(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 16 498 T2** 2006.07.13

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 312 646 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 16 498.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/06866**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 955 630.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/016498**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.08.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **28.02.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.01.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 69/00*** (2006.01)
C08K 5/523 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2000248413 18.08.2000 JP

(73) Patentinhaber:
Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:
KAWATO, Hiroshi, Ichihara-shi, Chiba 299-0107, JP; KUZE, Shigeki, Ichihara-shi, Chiba 299-0107, JP

(54) Bezeichnung: **AROMATISCHE POLYKARBONATHARZZUSAMMENSETZUNG UND FORMTEILE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung und Formteile. Genauer betrifft sie eine aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung und Formteile mit guter Transparenz, die günstig sind beispielsweise für optische Vorrichtungen wie optische Linsen und optische Wellenleiter, genauso wie für Bildschirme und Leuchtkörper-Abdeckungen, und als Glasersatz.

Stand der Technik

[0002] Da sie die Vorteile Schlagfestigkeit, Wärmebeständigkeit, gute elektrische Eigenschaften und Transparenz aufweisen, werden aromatische Polycarbonatharze in verschiedenen Bereichen verwendet. Insbesondere werden sie wegen ihrer hervorragenden Transparenz in günstiger Weise für verschiedene Anwendungen bei optischen Vorrichtungen wie optische Linsen und optische Wellenleiter und auch für optische Informationsaufzeichnungsmedien, Bildschirme, Leuchtkörper-Abdeckungen und andere Glasersatzstoffe eingesetzt. In einigen Anwendungen ist die Transparenz der aromatischen Polycarbonatharze jedoch häufig nicht zufriedenstellend.

[0003] Beispielsweise haben Backlight-Einheiten für Flüssigkristallbildschirme und solche für verschiedene Leitlichter (guide lights) im allgemeinen eine eingebaute Oberflächenlichtquelle in einer transparenten tafelförmigen Form, die gleichmäßig Licht emittieren. Die transparente tafelförmige Form empfängt das Licht von einer Hauptlichtquelle, einer damit kombinierten Kathodenstrahlröhre (Fluoreszenzlampe), und emittiert Licht von der Oberfläche, und dies wird als optischer Wellenleiter bezeichnet. Das Material für einen solchen Wellenleiter darf Licht nicht dämpfen, das es durchläuft, und ha bevorzugt ein geringes Gewicht und ist gut bearbeitbar.

[0004] Unter diesen Gesichtspunkten wurde bisher festgestellt, dass von den thermoplastischen Harzen Polymethylmethacrylat (PMMA) für optische Vorrichtungen am geeignetesten ist. Die Gesamt-Lichtdurchlässigkeit für Parallelstrahlen durch PMMA ist auf einem hohen Niveau und fällt zwischen 91 und 93 %, und die Transparenz von PMMA ist extrem hoch. Im Hinblick auf die gute Transparenz und Bearbeitbarkeit ist daher PMMA ein extrem hervorragendes Harz für optische Vorrichtungen. Die Wärmebeständigkeit, die Schlagfestigkeit und die Flammenhemmung von PMMA sind jedoch nicht immer zufriedenstellend. Daher liegt das Problem mit PMMA darin, dass die Anwendungsbedingungen für optische Wellenleiter, Bildschirme und Leuchtquellenabdeckungen beschränkt sind.

[0005] Beispielsweise müssen optische Wellenleiter für Backlight für Armaturenbretter, Rücklichter und Blinker für Automobile die Erfordernisse thermische Deformationsbeständigkeit bei 120°C oder höher und Fallgewichtsschlagfestigkeit von mindestens 10J erfüllen, und daher ist dafür PMMA häufig nicht praktisch anwendbar.

[0006] Bei ihrer praktischen Anwendung zeigen aromatische Polycarbonatharze keine Probleme hinsichtlich der Wärmebeständigkeit und der Schlagfestigkeit, ihre Transparenz ist jedoch der von PMMA weit unterlegen. Daher ist es für optische Anwendungen wie optische Wellenleiter usw. gewünscht, den Transparenzgrad aromatischer Polycarbonatharze zu verbessern.

[0007] Verschiedene Zusammensetzungen, die durch Mischen eines aromatischen Polycarbonatharzes und eines Acrylharzes mit höherer Transparenz hergestellt werden, wurden vorgeschlagen. Im allgemeinen konnte eine Harz-Zusammensetzung, die Polycarbonat und Polymethylmethacrylat umfasst, kein gleichmäßig transparentes Harz bilden, und sie wurde daher als spezifisches opakes Harz mit einem perlartigen Glanz entwickelt, Danach wurden einige transparente Harze entwickelt, wobei die Vorteile der beiden Harze ausgenutzt wurden.

[0008] Beispielsweise offenbart <1> JP-B 56-28937 eine Zusammensetzung aus einem Polycarbonat und einem niedermolekularen Acrylcopolymer, die 75 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 0 bis 25 Gew.-% Alkylacrylat umfasst. Damit die Zusammensetzung transparent ist, darf das Molekulargewicht des Acrylcopolymeren in der Zusammensetzung höchstens 1 5000 betragen, und das Acrylcopolymer dient in der Zusammensetzung als Weichmacher. Das Problem mit der offenbarten Zusammensetzung liegt darin, dass die physikalischen Eigenschaften des Polycarbonatharzes in der Zusammensetzung signifikant verschlechtert werden. Obwohl es keinen negativen Einfluss auf die Lichtdurchlässigkeit ausübt, verbessert das Acrylcopolymer in der Zusammensetzung die Durchlässigkeit der Zusammensetzung nicht.

[0009] <2> JP-A 63-90551, 63-256647 und 64-1749 sagen, dass ein Copolymer aus Methylmethacrylat, mono-substituiertem (Meth)acrylamid, Maleinimid und (Meth)acrylat mit einer cyclischen Kohlenstoffgruppe mit Polycarbonat mischbar ist, so dass eine transparente Zusammensetzung erhalten wird. Die Zusammensetzung ist aber nur transparent, wenn sie Filme bildet, ist aber nicht transparent, wenn sie Formteile mit einer Dicke von wenigen mm bildet. Daher ist die Zusammensetzung für optische Materialien und optische Wellenleiter nicht anwendbar.

[0010] Um das Problem zu lösen, offenbaren <3> JP-A 4-359953 und 4-359954 eine verbesserte Zusammensetzung aus einem aromatischen Polycarbonat und einem Methacrylatcopolymer, wobei das Methacrylatcopolymer mindestens 50 Gew.-% Phenylmethacrylat-Einheiten aufweist. Wie aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen darin eindeutig hervorgeht, beträgt die Trübung (%), ein Index der Transparenz, von 2-mm-Folien aus der Zusammensetzung, die 3 Gew.-% Methacrylatcopolymer enthält, 5 bis 8 %, während andererseits die Trübung (%) derselben Folien aus Polycarbonat allein 4 % beträgt. Dies bedeutet, dass die Transparenz von Polycarbonatharz eher erniedrigt wird, wenn Methacrylatcopolymer dazugegeben wird.

[0011] Wie dabei ist eine wesentliche Verbesserung der Transparenz vom Polycarbonatharz in der Tat schwierig, sogar wenn Polycarbonatharz, das selbst transparent ist, mit Acrylharz mit einer höheren Transparenz kombiniert wird.

[0012] <4> JP-A 10-73725 und 10-158364 offenbaren eine Polycarbonatharz-Zusammensetzung mit guter Lichtdurchlässigkeit, welche 100 Gew.-% Polycarbonatharz und 0,001 bis 1 Gew.-% Acrylharz umfasst, und wobei das Molekulargewicht des Acrylharzes bevorzugt zwischen 200 und 100.000 liegt. Die offenbarte Zusammensetzung unterscheidet sich von den anderen üblichen Zusammensetzungen hinsichtlich der technischen Idee dahingehend, dass die Menge an zum Polycarbonatharz zuzugebendem Acrylharz höchstens 1 Gewichtsteil beträgt, und zusätzlich ist die Photoleitfähigkeit der Zusammensetzung gut. Konkret ist die Photoleitfähigkeit der resultierenden Zusammensetzung vergleichbar mit der von Acrylharz allein, sogar wenn 0,2 Gewichtsteile Acrylharz zu 100 Gewichtsteilen Polycarbonatharz gegeben werden. Zusätzlich sind die weiteren Vorteile der Zusammensetzung, dass die Zusammensetzung eine hohe Schlagfestigkeit und gute Wärmebeständigkeit aufweist, die Polycarbonatharz intrinsisch ist.

[0013] Auf dem Gebiet der optischen Vorrichtungen ist jedoch die weitere Verbesserung der Transparenz von Polycarbonatharz stärker erwünscht. Die Zusammensetzung <4> erfüllt fast die Transparenz und die Photoleitfähigkeit von Acrylharz eines üblichen Grads und ist vergleichbar mit einem solchen Acrylharz von einem üblichen Grad, ist jedoch immer noch einem hoch transparenten Acrylharz für die optische Anwendung unterlegen.

[0014] Bei der gegebenen obigen Situation liegt die vorliegende Erfindung darin, die Transparenz von aromatischen Polycarbonatharzen weiter zu verbessern, und ihre Aufgabe ist die Bereitstellung einer aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung, die Formteile ergibt, welche mit denen aus Acrylharzen für die optische Verwendung hinsichtlich der Transparenz vergleichbar sind, wobei die Eigenschaften gute Schlagfestigkeit und Wärmebeständigkeit, die aromatischen Polycarbonatharzen eigentümlich sind, nicht verloren gehen, und Formteile aus der Harz-Zusammensetzung bereitzustellen.

Offenbarung der Erfindung

[0015] Wir, die Erfinder, haben die Beziehung zwischen der Transparenz und der Spektraldurchlässigkeit von aromatischen Polycarbonatharzen sorgfältig untersucht. Als Ergebnis haben wir gefunden, dass, wenn eine kleine Menge eines beliebigen anderen spezifischen thermoplastischen Harzes zu einem aromatischen Polycarbonatharz gegeben wird, und wenn der disperse Zustand der resultierenden Harz-Zusammensetzung spezifisch kontrolliert wird, die spektrale Durchlässigkeit der aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung, oder, d.h., das Lichtabsorptionsmuster davon, variiert, und dies signifikant zu einer Verbesserung der Transparenz der Harz-Zusammensetzung beiträgt. Auf der Basis dieser Befunde haben wir die vorliegende Erfindung vervollständigt.

[0016] Genauer stellt die Erfindung das folgende bereit:

(1) Eine aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung, die 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonatharzes, 0,001 bis 1 Gewichtsteil eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz hinsichtlich des Brechungsindex um mindestens 0,001 unterscheidet, 0,005 bis 0,2 Gewichtsteile eines Antioxidans auf Phosphorbasis, bezogen auf 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes, umfasst und die so ausgelegt ist, dass das Verhältnis (X)/(Y) mindestens 0,5

beträgt, wobei (X) die spektrale Durchlässigkeit bei 320 nm durch eine Probeplatte der Harz-Zusammensetzung in einer Dicke von 2 mm bezeichnet und (Y) die spektrale Durchlässigkeit bei 633 nm dadurch angibt.
(2) Aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach (1), wobei das zusätzliche thermoplastische Harz ein Acrylharz ist.
(4) Aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach (3), wobei das Antioxidans auf Phosphorbasis eine Pentaerythritol-Verbindung ist.
(5) Aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach (4), wobei das Antioxidans auf Phosphorbasis Bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit ist.
(6) Aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach einem von (1) bis (5), welche 0,01 bis 2 Gewichtsteile einer funktionelle Gruppen enthaltenden Silikon-Verbindung und/oder einer alicyclischen Epoxy-Verbindung bezogen auf 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes enthält.
(7) Transparentes Formteil aus der aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach einem von (1) bis (6).
(8) Optischer Wellenleiter, hergestellt aus der aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach einem von (1) bis (6).

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0017] Die Erfindung wird im Detail im folgenden beschrieben.

[0018] Die Erfindung stellt eine aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung bereit, welche 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonatharzes, 0,001 bis 1 Gewichtsteil eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz hinsichtlich des Brechungsindex um mindestens 0,001 unterscheidet, 0,005 bis 0,2 Gewichtsteile eines Antioxidans auf Phosphorbasis, bezogen auf 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes umfasst, und welche so ausgelegt ist, dass das Verhältnis (X)/(Y) mindestens 0,5 beträgt, wobei (X) die spektrale Durchlässigkeit bei 320 nm durch eine Probeplatte aus der Harz-Zusammensetzung mit einer Dicke von 2 mm bezeichnet und (Y) die spektrale Durchlässigkeit bei 633 nm dadurch bezeichnet.

[0019] Es ist bekannt, dass die optischen Eigenschaften wie die Gesamt- Lichtdurchlässigkeit für Parallelstrahlen, die Trübung und die spektrale Durchlässigkeit eines aromatischen Polycarbonatharzes signifikant von der Dicke der Testplatte aus dem Harz abhängt. Es ist auch bekannt, dass die spektrale Durchlässigkeit des Harzes stark bei einer Wellenlänge zwischen 290 und 400 nm variiert (wenn die Dicke der Testplatte aus dem Harz zwischen 0,1 und 5 mm liegt). Die optischen Eigenschaften des aromatischen Polycarbonatharzes resultieren aus der Molekularstruktur des Harzes, und es wurde bisher als unmöglich angesehen, die optischen Eigenschaften des Harzes zu verbessern

[0020] Im Gegensatz dazu haben unsere Studien gezeigt, dass aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzungen mit verbesserten spektralen Durchlässigkeitseigenschaften erhalten werden können. Dieser Befund ist neu. Die verbesserte aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung wird beispielsweise erhalten durch Zugabe einer kleinen Menge eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz hinsichtlich des Brechungsindex unterscheidet, zum aromatischen Polycarbonatharz, und durch Kontrolle der Bedingungen zum Dispergieren der beiden Harze.

[0021] Der Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung ist ein aromatisches Polycarbonatharz, und dieses kann jedes beliebige sein, das nicht speziell definiert ist. Beispielsweise kann das Harz durch Reaktion eines Diphenols und eines Carbonatvorläufers hergestellt werden. Konkret können ein Diphenol und ein Carbonatvorläufer in Lösung oder in der Schmelze umgesetzt werden; konkreter kann ein Diphenol mit Phosgen umgesetzt werden, oder ein Diphenol kann mit einem Diphenylcarbonat durch Umesterung umgesetzt werden.

[0022] Es können verschiedene Diphenole verwendet werden, einschließlich beispielsweise 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan [Bisphenol A], Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis(4-hydroxyphenyl)cycloalkan, Bis(4-hydroxyphenyl)oxid, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxid, Bis(4-hydroxyphenyl)ether und Bis(4-hydroxyphenyl)keton.

[0023] Besonders bevorzugte Diphenole sind Bis(hydroxyphenyl)alkane, insbesondere solche, die von Bisphenol A ausgehen. Der Carbonatvorläufer schließt Carbonylhalogenide, Carbonylester und Haloformiate ein,

konkret beispielsweise Phosgen, Diphenoldihaloformiate, Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat.

[0024] Das aromatische Polycarbonatharz kann eine verzweigte Struktur aufweisen, wobei das Verzweigungsmittel 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan, α,α',α''-Tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol, Phloroglucin, Trimellithsäure und Isatin-bis(o-cresol) sein kann, Zur Kontrolle des Molekulargewichts des Harzes ist Phenol, p-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Cumylphenol und p-Dodecylphenol verwendbar.

[0025] Das viskositätsmittlere Molekulargewicht des aromatischen Polycarbonatharzes zur erfindungsgemäßen Verwendung liegt allgemein zwischen 10.000 und 100.000, bevorzugt zwischen 11.000 und 40.000, noch bevorzugter zwischen 12.000 und 30.000. Das viskositätsmittlere Molekulargewicht (Mv) des Harzes wird wie folgt erhalten: Die Viskosität des Harzes in Methylenchlorid bei 20°C wird mit einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen, woraus die intrinsische Viskosität [η] abgeleitet wird. Das viskositätsmittlere Molekulargewicht (Mv) des Harzes wird entsprechend der folgenden Gleichung berechnet;

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$$

[0026] Die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung hat die oben erwähnten spektralen Durchlässigkeitseigenschaften. Die aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung, die die obigen spektralen Durchlässigkeitseigenschaften aufweist, wird konkret erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen eines aromatischen Polycarbonatharzes mit 0,001 bis 1 Gewichtsteil eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz hinsichtlich des Brechungsindex um mindestens 0,001 unterscheidet (der Brechungsindex von Bisphenol A-Polycarbonatharz beträgt 1,590), wobei der disperse Zustand des zusätzlichen thermoplastischen Harzes in der Zusammensetzung spezifisch kontrolliert wird. Damit die resultierende aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung die obigen spektralen Durchlässigkeitsanforderungen erfüllen kann, ist es von Bedeutung, dass die kleine Menge des zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das zur Harz-Zusammensetzung gegeben wird, fein in den Formteilen aus der Harz-Zusammensetzung dispergiert ist.

[0027] Das zusätzliche thermoplastische Harz, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz im Brechungsindex um mindestens 0,001, bevorzugt um 0,01 bis 0,2 unterscheidet, ist nicht speziell definiert, ist aber bevorzugt ein Acrylharz. Das Acrylharz ist ein Harz, das wiederkehrende Monomereinheiten aus beispielsweise Acrylsäure, Acrylaten, Acrylnitril und ihren Derivaten umfasst und kann entweder ein Homopolymer oder ein Copolymer mit Styrol, Butadien oder ähnlichem sein.

[0028] Konkret schließt es beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylnitril, Polyethylacrylat, Polyacrylsäure-2-chloroethylcopolymer, Acrylsäure-n-butyl-acrylnitrilcopolymer, Acrylnitril-styrolcopolymer, Acrylnitril-butadien-copolymer, und Acrylnitril-butadien-stryol-copolymer ein. Von diesen ist besonders Polymethylmethacrylat (PMMA) bevorzugt. Zusätzlich liegt das Molekulargewicht des Acrylharzes bevorzugt zwischen 200 und 100.000, bevorzugter zwischen 10.000 und 60.000 oder so.

[0029] Die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung umfasst beispielsweise 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonatharzes, von 0,001 bis 1 Gewichtsteil, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,1 bis 0,3 Gewichtsteile eines solchen Acrylharzes.

[0030] Die aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung gemäß der Erfindung kann beispielsweise erhalten werden durch Schmelzen, Kneten und Formen eines Formmaterials, welches 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonatharzes (z.B. Bisphenol A-Polycarbonatharz) und 0,01 bis 1 Gewichtsteil eines Acrylharzes wie Polymethylmethacrylat (PMMA) umfasst.

[0031] Das in der Schmelze zu formende Formungsmaterial ist nicht speziell definiert, und beispielsweise kann es ein trockener Blend aus Pellets, Pulver oder Flocken aus aromatischem Polycarbonatharz und Acrylharz sein; oder ein trockener Blend eines Masterbatch aus einem Schmelzblend aus aromatischem Polycarbonatharz und Acrylharz mit relativ hoher Konzentration, wobei ein zusätzliches aromatisches Polycarbonatharz dazugegeben wird. Falls gewünscht, können das aromatische Polycarbonatharz und das Acrylharz in Lösung gemischt werden, welche ein Lösungsmittel aus Methylenchlorid oder Ethylenchlorid enthält. In diesem Fall kann ein Acrylharz mit hoher Konzentration mit dem aromatischen Polycarbonat in Lösung zur Herstellung eines Masterbatch aus aromatischem Polycarbonatharz mit darin gut dispergiertem Acrylharz gemischt werden, und der resultierende Masterbatch kann in der Schmelze mit zusätzlichem aromatischem Polycarbonatharz geknetet und dann pelletiert werden, um normale Harzpellets zum Formen von Material zu erhalten.

[0032] Obwohl der Grund noch nicht vollständig geklärt ist, kann die aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung gemäß der Erfindung die angestrebte spezifische spektrale Durchlässigkeitseigenschaften realisieren, wenn Acrylharz in der Harz-Zusammensetzung (oder den Formteilen) unter spezifischen Bedingungen dispergiert wird, konkret, wenn die Acrylharzpartikel, die in der Harz-Zusammensetzung (oder den Formteilen) dispergiert sind so kontrolliert werden, dass sie nicht mikroskopisch definitiv voneinander abgetrennt sind.

[0033] Beispielsweise muss hinsichtlich der Schmelzknetbedingungen zur Herstellung der Harz-Zusammensetzung Acrylharz vollständig in der Schmelze im aromatischen Polycarbonatharz in der resultierenden Harz-Zusammensetzung dispergiert werden, wobei daher die beiden Harze bei relativ hoher Scherkraft geknetet werden müssen. Die Schmelzviskosität von aromatischem Polycarbonatharz ist relativ hoch, und wenn das Harz in der Schmelze mit Acrylharz geknetet wird, werden die Scherbedingungen zur Erhöhung der Dispergierbarkeit des Acrylharzes in der Harz-Zusammensetzung häufig thermischen Abbau und Verfärbung von aromatischem Polycarbonatharz und sogar eine Verminderung der spektralen Durchlässigkeit der resultierenden Harz-Zusammensetzung verursachen. Daher ist es unter Berücksichtigung dieser negativen Einflüsse auf die Harz-Zusammensetzung von großer Bedeutung, gute Schmelzkneter und gute Schmelzbedingungen geeignet auszuwählen, die für die erfindungsgemäße Harz-Zusammensetzung günstig sind.

[0034] Wenn die spezifischen spektralen Durchlässigkeitseigenschaften nicht beeinträchtigt werden, kann die aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung gemäß der Erfindung verschiedene Additive enthalten. Als Antioxidans für die Zusammensetzung sind beispielsweise Antioxidantien auf Phosphorbasis wie Phosphite und Phosphate bevorzugt. Die Phosphite können Tri-, Di- und Monophosphite sein, einschließlich beispielsweise Triphenylphosphit, Trisnonylphenylphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Trinonylphosphit, Tridecylphosphit, Trioctylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tricyclohexylphosphit, Monobutyldiphenylphosphit, Monooctyldiphenylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritolphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit, 2,2-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenyl)octylphosphit und Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4-diphenylenphosphonit.

[0035] Die Phosphate schließen beispielsweise Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Tris(nonylphenyl)phosphat und 2-Ethylphenyldiphenylphosphat ein. Eines oder mehr dieser Antioxidantien auf Phosphorbasis kann in der Harz-Zusammensetzung entweder einzeln oder in Kombination vorliegen.

[0036] Von diesen Antioxidantien auf Phosphorbasis sind besonders bevorzugt Distearylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritolphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit. Noch bevorzugter sind Pentaerythritolphosphite; und am meisten bevorzugt ist Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit.

[0037] Der Gehalt an Antioxidans auf Phosphorbasis in der Harz-Zusammensetzung kann zwischen 0,005 und 0,2 Gewichtsteile, bevorzugt zwischen 0,01 und 0,1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes in der Zusammensetzung liegen. Zusätzlich kann das aromatische Polycarbonatharz zur Verwendung in der Erfindung eine funktionelle Gruppen enthaltende Silikon-Verbindung und eine alicyclische Epoxy-Verbindung enthalten. Die funktionelle Gruppen enthaltende Silikon-Verbindung kann ein funktionelle Gruppen aufweisendes (Poly)organosiloxan sein, und dessen Gerüst ist ein Polymer oder ein Copolymer mit einer Basisstruktur der Formel:

$$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$$

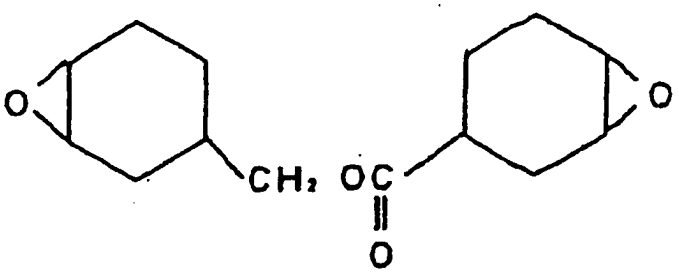
wobei R^1 eine funktionelle Gruppen enthaltende Gruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt; und a und b die folgenden Beziehungen erfüllen: $0 < a \leq 3$, $0 \leq b < 3$, $0 < a + b \leq 3$. Die funktionellen Gruppen schließen beispielsweise eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Polyoxyalkylengruppe, ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Cyanolgruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe und eine Epoxygruppe ein.

[0038] Was die funktionelle Gruppe darin betrifft, so können eine Silikon-Verbindung mit mehreren funktionellen Gruppen oder Silikon-Verbindungen, die jeweils eine unterschiedliche funktionelle Gruppe aufweisen, für die Verwendung kombiniert werden. In der obigen funktionelle Gruppen aufweisenden Silikon-Verbindung ist das Verhältnis der funktionellen Gruppe (R^1)/Kohlenwasserstoffgruppe (R^2) im allgemeinen zwischen 0,1 und 3, bevorzugt zwischen 0,3 und 2 oder so.

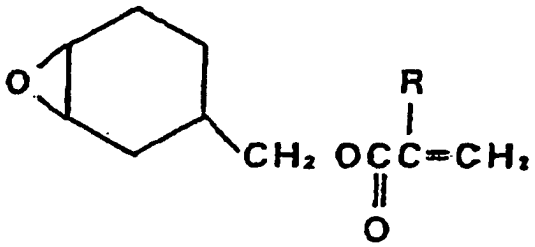
[0039] Die Silikon-Verbindung kann flüssig oder pulverig sein, sie ist jedoch bevorzugt in der Harz-Zusammensetzung gut dispergierbar, während die Zusammensetzung in der Schmelze geknetet wird. Beispielsweise ist ein bevorzugtes Beispiel für die Silikon-Verbindung flüssig bei Raumtemperatur, mit einer kinematischen Viskosität bei Raumtemperatur von 10 bis 500.000 mm^2/sek. Sogar obwohl die Silikon-Verbindung flüssig ist, kann sie gleichmäßig in den Formteilen aus der Harz-Zusammensetzung dispergiert werden und blutet selten aus den Oberflächen der Formteile aus, während und nachdem die Formteile geformt werden. Dies ist ein charakteristischer Vorteil der Erfindung.

[0040] Die Menge der funktionelle Gruppen enthaltenden Silikon-Verbindung, die zu dem aromatischen Polycarbonatharz gegeben werden kann, liegt zwischen 0,01 und 2,0 Gewichtsteilen, aber bevorzugt zwischen 0,05 und 1 ,0 Gewichtsteilen pro 1 00 Gewichtsteilen des Harzes. Falls die Menge kleiner ist als 0,01 Gewichtsteile, wird die Silikon-Verbindung unwirksam zur Verbesserung der thermischen Stabilität und der optischen Eigenschaften der Harz-Zusammensetzung; falls sie größer ist als 2,0 Gewichtsteile, kann sie die optischen Eigenschaften der Harz-Zusammensetzung verschlechtern.

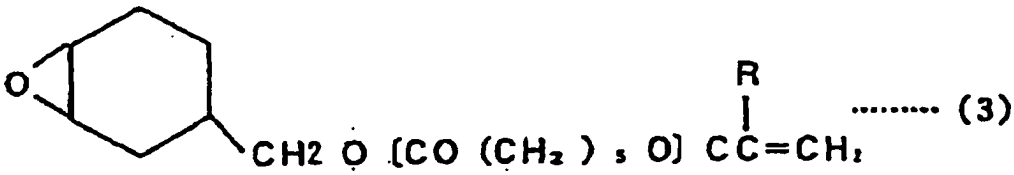
[0041] Die alicyclische Epoxy-Verbindung ist eine cycloaliphatische Verbindung mit einer alicyclischen Epoxygruppe, oder, d.h., mit einer Epoxygruppe, bei der ein Sauerstoffatom an die Ethylenbindung im alicyclischen Ring addiert ist. Konkret schließt die alicyclische Epoxy-Verbindung beispielsweise 1,2-Epoxycyclohexan 1,4-Epoxycyclohexan, 1-Methyl-1,2-epoxycyclohexan, 1,3-Dimethyl-1,2-epoxycyclohexan,1-Methoxy-1,2-epoxycylohexan, 1,4-Epoxy-2-cyclohexan ein, und Verbindungen der folgenden Formeln (1) bis (5), wobei R H oder CH_3 darstellt und a + b = 1 oder 2:



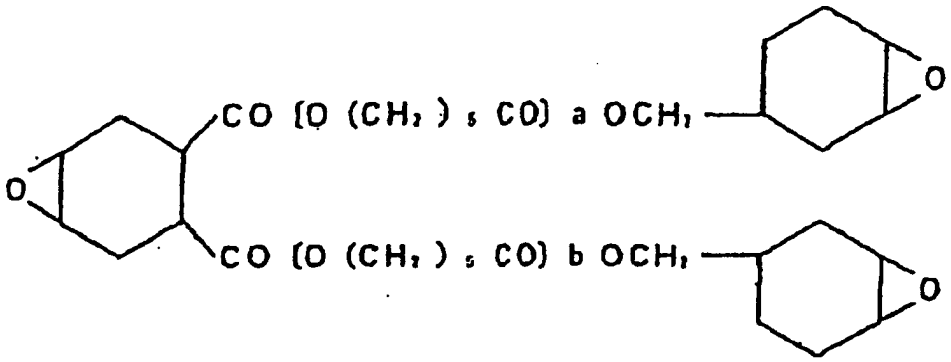
..... (1)



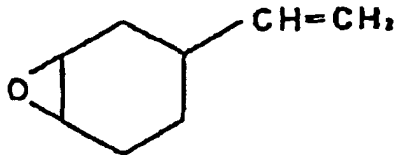
..... (2)



..... (3)



(4)



(5)

[0042] Die Menge der alicyclischen Epoxy-Verbindung, die zu der Harz-Zusammensetzung gegeben werden kann, kann zwischen 0,01 und 1 ,0 Gewichtsteilen liegen, jedoch bevorzugt zwischen 0,02 und 0,5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes in der Zusammensetzung. Falls sie kleiner ist als 0,01 Gewichtsteile, wird sie ineffektiv für die Hydrolysebeständigkeit und wird auch ineffektiv zur Verbesserung der optischen Eigenschaften der Harz-Zusammensetzung; falls sie größer ist als 1,0 Gewichtsteile, wird sie die optischen Eigenschaften der Harz-Zusammensetzung verschlechtern.

[0043] Zusätzlich zu den oben genannten Komponenten kann die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung darüber hinaus beliebige andere Additive enthalten, die den Effekt der Erfindung nicht schmälern, falls notwendig, Beispielsweise kann die Harz-Zusammensetzung gehinderte Phenole oder Amine als Antioxidantien; Benzotriazole oder Benzophenone als UV-Absorber; gehinderte Amine als Lichtstabilisatoren; aliphatische Carboxylate, Paraffine, Silikonöle oder Polyethylenwachse als interne Schmiermittel, antistatische Mittel, Färbemittel, Formtrennmittel, Flammenhemmer usw. enthalten.

[0044] Ein Beispiel zur Herstellung der aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung und ihrer Formteile wird unten beschrieben. Die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung kann beispielsweise hergestellt werden durch Trockenmischen eines Formungsmaterials aus aromatischem Polycarbonatharz und PMMA in einem Bandmischer, einem Trommelmischer, einem Henschelmischer oder ähnlichem, gefolgt vom Pelletieren des resultierenden Blends durch einen Einzelschneckenextruder, einen Doppelschneckenextruder, einen Multischneckenextruder oder ähnliches zu üblichen Harzpellets. Die so geformten Harzpellets werden zu verschiedenen Formteilen geformt. Was die Bedingungen zum Schmelzkneten des Blends beim Pelletieren, so fällt die Zylinder-Temperatur in geeigneter Weise zwischen 230 und 280°C. Falls die Temperatur niedriger ist als 230°C, ist das ungünstig, da das Acrylharz aufgrund von Schmelzversagen nicht gut in den Pellets dispergiert werden kann und da das Harz aufgrund einer hohen Scherspannung vergilben wird; falls sie höher ist als 280°C, ist dies ebenfalls ungünstig, da das Harz auch bei solch hohen Temperaturen vergilben wird. Zur guten Dispersion von Acrylharz in der Harz-Zusammensetzung muss die Scherkraft, die an den Bestandteils-Komponenten angewendet wird, mindestens auf einen bestimmten Grad oder höher sein, und das Kompressionsverhältnis, das Schneckendesign, der Schneckendurchmesser und die Schneckenumdrehung des zum Pelletieren verwendeten Extruders und auch die Form-Temperatur, bei der die Harzpellets geformt werden, muss in geeigneter Weise bestimmt werden.

[0045] Als nächstes werden die Pellets im allgemeinen zu Formteilen, beispielsweise durch Spritzformen oder Extrusionsformen, geformt, besonders bevorzugt durch Spritzformen. Beim Verfahren des Spritzformens zur Herstellung der angestrebten Harzformteile wird die Zylinder-Temperatur im allgemeinen so eingestellt, dass sie zwischen 260 und 320° fällt. Die Temperatur wird in geeigneter Weise bestimmt, in Abhängigkeit von

der Dicke und der Größe der herzustellenden Formteile, oder d.h., in Abhängigkeit von der Schmelzflusslänge der geformten Harz-Zusammensetzung. Bevorzugt ist die Formungstemperatur zwischen 50 und 1 20°C. Falls sie niedriger ist als 50°C, wird die Formübertragbarkeit schlecht sein; falls sie höher ist als 1 20°C, wird die Harzphasentrennung von aromatischem Polycarbonatharz/PMMA ernst zu nehmen und die Transparenz der resultierenden Harzformteile wird erniedrigt. Jedenfalls sind höhere oder niedrigere Temperaturen als der definierte Bereich ungünstig.

[0046] Die erfindungsgemäßen transparenten Formteile sind nicht speziell definiert, und sie können in geeigneter Weise in Übereinstimmung mit den Endanwendungen ausgewählt werden. Beispielsweise können sie auf jede beliebige Weise geformt sein, einschließlich beispielsweise flachen Platten, gebogenen Platten, Keilen, Tassen, Boxen usw. Die aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung und ihre erfindungsgemäßen Formteile sind so ausgelegt, dass das Verhältnis (X)/(Y) mindestens 0,5 beträgt, bevorzugt mindestens 0,55, wobei (X) die spektrale Durchlässigkeit bei 320 nm durch eine Probenplatte aus der Harz-Zusammensetzung mit einer Dicke von 2 mm angibt und (Y) die spektrale Durchlässigkeit bei 633 nm dadurch angibt. Zum Formen der Probenplatte aus der Harz-Zusammensetzung mit einer Dicke von 2 mm kann die Harz-Zusammensetzung zu der angestrebten Probenplatte auf dieselbe Weise wie oben spritzgeformt werden. Die Formungstemperatur kann aus dem Bereich von 260 bis 320°C je nach Molekulargewicht des aromatischen Polycarbonatharzes in der Harz-Zusammensetzung ausgewählt werden, und die Form-Temperatur kann zwischen 60 und 110°C oder so liegen.

[0047] Das erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung realisiert erhöhte Lichtdurchlässigkeit, wobei die Schlagfestigkeit und die Wärmebeständigkeit nicht verschlechtert werden, die intrinsisch sind für das aromatische Polycarbonatharz in der Zusammensetzung.

[0048] Die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung unterscheidet sich hinsichtlich der spektralen Durchlässigkeit signifikant von jeder anderen üblichen aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung, und sie hat eine vollständige Lichtdurchlässigkeit vergleichbar der von PMMA. Dementsprechend ist die erfindungsgemäße aromatische Polycarbonatharz-Zusammensetzung beispielsweise für optische Vorrichtungen wie optische Linsen und optische Wellenleiter und für verschiedene Leuchtkörperabdeckungen und Bildschirme als Ersatz für Glas verwendbar.

[0049] Die Erfindung wird konkreter unter Bezug auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, die jedoch nicht zur Beschränkung des Umfangs der Erfindung vorgesehen sind.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 und 2:

[0050] Wie in Tabelle 1 wurden die Komponenten in den angegebenen Verhältnissen formuliert (Gewichtsteile), dann in der Schmelze geknetet und durch einen Schneckenextruder pelletiert. Die resultierenden Pellets wurden bei 1 20°C während 1 2 Stunden getrocknet und dann zu Probenplatten (140 mm × 140 mm × 2 mm Dicke) für die Bestimmung der spektralen Durchlässigkeit, zu Probenplatten (70 mm × 70 mm × 3 mm Dicke) für die Bestimmung der vollständigen Lichtdurchlässigkeit und weiteren Teststücken zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften geformt. Die Formungs-Harztemperatur war 300°C; und die Form-Temperatur war 100°C. So geformt wurden die Probenplatten und die Teststücke hinsichtlich der optischen Eigenschaften, der Wärmebeständigkeit und der Schlagfestigkeit getestet. Die erhaltenen Testdaten sind in Tabelle 1 angegeben.

[0051] Die hier verwendeten Formungsmaterialien, die Bedingungen zum Pelletieren und die Verfahren zur Beurteilung der Proben sind unten erwähnt.

1. Formungsmaterialien:

(A) Aromatisches Polycarbonatharz:

Toughlon FN1700A (von Idemitsu Petrochemical – dies ist ein Bisphenol A-Polycarbonatharz mit einem viskositätsmittleren Molekulargewicht von 18.000 und einem Brechungsindex von 1,590).

(B) Polymethylmethacrylat (PMMA):

Dianal BR87 (von Mitsubishi Rayon), mit einem Molekulargewicht von 25.000 und einem Brechungsindex von 1,490.
Das Molekulargewicht wurde wie folgt gemessen: Unter Verwendung eines Ostwald-Viskosimeters wurde die

intrinsische Viskosität [η] des Polymeren in Chloroform bei 25°C gemessen, und der mittlere Polymerisationsgrad PA des Polymeren aus der so gemessenen intrinsischen Viskosität [η] entsprechend der folgenden Gleichung abgeleitet:

$\log PA = 1.613 \log ([\eta]) \times 10^4/8.29)$

(C) Antioxidans auf Phosphorbasis:

Irgafos 1 68 (von Ciba Speciality Chemicals) – dies ist Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit.
Adekastab PEP-36 (von Asahi Denka) – dies ist Bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit.

(D) Funktionelle Gruppen enthaltende Silikon-Verbindung:

KR219 (von Shin-etsu Chemical Industry) – dies ist Vinyl und Methoxy aufweisendes Methylphenylsilikon mit einer kinematischen Viskosität von 18 mm^2/s.

(E) Alicyclische Epoxy-Verbindung:

Celoxid 2021P (von Daicel Chemical Industry) – dies ist die Verbindung der oben erwähnten Formel (1).

2. Bedingungen zum Pelletieren:

Bedingungen [I]:

Ein 70 mm ϕ Einzelschneckenextruder (L/D = 26, Kompressionsverhältnis = 1,6) wird verwendet. Die Zylinder-Temperatur ist 250°C; und die Schneckenumdrehung ist 100 Upm.

Bedingungen [II]:

40 mm ϕ Einzelschneckenextruder (L/D = 28, Kompressionsverhältnis = 2,7) wird verwendet. Die Zylinder-Temperatur ist 280°C; und die Schneckenumdrehung ist 100 Upm.

3. Verfahren zur Beurteilung der Proben:

(1) Bestimmung der spektralen Durchlässigkeit:

Verwendete Vorrichtung: Shimadzu's UV-2400PC
Dicke der Probenplatte: 2 mm

(2) Bestimmung der vollständigen Lichtdurchlässigkeit:

[0052] Unter Verwendung einer Testvorrichtung nach JIS K7105 wurde die vollständige Lichtdurchlässigkeit der Probenplatte wie folgt gemessen: Die spritzgeformte Probenplatte (70 mm × 70 mm × 3 mm Dicke), die getestet werden soll, wurde zwischen zwei spritzgeformten Platten (70 mm × 70 mm × 3 mm Dicke) aus Idemitsu Petrochemical's Toughlon HR2500 (hoch reflektierendes Material) sandwichartig eingebettet und die vollständige Lichtdurchlässigkeit wurde unter diesen Bedingungen gemessen, Das Probenset wurde mit der hoch reflektierenden Materialplatte versiegelt, um sie von Lichteindringen durch die gegen das Licht exponierte Seite zu schützen in einem solchen Ausmaß, dass die vollständige Lichtdurchlässigkeit durch ein Kontrollset aus zwei Platten aus Toughlon HR2500 ohne Probenplatte dazwischen (mit einer Lücke zwischen den beiden) 100 war. Die Öffnung für das einfallende Licht war 10 mm × 1 mm.

(3) Thermische Deformations-Temperatur:

Gemessen nach Verfahren A (1,81 MPa) nach JIS K7207.

(4) Fallgewichtsschlagfestigkeit:

Gemessen nach ASTM D3763-86.
Die Gewichtsfallgeschwindigkeit ist 7 m/s; und die Last auf die Probe ist 36,85 N.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Aromatisches Polycarbonat	100	100	100	100	100
PMMA	0,1	0,1	0,2	0	0,1
Irgafos 168	0,02	0	0	0,02	0
PEP-36	0	0,05	0,05	0	0,05
KR219	0,1	0,1	0,1	0	0,1
Celoxide 2021P	0,05	0,05	0,05	0	0,05
Bedingungen zur Pelletierung	(I)	(I)	(I)	(II)	(II)
Spektrale Durchlässigkeit (%)					
(X) 320 nm	52,6	57,5	59,3	34,7	43,2
(Y) 633 nm	90,8	91,0	91,2	89,0	90,0
Verhältnis (X)/(Y)	0,58	0,63	0,65	0,39	0,48
Vollständige Lichtdurchlässigkeit (%)	93,8	94,0	94,1	70,0	92,8
Thermische Deformations-temperatur (°C)	130	130	130	130	130
Fallgewichtsschlagfestigkeit (J)	40	41	40	42	40

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0053] Bei den Formteilen aus der erfindungsgemäßen aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung sind die physikalischen Eigenschaften nicht verschlechtert, verglichen mit denen aus Formteilen aus aromatischem Polycarbonatharz allein, und die Lichtdurchlässigkeit ist erhöht. Konkret ist die Transparenz der Formteile vergleichbar mit dem optischen Grad von PMMA-Harz, einem typischen Beispiel für hoch transparente Harze. Dementsprechend wird erwartet, dass die erfindungsgemäßen Formteile verbreitetere Anwendungen im Bereich der optischen Produkte haben werden, bei denen PMMA aufgrund seiner geringen Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit nicht verwendet werden konnte.

Patentansprüche

1. Aromatische Polycarbonatharzzusammensetzung, welche umfasst
(i) 100 Gewichtsteile eines aromatischen Polycarbonatharzes,
(ii) 0,001 bis 1 Gewichtsteil eines zusätzlichen thermoplastischen Harzes, das sich vom aromatischen Polycarbonatharz hinsichtlich des Brechungsindex um mindestens 0,001 unterscheidet, und
(iii) 0,005 bis 0,2 Gewichtsteile eines Antioxidans auf Phosphor-Basis, bezogen auf 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes,
welches so angelegt ist, dass das Verhältnis (X)/(Y) mindestens 0,5 beträgt, wobei (X) die spektrale Durchlässigkeit bei 320 nm durch eine Probenplatte aus der Harzzusammensetzung mit einer Dicke von 2 mm bezeichnet und (Y) die spektrale Durchlässigkeit bei 633 nm dadurch bezeichnet.

2. Aromatische Polycarbonatharzzusammensetzung wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei das zusätzliche thermoplastische Harz einen Acrylharz ist.

3. Aromatische Polycarbonatharzzusammensetzung wie in Anspruch 1 oder 2 beansprucht, wobei das Antioxidans auf Phosphor-Basis eine Pentaerythritol-Verbindung ist.

4. Aromatische Polycarbonatharzzusammensetzung wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei das Antioxidans auf Phosphor-Basis Bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritolphosphit ist.

5. Aromatische Polycarbonatharzzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 beansprucht, welche 0,01 bis 2 Gewichtsteile einer funktionelle Gruppen enthaltenden Silikon-Verbindung und/oder einer alicyclischen Epoxy-Verbindung, bezogen auf 100 Gewichtsteile des aromatischen Polycarbonatharzes, enthält.

6. Transparentes Formteil aus der aromatischen Polycarbonatharz-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Optischer Wellenleiter, hergestellt aus der aromatischen Polycarbonatharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen