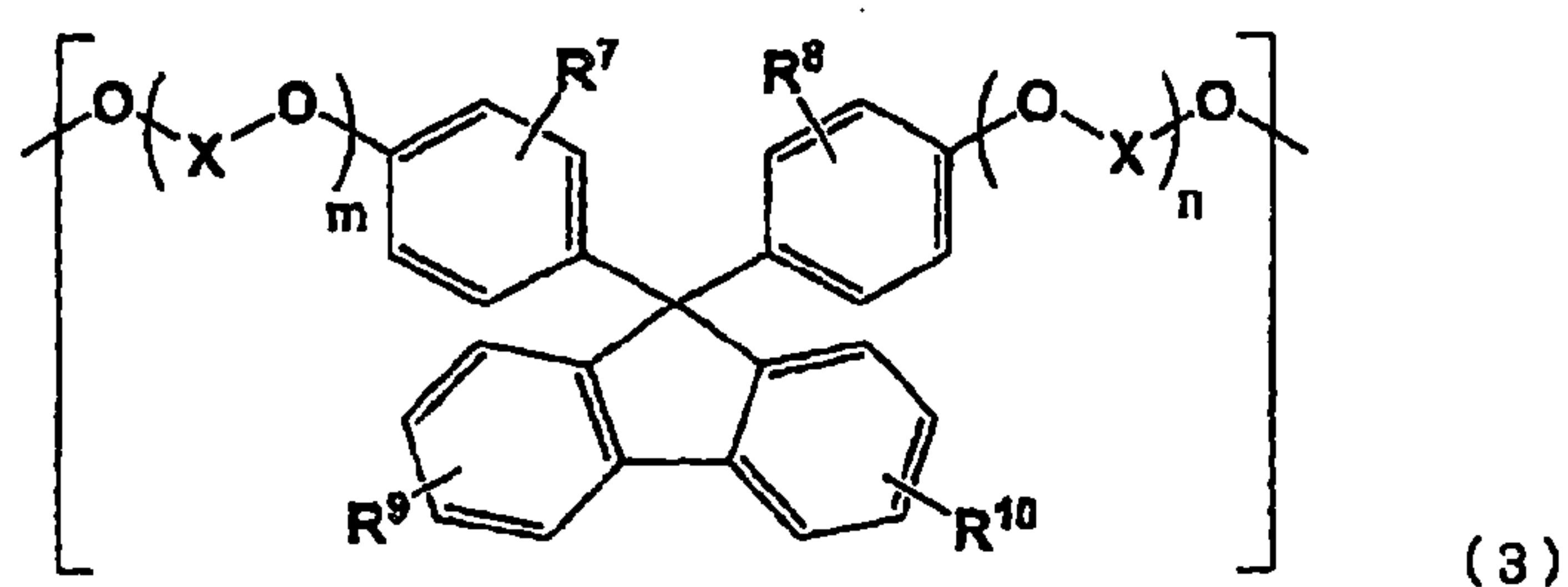
[化 4]



(2)

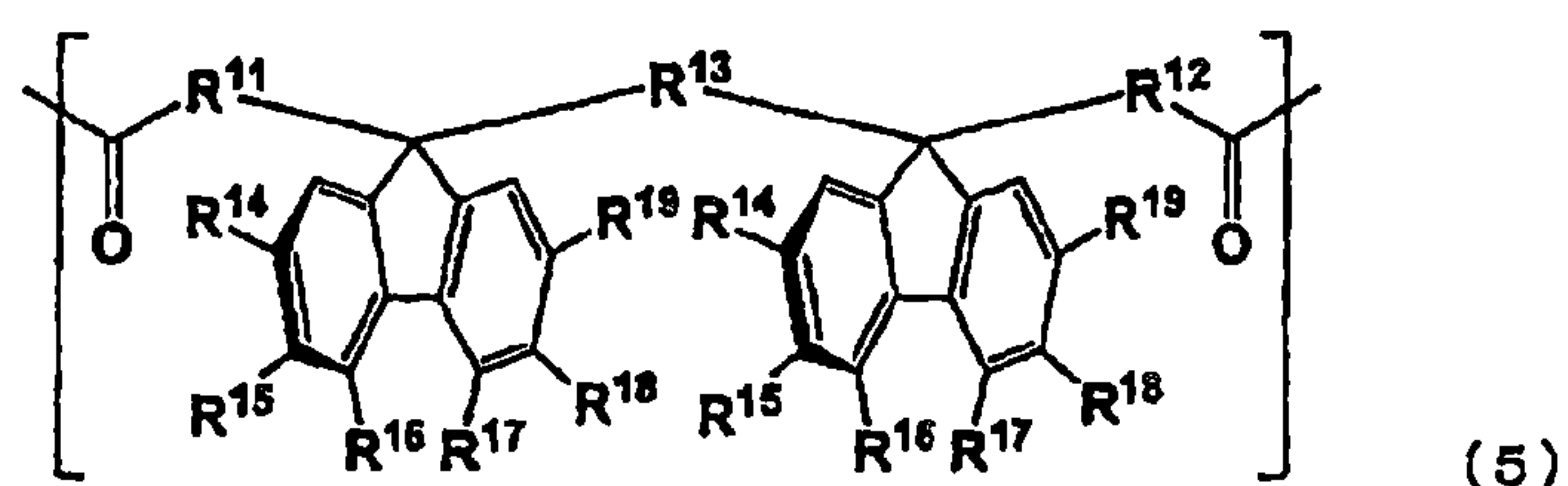
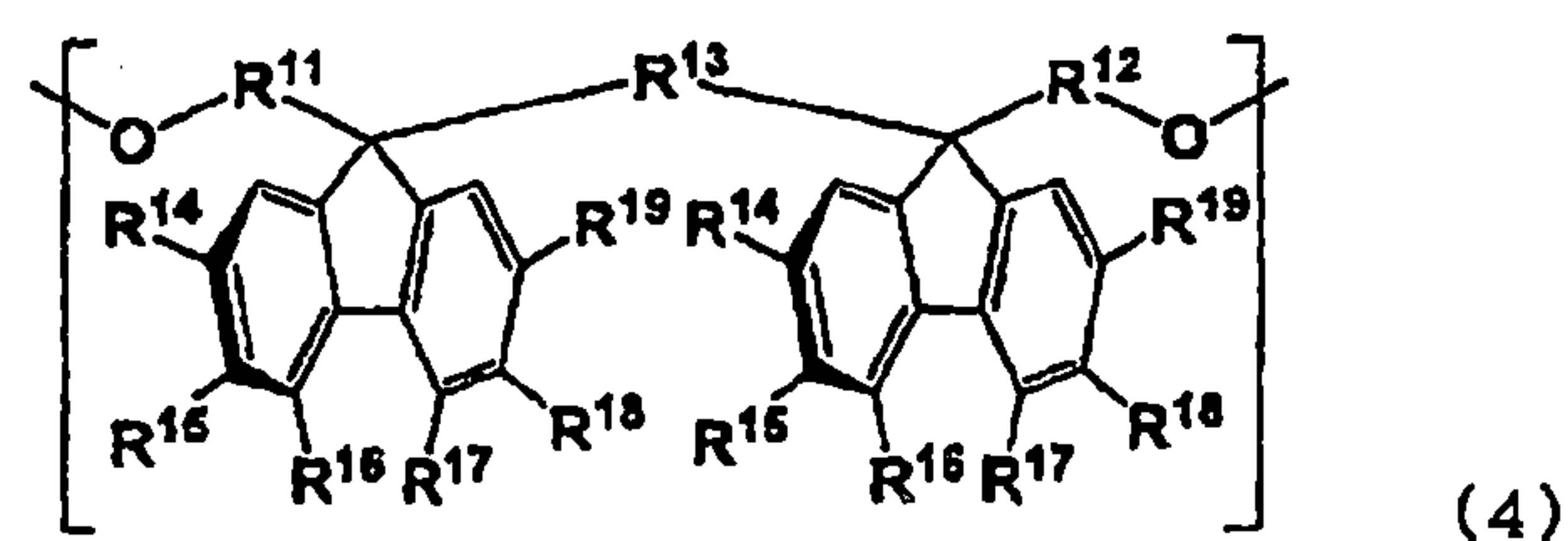
3. 如請求項 2 之聚碳酸酯樹脂，其中，由具有特有負雙折射的化合物所衍生之構造單元，係從下式(3)~(5)之中選擇至少 1 種構造單元；

[化 5]



(式(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係表示各自獨立的氫原子、取代或無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基，或取代或無取代的碳數 6~20 之芳基；X 係表示取代或無取代的碳數 2~10 之伸烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環伸烷基，或取代或無取代的碳數 6~20 之伸芳基；各個 X 係可為相同亦可為不同；m 及 n 係各自獨立的 0~5 之整數；

[化 6]

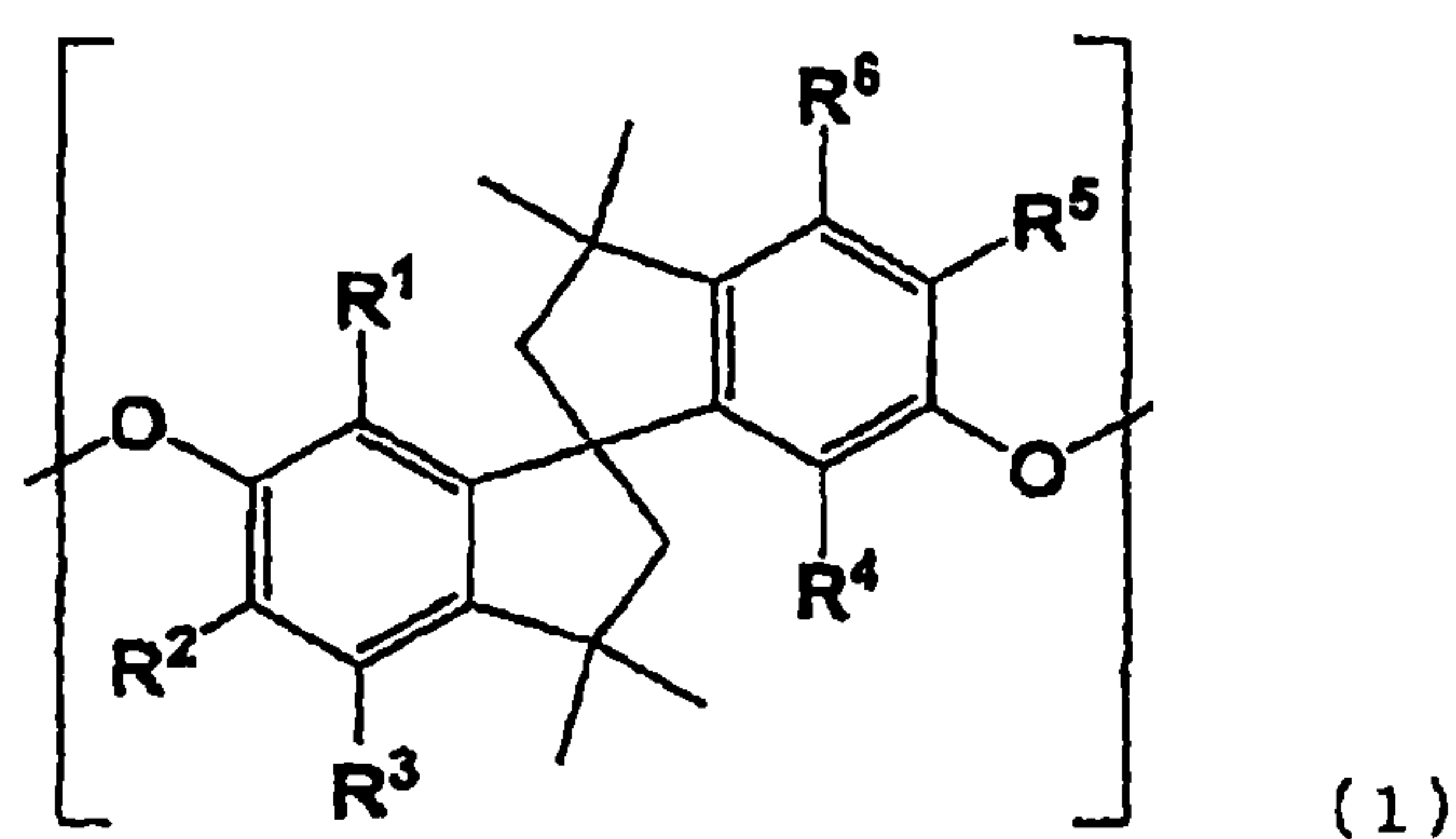


(式(4)與(5)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14} \sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基

的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基；其中， $R^{14}\sim R^{19}$ 係相互可為相同、可為不同，亦可由 $R^{14}\sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環)。

4. 一種聚碳酸酯樹脂，係至少含有下式(1)所示構造單元的聚碳酸酯樹脂；該樹脂的玻璃轉化溫度係 120°C 以上且 180°C 以下；波長 450nm 下的相位差(R450)與波長 550nm 下的相位差(R550)比之波長色散(R450/R550)值係 0.50 以上且 1.03 以下；

[化 7]

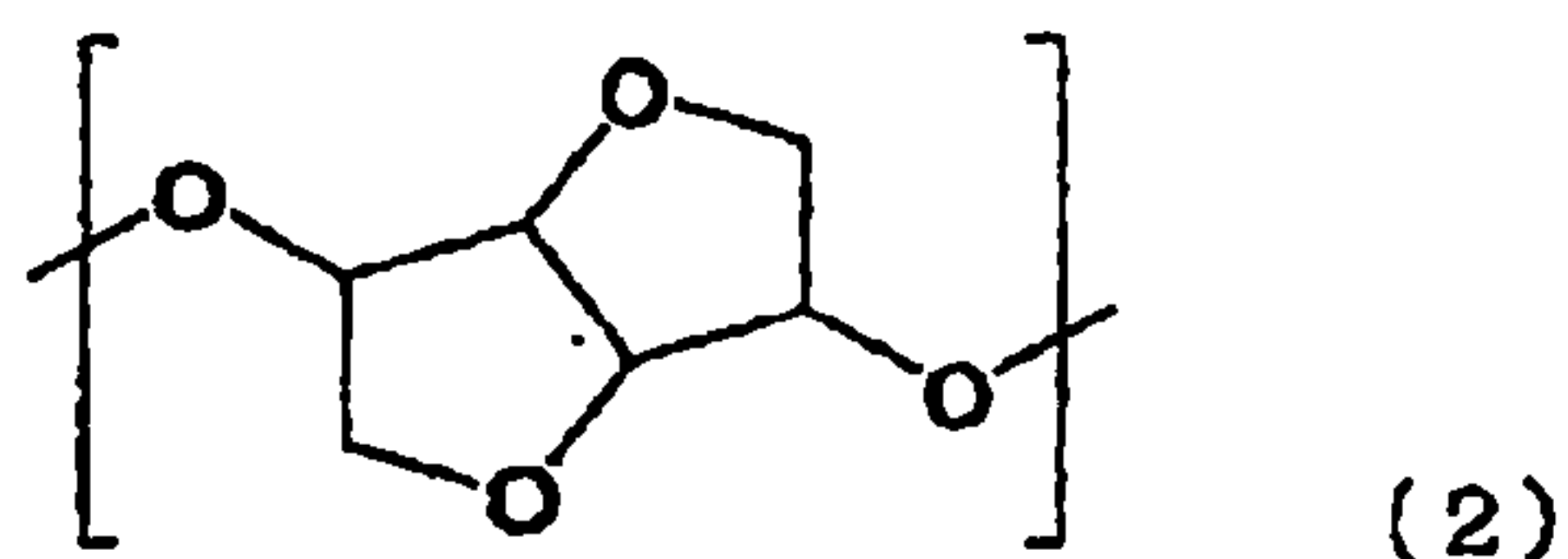


(式(1)中， $R^1\sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)。

5. 如請求項 4 之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，上式(1)所示構造單元係含有 1 重量%以上且 30 重量%以下。

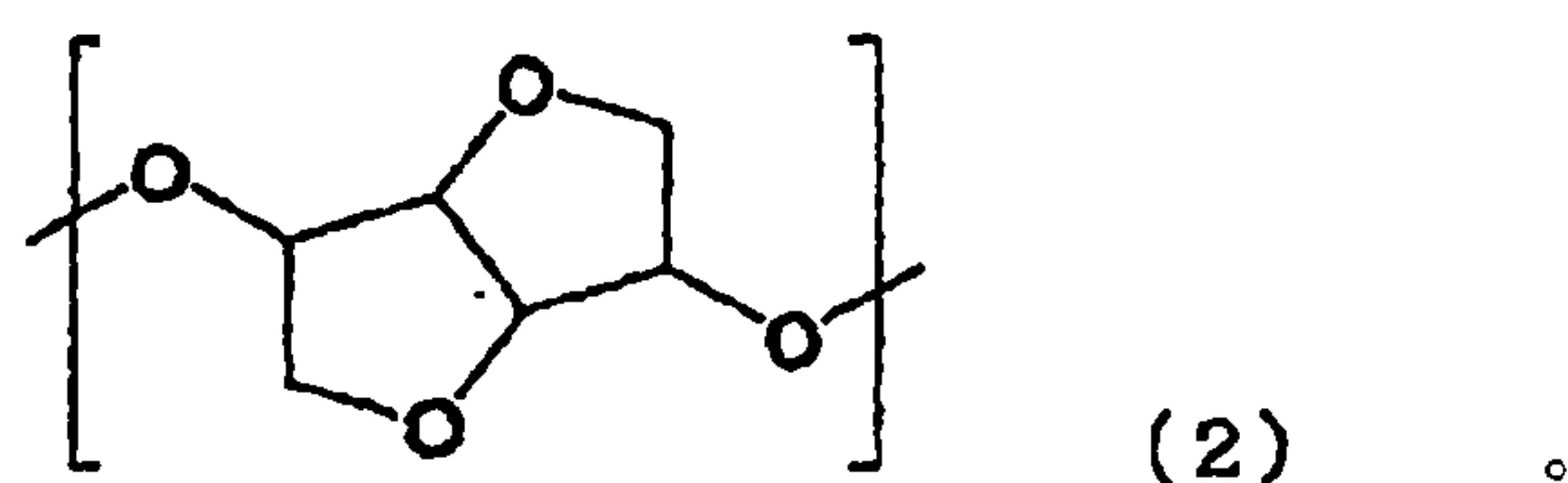
6. 如請求項 4 之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，下式(2)所示構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下；

[化 8]



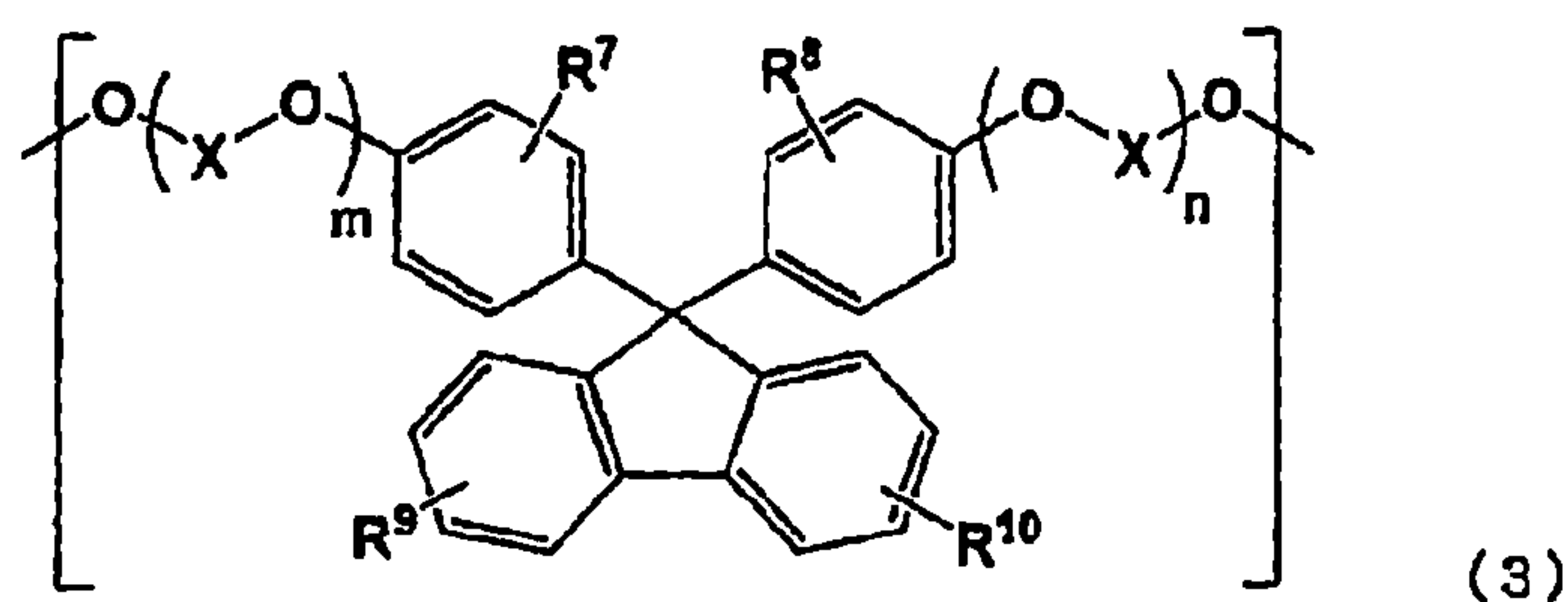
7. 如請求項 5 之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，下式(2)所示構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下；

[化 8]



8. 如請求項 4 至 7 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，從下式(3)~(5)之中選擇至少 1 種構造單元係含有 1 重量%以上且 70 重量%以下；

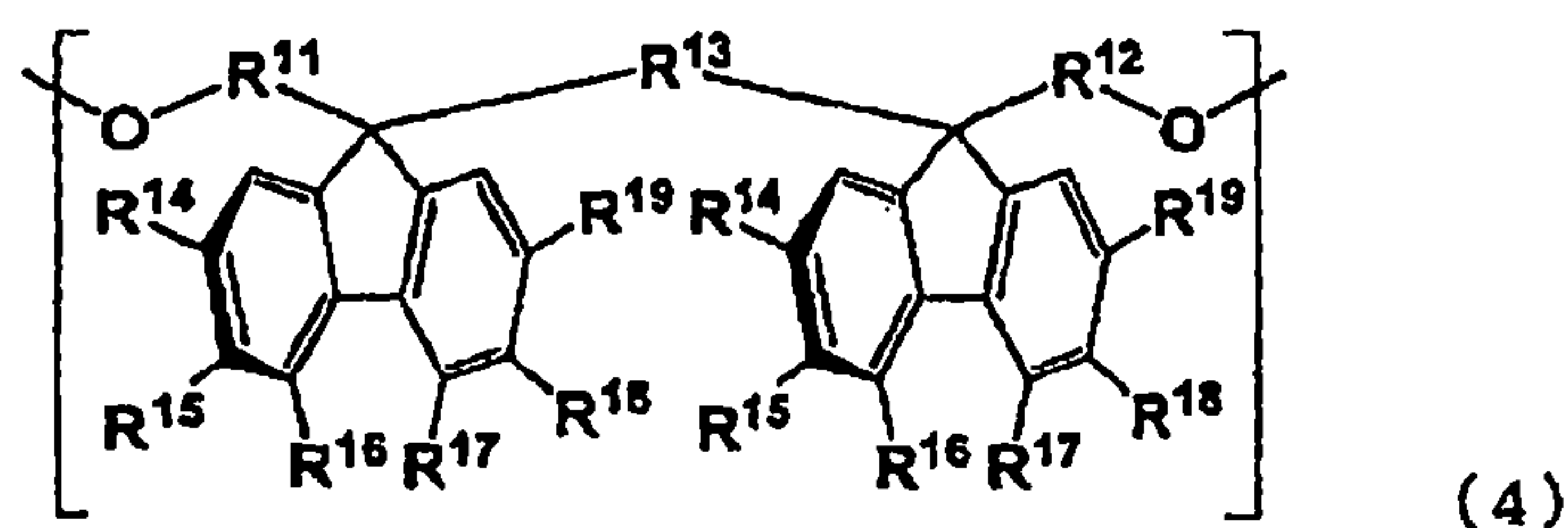
[化 9]



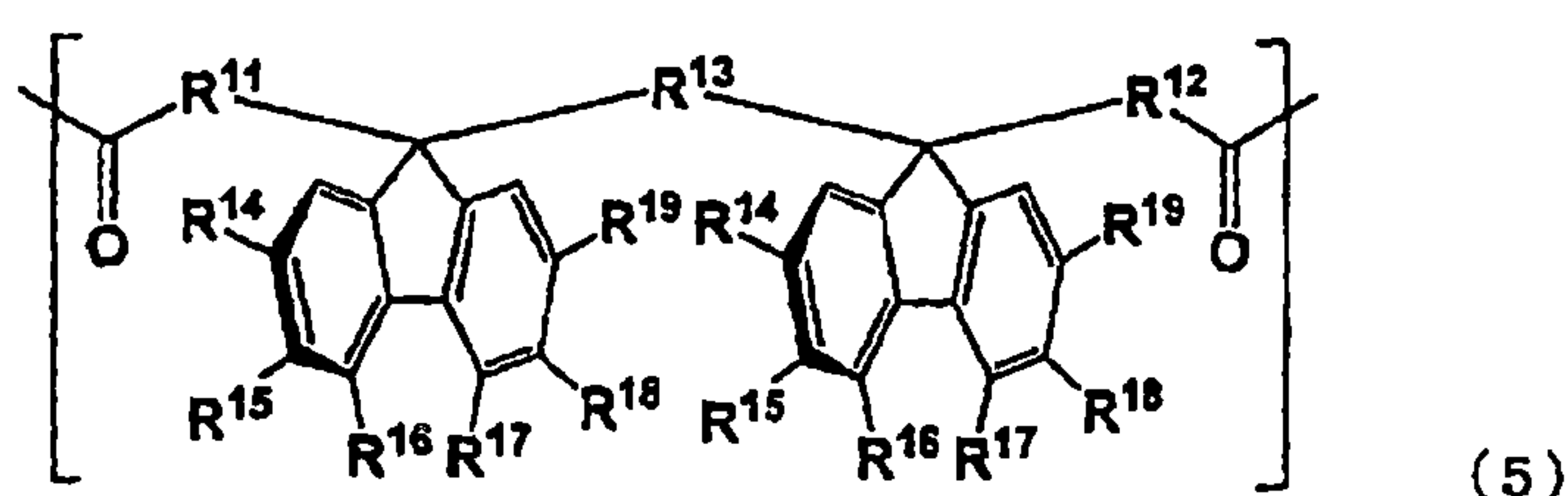
(式(3)中， $R^7 \sim R^{10}$ 係表示各自獨立的氫原子、取代或無取代的碳數 1~20 之烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環烷基，或取代或無取代的碳數 6~20 之芳基；X 係表示取代或無取代的碳數 2~10 之伸烷基、取代或無取代的碳數 6~20 之環伸烷基，或取代或無取代的碳數 6~20 之伸芳基；各個 X 係可為相同亦可為不同；m 及 n 係各

自獨立的 0~5 之整數)；

[化 10]



[化 11]



(式(4)與(5)中， $R^{11} \sim R^{13}$ 係各自獨立的直接鍵結、亦可具有取代基的碳數 1~4 之伸烷基； $R^{14} \sim R^{19}$ 係各自獨立的氫原子、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷基、亦可具有取代基的碳數 4~10 之芳基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之醯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之烷氧基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之芳氧基、亦可具有取代基的胺基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙烯基、亦可具有取代基的碳數 1~10 之乙炔基、具有取代基的硫原子、具有取代基的矽原子、鹵原子、硝基或氰基；其中， $R^{14} \sim R^{19}$ 係相互可為相同、可為不同，亦可由 $R^{14} \sim R^{19}$ 中相隣接的至少 2 個基相鍵結形成環)。

9. 如請求項 4 至 7 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

10. 如請求項 8 之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，由從脂肪族二羥基化合物、脂環式二羥基化合物、含縮醛環之二羥基化合物、氧化伸烷基二醇、含芳香族成分之二羥基化合物、二酯化合物之中選擇至少 1 種化合物所衍生的構造單元，係含有 0.1 重量%以上且 50 重量%以下。

11. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，除上式(1)、(3)、(4)、(5)所示構造單元以外的芳香族構造單元，係含有 5 重量%以下。

12. 如請求項 8 之聚碳酸酯樹脂，其中，在將構成聚碳酸酯樹脂的全部構造單元，及連接基的重量合計量設為 100 重量%時，除上式(1)、(3)、(4)、(5)所示構造單元以外的芳香族構造單元，係含有 5 重量%以下。

13. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，測定溫度 240°C 、剪切速度 91.2sec^{-1} 下的熔融黏度係 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $7000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

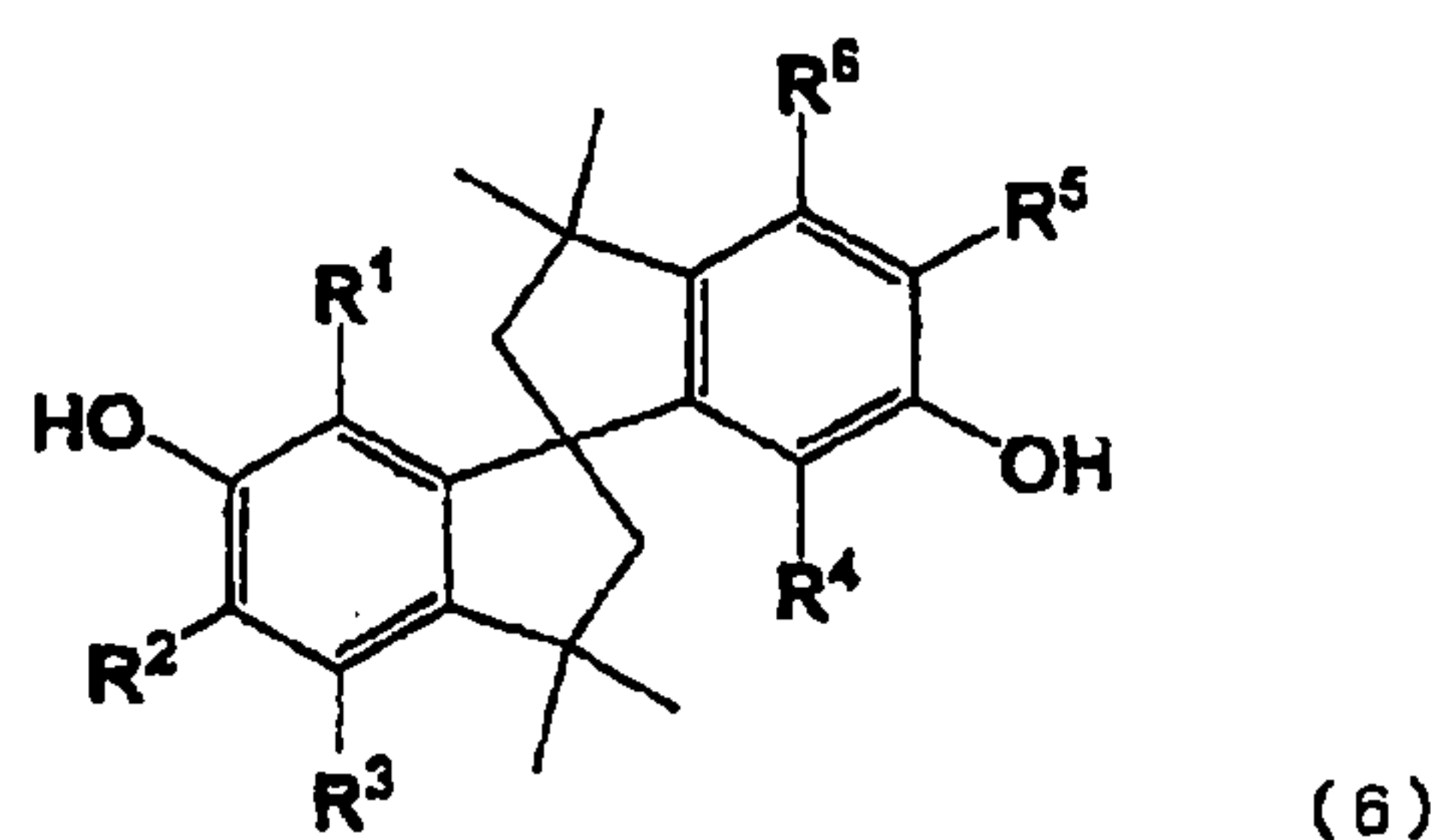
14. 如請求項 4 至 7 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，測定溫度 240°C 、剪切速度 91.2sec^{-1} 下的熔融黏度係 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $7000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

15. 如請求項 8 之聚碳酸酯樹脂，其中，測定溫度 240°C 、剪切速度 91.2sec^{-1} 下的熔融黏度係 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $7000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

16. 如請求項 1 至 3 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，聚碳酸酯樹脂中，碳酸二酯含有量係 1 重量 ppm 以上且 300 重量 ppm 以下，

且由碳酸二酯所衍生之單羥基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下，且下式(6)所示二羥基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下；

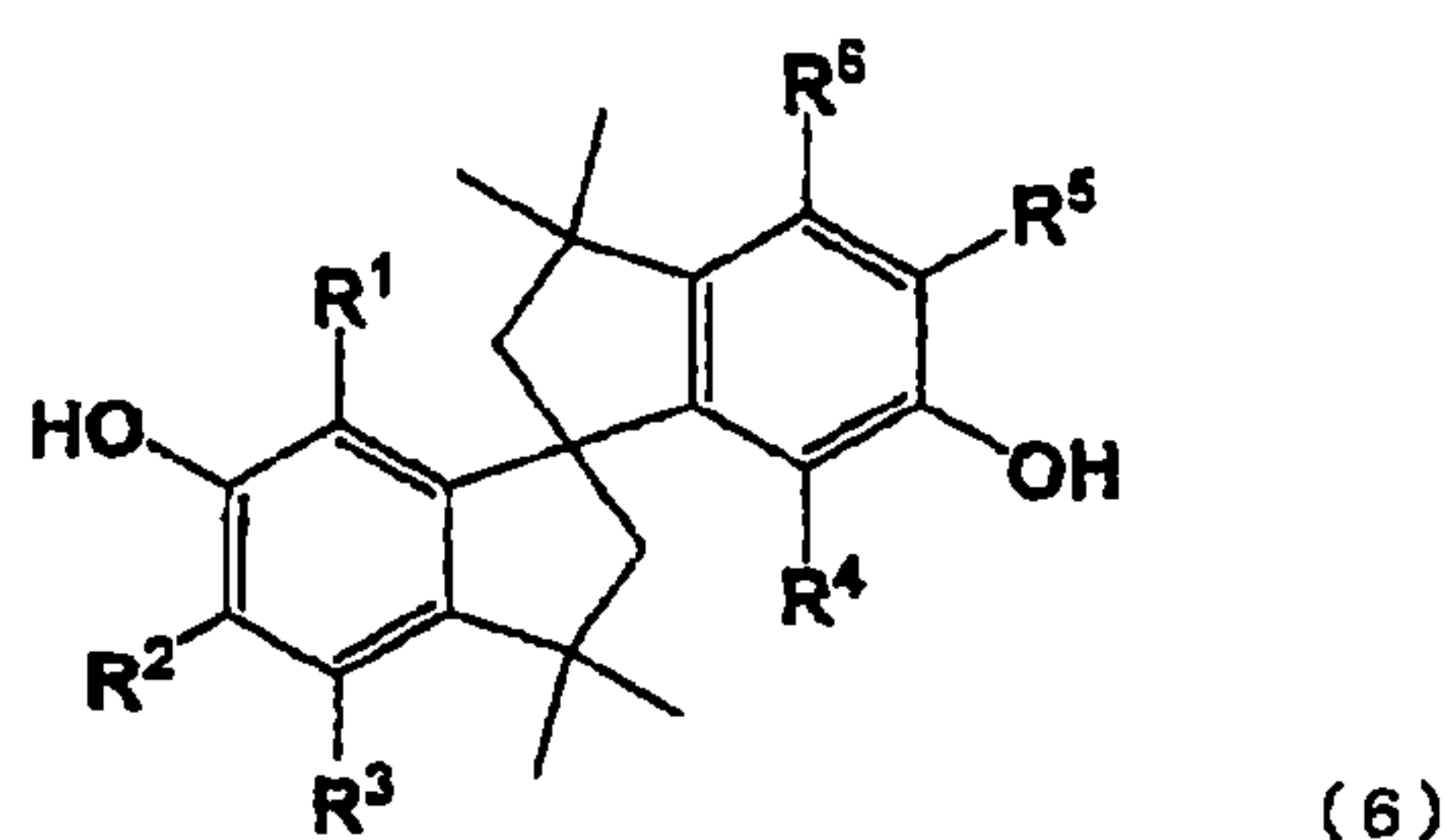
[化 12]



(式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)。

17. 如請求項 4 至 7 中任一項之聚碳酸酯樹脂，其中，聚碳酸酯樹脂中，碳酸二酯含有量係 1 重量 ppm 以上且 300 重量 ppm 以下，且由碳酸二酯所衍生之單羥基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下，且下式(6)所示二羥基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下；

[化 12]

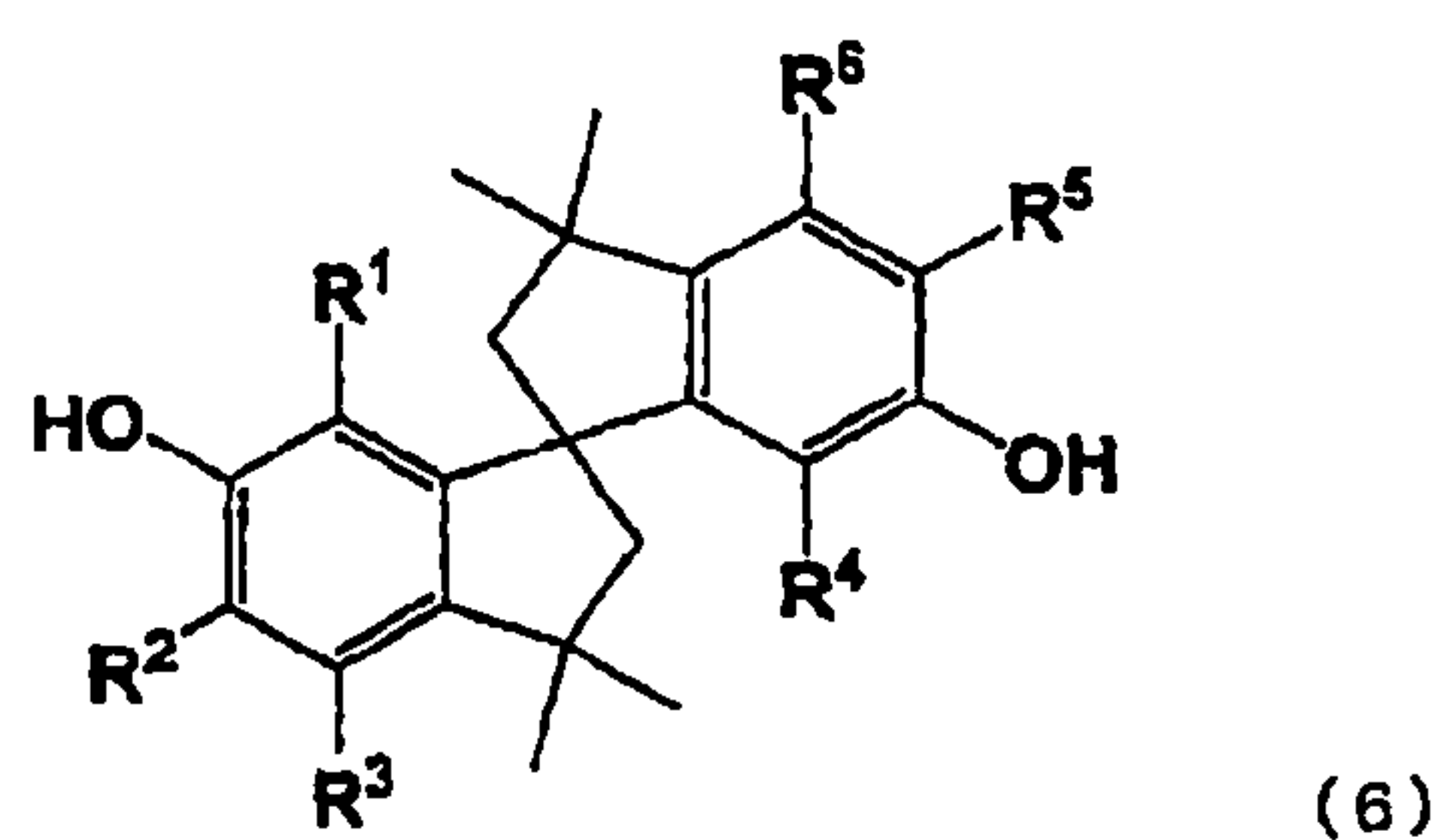


(式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)。

18. 如請求項 8 之聚碳酸酯樹脂，其中，聚碳酸酯樹脂中，碳酸二酯含有量係 1 重量 ppm 以上且 300 重量 ppm 以下，且由碳酸二

酯所衍生之單羟基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下，且下式(6)所示二羟基化合物的含有量係 1 重量 ppm 以上且 1000 重量 ppm 以下；

[化 12]



(式(6)中， $R^1 \sim R^6$ 係表示各自獨立的氫原子、碳數 1~12 之烷基、芳基、碳數 1~12 之烷氧基或鹵原子)。

19. 一種聚碳酸酯樹脂成形品，係由請求項 1 至 18 中任一項之聚碳酸酯樹脂構成。

20. 一種薄膜或薄片，係由請求項 1 至 18 中任一項之聚碳酸酯樹脂構成。

21. 一種透明薄膜之製造方法，係將請求項 1 至 18 中任一項之聚碳酸酯樹脂，在成形溫度 280°C 以下，利用熔融製膜法施行成形而構成。

22. 一種相位差薄膜，係由請求項 20 之薄膜構成。