

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-100528
(P2013-100528A)

(43) 公開日 平成25年5月23日(2013.5.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 64/00 (2006.01)	CO8G 64/00	2H149
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H191
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CEZ	4FO71
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	4JO29
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	

審査請求 未請求 請求項の数 20 OL (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-2698 (P2013-2698)
 (22) 出願日 平成25年1月10日 (2013.1.10)
 (62) 分割の表示 特願2010-257073 (P2010-257073)
 の分割
 原出願日 平成22年11月17日 (2010.11.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-262011 (P2009-262011)
 (32) 優先日 平成21年11月17日 (2009.11.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-121984 (P2010-121984)
 (32) 優先日 平成22年5月27日 (2010.5.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-149798 (P2010-149798)
 (32) 優先日 平成22年6月30日 (2010.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

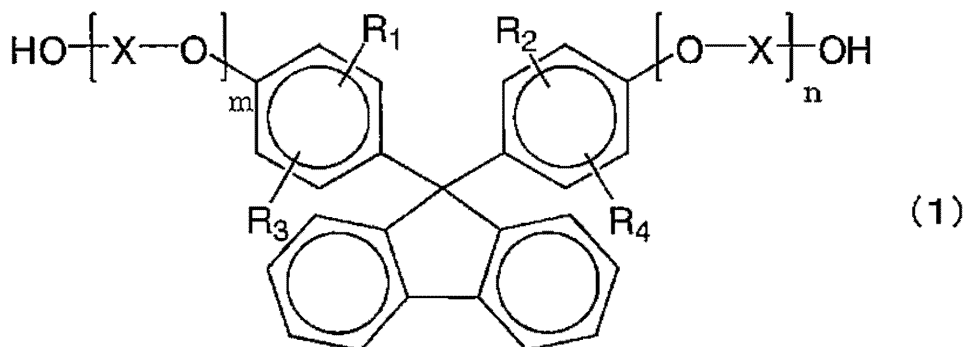
(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (71) 出願人 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (74) 代理人 110000648
 特許業務法人あいち国際特許事務所
 (72) 発明者 田中 智彦
 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 横木 正志
 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂及びそれよりなる透明フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光弾性係数が低く、複屈折が大きいポリカーボネート樹脂フィルムの提供。
 【解決手段】 下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位とイソソルビドに由来する構造単位と、シクロアルキレン基に直結するヒドロキシ基をもつジヒドロキシ化合物、シクロアルキレン基に直結しないヒドロキシ基をもつジヒドロキシ化合物、ポリエーテル結合を有するジヒドロキシ化合物及び脂肪族ジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂透明フィルム。



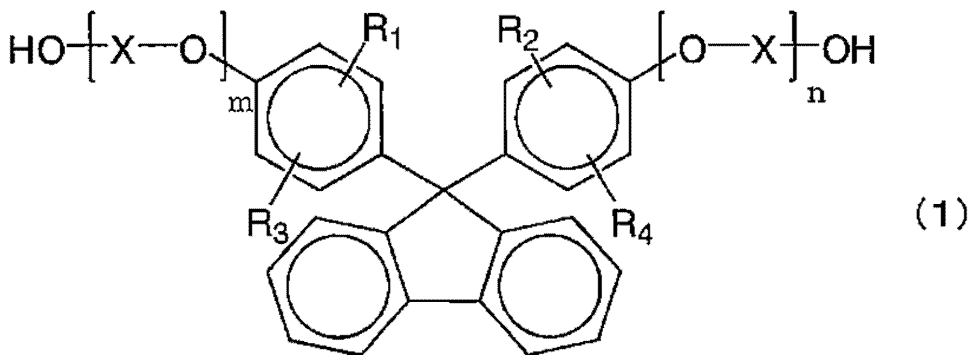
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、
 下記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、
 下記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び下記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂であって、
 前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が、前記ポリカーボネート樹脂中の18モル%以上であることを特徴とするポリカーボネート樹脂。

10

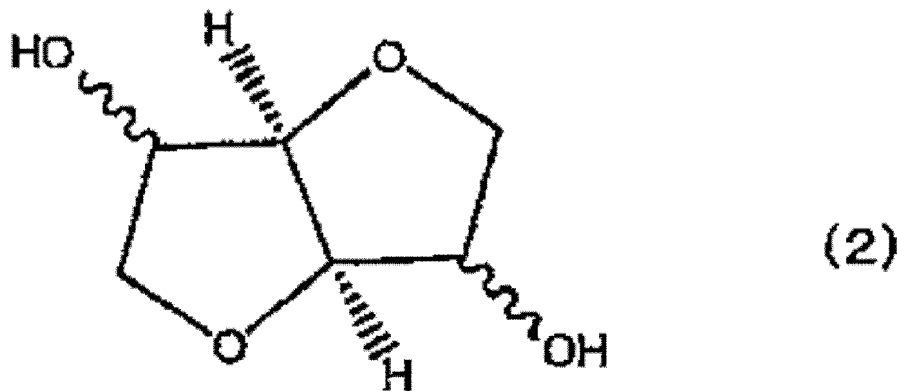
【化 1】



20

(上記一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、 X は置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～5の整数である。)

【化 2】



30

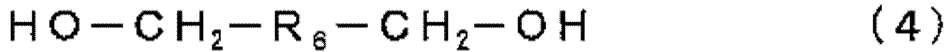
40

【化 3】



(上記一般式(3)中、 R_5 は炭素数4から炭素数20の置換若しくは無置換の単環構造のシクロアルキレン基を示す。)

【化 4】



(上記一般式(4)中、 R_6 は炭素数4から炭素数20の置換若しくは無置換の単環構造のシクロアルキレン基を示す。)

【化 5】



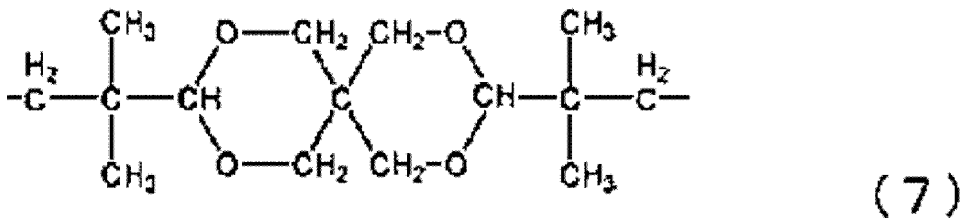
(上記一般式(5)中、 R_7 は置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基を示し、 p は2から15の整数である。)

【化 6】



(上記一般式(6)中、 R_{11} は炭素数2から炭素数20のアルキル基又は下記式(7)に示す基を表す。)

【化 7】



【請求項 2】

前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が、前記ポリカーボネート樹脂中の25モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項 3】

前記ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度が110以上150以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項 4】

前記ポリカーボネート樹脂の還元粘度が0.30以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項 5】

前記ポリカーボネート樹脂を、該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+5の条件下で自由端2.0倍延伸したときの複屈折(n_2)が、0.001以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂を成形してなる透明フィルム。

【請求項 7】

少なくとも一方向に延伸されてなることを特徴とする請求項6に記載の透明フィルム。

【請求項 8】

ナトリウムd線(589nm)における屈折率が1.57～1.62であることを特徴とする請求項6又は7に記載の透明フィルム。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

波長 450 nm で測定した位相差 R450 と波長 550 nm で測定した位相差 R550 の比が下記式 (5) を満足することを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

$$0.5 \leq R450 / R550 \leq 1.0 \quad (5)$$

【請求項 10】

複屈折が、0.001 以上であることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

【請求項 11】

厚みが 80 μm 以下であることを特徴とする請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。 10

【請求項 12】

前記透明フィルムの平面内の 2 方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z の関係が、下記式 (6) ~ (8) のいずれかを満足することを特徴とする請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

$$n_x > n_y = n_z \quad (6)$$

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

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

【請求項 13】

前記透明フィルムの平面内の 2 方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z 、厚み d の関係が下記式 (9) 及び (10) を満足することを特徴とする請求項 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。 20

$$N_z \text{ 係数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 0.2 \sim 0.8 \quad (9)$$

$$n_d = (n_x - n_y) \cdot d = 30 \sim 400 \text{ nm} \quad (10)$$

【請求項 14】

吸水率が 1.0 質量% より大きいことを特徴とする請求項 6 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。

【請求項 15】

光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項 6 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の透明フィルム。 30

【請求項 16】

請求項 6 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムが偏光子と積層されていることを特徴とする偏光板。

【請求項 17】

ポリカーボネート樹脂よりなり、複屈折が 0.001 以上であり、吸水率が 1.0 質量% より大きく、波長 450 nm で測定した位相差 R450 と波長 550 nm で測定した位相差 R550 の比が下記式 (11) を満足することを特徴とする透明フィルム。

$$0.75 \leq R450 / R550 \leq 0.98 \quad (11)$$

【請求項 18】

厚みが 80 μm 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載の透明フィルム。 40

【請求項 19】

請求項 17 又は 18 に記載のポリカーボネート樹脂が共重合ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする透明フィルム。

【請求項 20】

請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の透明フィルムが偏光子と積層されていることを特徴とする偏光板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂及びそれよりなる透明フィルムに関する。 50

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は一般的に石油資源から誘導される原料を用いて製造される。しかしながら、近年、石油資源の枯渇が危惧されており、植物などのバイオマス資源から得られる原料を用いたポリカーボネートの提供が求められている。また、二酸化炭素排出量の増加、蓄積による地球温暖化が、気候変動などをもたらすことから、使用後の廃棄処分をしてもカーボンニュートラルな、植物由来モノマーを原料としたポリカーボネート樹脂の開発が求められている。

【0003】

例えば、植物由来モノマーとして、イソソルビドを使用し、炭酸ジフェニルとのエステル交換反応により、ポリカーボネート樹脂を得ることが提案されている。(例えば、特許文献1参照)。

一方、イソソルビドを原料として含むポリカーボネート樹脂は、透明性が高く、光弾性係数が低くかつ耐熱性を有するため、液晶表示装置の位相差板、基板などの光学用途に使用することが提案されている(特許文献2参照)。また、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンとイソソルビドからなる光弾性係数が低く、耐熱性、成形性に優れた光学用途に適したポリカーボネート樹脂が開示されている。(特許文献3参照)さらに、イソソルビドとビスクレゾールフルオレンを含むポリカーボネート樹脂からなるフィルムも開示されており、このポリカーボネート樹脂からなる位相差フィルムは、光弾性係数が低い上、位相差が短波長になるほど小さくなる逆波長分散性を示すことが開示されている。(特許文献4参照)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】英国特許第1,079,686号明細書

【特許文献2】特開2006-28441号公報

【特許文献3】特開2004-67990号公報

【特許文献4】国際公開第2006/41190号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、液晶用ディスプレイ機器やモバイル機器等に用いられる位相差フィルム等の光学フィルムを含む透明フィルムの分野では、機器の薄型化に伴い、より配向性の高い材料、即ち、フィルム厚みが薄くても大きな位相差が得られるような材料が求められている。

従来技術のポリカーボネート樹脂は、前記特許文献等においては透明性が高く、光弾性係数が低いとされているものの、フィルムとした時に靱性が不十分であり、また配向性や光弾性係数も満足できるものではなかった。これらのポリカーボネート樹脂を位相差フィルムとして使用しようとした場合、フィルムの靱性が無いため延伸倍率を高くできず、配向性が劣るため、フィルムの厚みを薄くできず、薄型の機器には適していなかった。

【0006】

本発明の目的は、上記従来課題を解消し、フィルムの靱性に優れ、光弾性係数が低く、かつ配向性に優れ、複屈折が大きいポリカーボネート樹脂及びそれからなる透明フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するべく検討を重ねた結果、下記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、下記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、下記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、下記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び下記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上

10

20

30

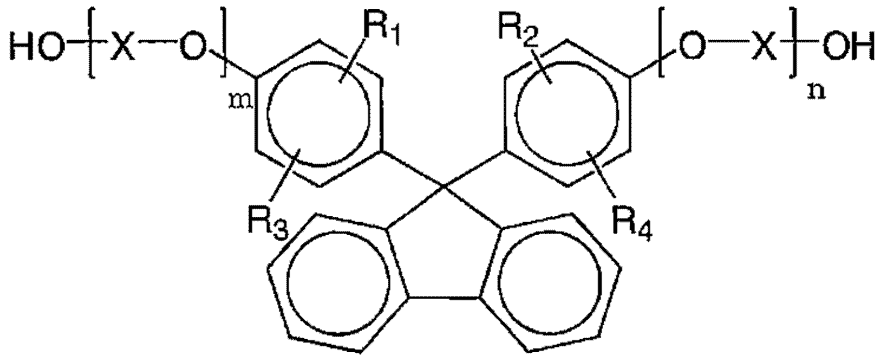
40

50

のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むことを特徴とするポリカーボネート樹脂であって、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が、前記ポリカーボネート樹脂中の18モル%以上であることを特徴とするポリカーボネート樹脂及びそれからなる透明フィルムにより上記課題を解決することができることを見出し、本発明の第1の側面に到達した。

【0008】

【化1】



(1)

10

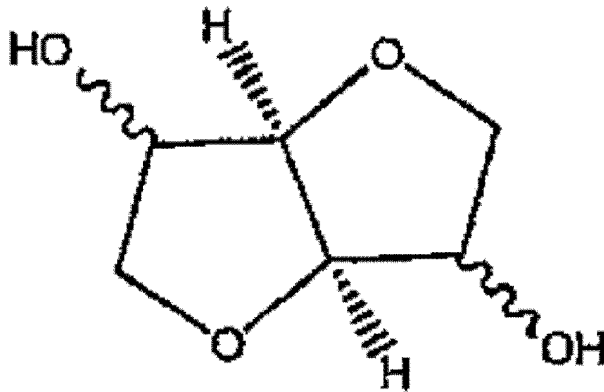
【0009】

(上記一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～炭素数20のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキル基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリール基を表し、 X は置換若しくは無置換の炭素数2～炭素数10のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のシクロアルキレン基、または、置換若しくは無置換の炭素数6～炭素数20のアリーレン基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～5の整数である。)

20

【0010】

【化2】



(2)

30

40

【0011】

【化3】



(3)

【0012】

(上記一般式(3)中、 R_5 は炭素数4から炭素数20の置換若しくは無置換の単環構造のシクロアルキレン基を示す。)

【0013】

ことを特徴とする [1] 又は [2] に記載のポリカーボネート樹脂。

[4] 前記ポリカーボネート樹脂の還元粘度が 0 . 3 0 以上であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂。

【 0 0 2 3 】

[5] 前記ポリカーボネート樹脂を、該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 + 5 の条件下で自由端 2 . 0 倍延伸したときの複屈折 (n_2) が、0 . 0 0 1 以上であることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂。

【 0 0 2 4 】

[6] [1] ~ [5] のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂を成形してなる透明フィルム。

[7] 少なくとも一方向に延伸されてなることを特徴とする [6] に記載の透明フィルム。

[8] ナトリウム d 線 (5 8 9 n m) における屈折率が 1 . 5 7 ~ 1 . 6 2 であることを特徴とする [6] 又は [7] に記載の透明フィルム。

【 0 0 2 5 】

[9] 波長 4 5 0 n m で測定した位相差 R 4 5 0 と波長 5 5 0 n m で測定した位相差 R 5 5 0 の比が下記式 (5) を満足することを特徴とする [6] ~ [8] のいずれかに記載の透明フィルム。

$$0 . 5 \leq R 4 5 0 / R 5 5 0 \leq 1 . 0 \quad (5)$$

【 0 0 2 6 】

[1 0] 複屈折が、0 . 0 0 1 以上であることを特徴とする [6] ~ [9] のいずれかに記載の透明フィルム。

[1 1] 厚みが 8 0 μ m 以下であることを特徴とする [6] ~ [1 0] に記載の透明フィルム。

【 0 0 2 7 】

[1 2] 前記透明フィルムの平面内の 2 方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z の関係が、下記式 (6) ~ (8) のいずれかを満足することを特徴とする [6] ~ [1 1] のいずれかに記載の透明フィルム。

$$n_x > n_y = n_z \quad (6)$$

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

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

【 0 0 2 8 】

[1 3] 前記透明フィルムの平面内の 2 方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z 、厚み d の関係が下記式 (9) 及び (1 0) を満足することを特徴とする [6] ~ [1 2] のいずれかに記載の透明フィルム。

$$NZ \text{ 係数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 0 . 2 \sim 8 \quad (9)$$

$$n d = (n_x - n_y) \cdot d = 3 0 \sim 4 0 0 \text{ n m} \quad (1 0)$$

【 0 0 2 9 】

[1 4] 吸水率が 1 . 0 質量 % より大きいことを特徴とする [6] ~ [1 3] のいずれかに記載の透明フィルム。

[1 5] 光弾性係数が $4 0 \times 1 0^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることを特徴とする [6] ~ [1 4] のいずれかに記載の透明フィルム。

[1 6] [6] ~ [1 5] のいずれかに記載の透明フィルムが偏光子と積層されていることを特徴とする偏光板。

【 0 0 3 0 】

さらに、本発明者らが検討を重ねた結果、上述した本発明の特定のポリカーボネート樹脂を用いることが最も好ましいが、これに限定することなく、前記課題を解決することができる透明フィルムの条件を見出し、本発明の第 2 の側面に到達した。

即ち、本発明の第 2 の側面の要旨は下記 [1 7] ~ [2 0] に存する。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

[17] ポリカーボネート樹脂よりなり、複屈折が 0.001 以上であり、吸水率が 1.0 質量%より大きく、波長 450 nm で測定した位相差 R450 と波長 550 nm で測定した位相差 R550 の比が下記式 (11) を満足することを特徴とする透明フィルム。

$$0.75 \leq R450 / R550 \leq 0.98 \quad (11)$$

[18] 厚みが 80 μm 以下であることを特徴とする [17] に記載の透明フィルム。

[19] [17] 又は [18] に記載のポリカーボネート樹脂が共重合ポリカーボネート樹脂であることを特徴とする透明フィルム。

[20] [17] ~ [20] のいずれかに記載の透明フィルムが偏光子と積層されていることを特徴とする偏光板。

【発明の効果】

10

【0032】

本発明のポリカーボネート樹脂及びそれからなる透明フィルムは、低い光弾性係数を有し、且つ適度なガラス転移温度を持ち、フィルム成形性に優れ、フィルムにしたときに靱性が高いことにより、耐久性が高く、配向性に優れているので、位相差フィルム等の光学フィルムに好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明を詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

[1] ポリカーボネート樹脂

20

本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、前記一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位と、前記一般式 (3) で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式 (4) で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式 (5) で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式 (6) で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂であって、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が、前記ポリカーボネート樹脂中の 18 モル%以上であるポリカーボネート樹脂である。

【0034】

< 前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物 >

30

前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的には、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-n-プロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-n-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-プロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)フェニル)フルオレン等が例示され、好ましくは、9,9-ビス(4-ヒ

40

50

ドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - メチルフェニル)フルオレンであり、特に好ましくは、9, 9 - ビス(4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンである。

【0035】

<前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物>

前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としては、例えば、立体異性体の関係にあるイソソルビド、イソマンニド、イソイデットが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。これらのジヒドロキシ化合物のうち、資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビドが、入手及び製造のし易さ、光学特性、成形性の面から最も好ましい。

10

【0036】

<前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物>

前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物としては、単環構造のシクロアルキレン基を含む化合物が挙げられる。単環構造とすることにより、得られるポリカーボネート樹脂をフィルムとしたときの靱性を改良することが出来る。又、通常、5員環構造又は6員環構造を含む化合物が挙げられる。5員環構造又は6員環構造であることにより、得られるポリカーボネート樹脂の耐熱性を高くすることができる。6員環構造は共有結合によって椅子形もしくは舟形に固定されていてもよい。具体的には、1, 2 - シクロペンタンジオール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、2 - メチル - 1, 4 - シクロヘキサジオール等が挙げられる。

20

【0037】

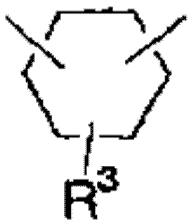
<前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物>

前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物としては、単環構造のシクロアルキレン基を含む化合物が挙げられる。単環構造とすることにより、得られるポリカーボネート樹脂をフィルムとしたときの靱性を改良することが出来る。又、通常、前記一般式(4)における R_6 が下記一般式(Ia)(式中、 R^3 は水素原子、又は、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数12のアルキル基を表す。)で示される種々の異性体を包含する。このようなものとしては、具体的には、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

30

【0038】

【化8】



(Ia)

40

【0039】

上述した脂環式ジヒドロキシ化合物の具体例のうち、特に、シクロヘキサジメタノール類が好ましく、入手のしやすさ、取り扱いのしやすさという観点から、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 2 - シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0040】

なお、上記例示化合物は、本発明に使用し得る脂環式ジヒドロキシ化合物の一例であって、何らこれらに限定されるものではない。これらの脂環式ジヒドロキシ化合物は、1種

50

を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0041】

<前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物>

前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的にはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(分子量150~2000)などが挙げられ、その中でもジエチレングリコールが好ましい。

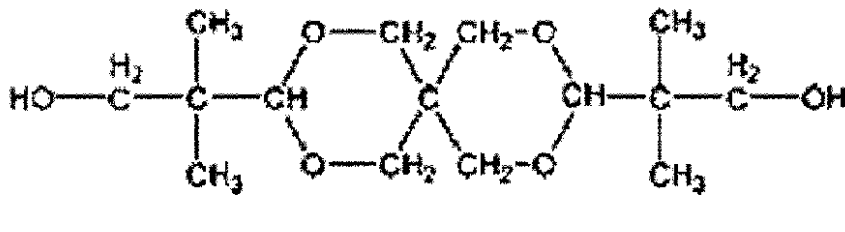
【0042】

<前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物>

前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物としては、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール又は下記式(8)で表されるスピログリコールなどが挙げられ、その中でもプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、スピログリコールが好ましい。

【0043】

【化9】



【0044】

尚、本発明のポリカーボネート樹脂は前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位の中でも、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位及び/又は前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいることが好ましく、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいることがより好ましい。

【0045】

本発明のポリカーボネート樹脂は、更にその他のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

<その他のジヒドロキシ化合物>

その他のジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール類等が挙げられる。

ビスフェノール類としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[=ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-(3,5-ジフェニル)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエトキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0046】

本発明におけるポリカーボネート樹脂中、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化

合物に由来する構造単位は18モル%以上であり、好ましくは20モル%以上であり、更に好ましくは25モル%以上である。該構造単位が過度に小さいと、逆波長分散を示さなくなる可能性がある。

【0047】

また、本発明におけるポリカーボネート樹脂は、前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物に由来する構造単位が、前記ポリカーボネート樹脂中、25モル%以上であることが好ましく、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上である。該構造単位が過度に少ないと、フィルムとしたときの靱性が乏しくなる場合がある。

10

【0048】

また、本発明におけるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は110 以上150 以下であることが好ましく、より好ましくは120 以上140 以下である。ガラス転移温度が過度に低いと耐熱性が悪くなる傾向にあり、フィルム成形後に寸法変化を起こす可能性があり、又、位相差フィルムとし、偏光板と張り合わせた場合にも画像品質を下げる場合がある。ガラス転移温度が過度に高いと、フィルム成形時の成形安定性が悪くなる場合があり、又フィルムの透明性を損なう場合がある。

【0049】

本発明のポリカーボネート樹脂の分子量は、還元粘度で表すことができる。還元粘度は、溶媒として塩化メチレンを用い、ポリカーボネート濃度を0.6g/dLに精密に調製し、温度 20.0 ± 0.1 でウベローデ粘度管を用いて測定する。還元粘度の下限は、通常0.30dL/gが好ましく、0.35dL/g以上がより好ましい。還元粘度の上限は、通常1.20dL/gが好ましく、より好ましくは1.00dL/g、更に好ましくは0.80dL/gである。

20

【0050】

ポリカーボネート樹脂の還元粘度が上記下限値より小さいと成形品の機械的強度が小さくなるという問題が生じる場合がある。一方、還元粘度が上記上限値より大きいと、成形する際の流動性が低下し、生産性や成形性が低下するという問題が生じる場合がある。

【0051】

本発明のポリカーボネート樹脂を成形してなる透明フィルムにおいては、複屈折が、0.001以上であることが好ましい。前記ポリカーボネート樹脂を用いて成形するフィルムの厚みを非常に薄く設計するためには、複屈折が高い方が好ましい。したがって、複屈折は0.002以上であることが更に好ましい。複屈折が0.001未満の場合には、フィルムの厚みを過度に大きくする必要があるので、材料の使用量が増え、厚み・透明性・位相差の点から均質性の制御が困難となる。そのため、複屈折が0.001未満の場合には、前記ポリカーボネート樹脂を用いて作製した透明フィルムを、精密性・薄型・均質性を求められる機器に適合できない可能性がある。

30

なお、本発明のポリカーボネート樹脂の特性を評価するに当たっては、該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+5 の条件下で自由端2.0倍延伸して得られたフィルムの複屈折(n_2)によって評価することが好ましい。上記条件下での複屈折(n_2)を評価することにより、延伸配向性が高い状態で複屈折を測定することができるため、本来の材料が持つ配向性を損なうことなく、評価できるというメリットがある。

40

【0052】

本発明のポリカーボネート樹脂を成形してなる透明フィルムにおいては、ナトリウムd線(589nm)における屈折率が1.57~1.62であることが好ましい。この屈折率が1.57未満の場合には、複屈折が小さくなりすぎるおそれがある。一方、前記屈折率が1.62を超える場合には、反射率が大きくなり、光透過性が低下するおそれがある。

【0053】

50

前記透明フィルムは、波長450nmで測定した位相差R450と、波長550nmで測定した位相差R550に対する比率(R450/R550)は0.5以上1.0以下が好ましく、0.7以上0.98以下が更に好ましく、0.75以上0.95以下が特に好ましい。前記比率がこの範囲であれば、可視領域の各波長において理想的な位相差特性を得ることができる。例えば1/4板としてこのような波長依存性を有する位相差フィルムを作製し、偏光板と貼り合わせることにより、円偏光板等を作製することができ、色相の波長依存性が少ない、ニュートラルな偏光板および表示装置の実現が可能である。一方、前記比率がこの範囲外の場合には、色相の波長依存性が大きくなり、偏光板や表示装置に着色の問題が生じる。

【0054】

また、前記透明フィルムは、厚みが80μm以下であることが好ましく、60μm以下であることが更に好ましく、40μm以下であるとなお好ましい。厚みが80μmよりも大きいと、材料の使用量が増え、均一性の制御が困難となり、精密性・薄型・均質性を求められる機器に適合できない。

【0055】

また、前記透明フィルムの平面内の2方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z の関係が、下記式(6)~(8)のいずれかを満足することが好ましい。

$$n_x > n_y = n_z \quad (6)$$

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

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

屈折率の関係が、 $n_x > n_y = n_z$ であれば、板や/2板、/4板などの一軸性の位相差フィルムが得られ、液晶ディスプレイの視野角補償板や、反射・半透過型ディスプレイや有機ELなどの、反射色相補正に使用することができる。

屈折率の関係が $n_x > n_y > n_z$ であれば、液晶ディスプレイの視野角補償板として特に、VAモードにおける視野角補償板として、1枚で補償を行うタイプや2枚で補償を行うタイプに使用することができる。また、上記同様、反射色相補正用フィルムとして用いることもできる。

屈折率の関係が $n_x > n_z > n_y$ であれば、偏光板の視野角補正フィルムや円偏光板の視野角補正フィルムとして用いることができ、また上記同様、反射色相補正用フィルムとして用いることができる。そして、正面だけでなく視野角の補償も行うことができる。

【0056】

また、前記透明フィルムの平面内の2方向の屈折率 n_x 、 n_y 及び厚み方向の屈折率 n_z 、厚み d の関係が下記式(9)及び(10)を満足することが好ましい。

$$NZ \text{ 係数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 0.2 \sim 8 \quad (9)$$

$$nd = (n_x - n_y) \cdot d = 30 \sim 400 \text{ nm} \quad (10)$$

NZ係数を前記範囲とすることにより、様々なディスプレイの視野角補償用位相差フィルムや色相補正用位相差フィルムを作製することができる。

一方、NZ係数が0.2未満の場合には、非常に特殊な製造方法が必要とされるため、NZ係数の精度が悪く生産性が低くなるという不具合が生じるおそれがある。

また、NZ係数が8を超える場合には、式： $R_{th} = (n_x - n_z) \cdot d$ により算出される層の厚み方向の位相差値が非常に大きくなり、材料の厚みを厚くする必要がある。そのため、材料コストが高くなったり、位相差信頼性が低下するという不具合が生じるおそれがある。

【0057】

また、 nd を前記範囲とすることにより、/2板や/4板を容易に作ることができる。

一方、 nd が30nm未満の場合には、いわゆる負の一軸性位相差フィルムであるC-plateの領域になる。C-plateは単独では、ディスプレイの視野角補償に用いることはできず、別の位相差フィルムを必要とするため、位相差フィルム総数が増えることになり、薄層化や低コスト化が困難になるという不具合が生じるおそれがある。

10

20

30

40

50

また、 $n d$ が400nmを超える場合には、高い位相差を出すために、厚みを厚くする必要があり、生産性や信頼性を下げる要因になるおそれがある。

【0058】

また、前記透明フィルムは、吸水率が1.0質量%より大きいことが好ましい。吸水率が1.0質量%より大きければ、前記透明フィルムを他のフィルムなどと貼りあわせるとき、容易に接着性を確保することができる。例えば、偏光板と貼りあわせる時、透明フィルムが親水性であるため、水の接触角も低く、接着剤を自由に設計し易く、高い接着設計ができる。吸水率が1.0質量%以下の場合には、疎水性となり、水の接触角も高く、接着性の設計が困難になる場合がある。また、フィルムが帯電し易くなり、異物の巻き込み等、偏光板、表示装置に組み込んだ際、外観欠点が多くなるという問題が生じる場合がある。

10

一方、吸水率が2.0質量%より大きくなると湿度環境下での光学特性の耐久性が悪くなるためにあまり好ましくない。

それ故、本発明における透明フィルムは、吸水率が1.0質量%より大きく2.0質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは1.1質量%以上1.5質量%以下である。

【0059】

また、本発明の透明フィルムは、光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましい。光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ より大きいと、前記透明フィルムを位相差フィルムとして偏光板に貼り合わせ、更にこの偏光板を表示装置に搭載させたときに、貼り合わせ時の応力により、視認環境やバックライトの熱で位相差フィルムに部分的応力がかかり、不均一な位相差変化が生じ、著しい画像品質の低下が起きるといった問題が生じる場合がある。したがって、本発明における透明フィルムは、光弾性係数が $40 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $35 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ 以下であることが更に好ましい。

20

【0060】

また、前記透明フィルムを偏光子と積層することによって偏光板を構成することができる。

前記偏光子としては、公知の様々な構成のものを採用することができる。例えば、従来公知の方法により、各種フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて染色し、架橋、延伸、乾燥することによって調製したもの等が使用できる。

30

【0061】

次に、本発明の透明フィルムは、上述した特定のポリカーボネート樹脂に限定しない場合であっても、ポリカーボネート樹脂よりなり、複屈折が0.001以上であり、吸水率が1.0質量%より大きく、波長450nmで測定した位相差 R_{450} と波長550nmで測定した位相差 R_{550} の比が下記式(11)を満足するものである。

$$0.75 \leq R_{450} / R_{550} \leq 0.98 \quad (11)$$

複屈折を0.001以上、吸水率を1.0質量%より大きくすることにより、上述した優れた作用効果が得られ、かつ、前記比率(R_{450} / R_{550})を0.75以上0.98以下に限定することにより、短波長ほど位相差が発現し、可視領域の各波長において理想的な位相差特性を得るといった優れた効果を十分に得ることができる。例えば1/4板としてこのような波長依存性を有する位相差フィルムを作製し、偏光板と貼り合わせるにより、円偏光板等を作製することができ、色相の波長依存性がない、ニュートラルな偏光板および表示装置の実現が十分に可能である。

40

【0062】

また、この場合のポリカーボネート樹脂としては、共重合ポリカーボネート樹脂であることが好ましい。これにより、用途に適したフィルムの強度や信頼性、光学特性を得ることができる。

【0063】

また、本発明における透明フィルムは、透過率が80%以上であることが好ましく、9

50

0%以上であることが更に好ましい。透過率が前記範囲であれば、着色の少ない透明なフィルムが得られ、偏光板と貼り合わせた際、偏光度や透過率の高い偏光板となり、表示装置と組み合わせた際に、高い表示品位を実現することが可能となる。

【0064】

<ポリカーボネート樹脂の製造方法>

本発明のポリカーボネート樹脂は、一般に用いられる重合方法で製造することができ、その重合方法は、ホスゲンを用いた溶液重合、炭酸ジエステルと反応させる熔融重合法のいずれの方法でも良いが、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物と、必要に応じて用いられるその他のジヒドロキシ化合物とを、重合触媒の存在下に、炭酸ジエステルと反応させる熔融重合法が好ましい。

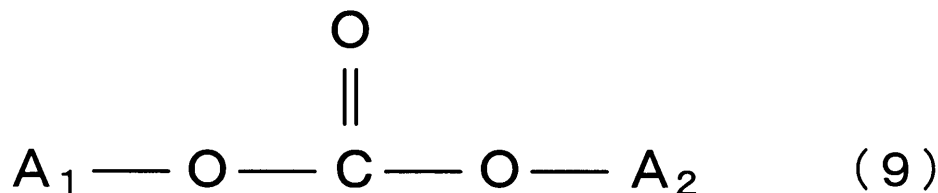
10

【0065】

この熔融重合法で用いられる炭酸ジエステルとしては、通常、下記一般式(9)で表されるものが挙げられる。

【0066】

【化10】



20

【0067】

(一般式(9)において、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数1~炭素数18の脂肪族基、又は、置換若しくは無置換の炭素数6~炭素数18の芳香族基である。)

前記一般式(9)で表される炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートに代表される置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びジ-*t*-ブチルカーボネート等が例示されるが、特に好ましくはジフェニルカーボネート及び置換ジフェニルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

30

【0068】

炭酸ジエステルは、反応に用いるオキシアルキレングリコールを含む全ジヒドロキシ化合物に対して、0.90~1.10のモル比率で用いることが好ましく、さらに好ましくは、0.96~1.04のモル比率である。このモル比率が0.90より小さくなると、製造されたポリカーボネート樹脂の末端水酸基が増加して、ポリマーの熱安定性が悪化したり、所望する高分子量体を得られなかったりする場合がある。また、このモル比率が1.10より大きくなると、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下したり、所望とする分子量のポリカーボネート樹脂の製造が困難となるばかりか、製造されたポリカーボネート樹脂中の残存炭酸ジエステル量が増加し、この残存炭酸ジエステルが、成形時、又は成形品の臭気の原因となり好ましくない。

40

【0069】

また、熔融重合における重合触媒(すなわち、エステル交換触媒)としては、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が使用される。アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物と共に補助的に、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物を併用することも可能であるが、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物のみを使用することが特に

50

好ましい。

【0070】

重合触媒として用いられるアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素セシウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素セシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸セシウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、リン酸水素2セシウム、フェニルリン酸2ナトリウム、フェニルリン酸2カリウム、フェニルリン酸2リチウム、フェニルリン酸2セシウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムのアルコレート、フェノレート、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2リチウム塩、2セシウム塩等が挙げられる。

10

【0071】

また、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウム等が挙げられる。尚、本明細書において「アルカリ金属」及び「アルカリ土類金属」という用語を、それぞれ、長周期型周期表 (Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005) における「第1族元素」及び「第2族元素」と同義として用いる。

20

【0072】

これらのアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

またアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物と併用される塩基性ホウ素化合物の具体例としては、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マグネシウム塩、あるいはストロンチウム塩等が挙げられる。

30

【0073】

塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、あるいは四級ホスホニウム塩等が挙げられる。

40

塩基性アンモニウム化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

50

【0074】

アミン系化合物としては、例えば、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、イミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メチルイミダゾール、アミノキノリン等が挙げられる。

【0075】

これらの塩基性化合物も1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

上記重合触媒の使用量は、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物を用いる場合、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物1モルに対して、金属換算量として、通常、0.1μモル～100μモルの範囲内で用い、好ましくは0.5μモル～50μモルの範囲内であり、さらに好ましくは1μモル～25μモルの範囲内である。重合触媒の使用量が少なすぎると、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を製造するのに必要な重合活性が得られず、一方、重合触媒の使用量が多すぎると、得られるポリカーボネート樹脂の色相が悪化し、副生成物が発生したりして流動性の低下やゲルの発生が多くなり、目標とする品質のポリカーボネート樹脂の製造が困難になる場合がある。

【0076】

このような本発明のポリカーボネート樹脂の製造に当たり、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、固体として供給しても良いし、加熱して溶融状態として供給しても良いし、水溶液として供給しても良い。

更に、前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物や、前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物それぞれも、固体として供給しても良いし、加熱して溶融状態として供給しても良いし、水に可溶なものであれば、水溶液として供給しても良い。その他のジヒドロキシ化合物についても同様である。

【0077】

本発明において、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記一般式(3)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物、前記一般式(5)で表されるジヒドロキシ化合物及び前記一般式(6)で表されるジヒドロキシ化合物からなる群より選ばれた一種以上のジヒドロキシ化合物と、必要に応じて用いられるその他のジヒドロキシ化合物とを重合触媒の存在下で炭酸ジエステルと反応させる方法は、通常、2段階以上の多段工程で実施される。具体的には、第1段目の反応は140～220、好ましくは150～200の温度で0.1時間～10時間、好ましくは0.5時間～3時間実施される。第2段目以降は、反応系の圧力を第1段目の圧力から徐々に下げながら反応温度を上げていき、同時に発生するフェノール等のモノヒドロキシ化合物を反応系外へ除きながら、最終的には反応系の圧力が200Pa以下で、210～280の温度範囲のもとで重縮合反応を行う。

【0078】

この重縮合反応における減圧において、温度と反応系内の圧力のバランスを制御することが重要である。特に、温度、圧力のどちらか一方でも早く変化させすぎると、未反応のモノマーが反応系外に留出し、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルのモル比率が変化し、重合度が低下することがある。例えば、前記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物と、前記一般式(2)で表されるジヒドロキシ化合物としてイソソルビドと脂環式ジヒドロキシ化合物として1,4-シクロヘキサジメタノールを用いる場合は、全ジヒドロキシ化合物に対し、1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比率が50モル%以上の場合は、1,4-シクロヘキサジメタノールがモノマーのまま反応系外に留出しやすくなるので、反応系内の圧力が13kPa程度の減圧下で、温度を1時間あたり40以下の昇温速度で上昇させながら反応させ、さらに、6.67kPa程度までの圧力下で、温

10

20

30

40

50

度を1時間あたり40以下の昇温速度で上昇させ、最終的に200Pa以下の圧力で、200から250の温度で重縮合反応を行うと、十分に重合度が上昇したポリカーボネート樹脂が得られるため、好ましい。

【0079】

また、オキシアルキレングリコールを含む全ジヒドロキシ化合物に対し、1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比率が50モル%より少なくなった場合、特に、モル比率が30モル%以下となった場合は、1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比率が50モル%以上の場合と比べて、急激な粘度上昇が起こるので、例えば、反応系内の圧力が13kPa程度の減圧下までは、温度を1時間あたり40以下の昇温速度で上昇させながら反応させ、さらに、6.67kPa程度までの圧力で、温度を1時間あたり40以上の昇温速度、好ましくは1時間あたり50以上の昇温速度で上昇させながら反応させ、最終的に200Pa以下の減圧下、220から290の温度で重縮合反応を行うと、十分に重合度が上昇したポリカーボネート樹脂が得られるため、好ましい。

10

【0080】

反応の形式は、バッチ式、連続式、あるいはバッチ式と連続式の組み合わせのいずれの方法でもよい。

本発明のポリカーボネート樹脂を溶融重合法で製造する際に、着色を防止する目的で、リン酸化合物や亜リン酸化合物又はこれらの金属塩を重合時に添加することができる。

リン酸化合物としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸トリアルキルの1種又は2種以上が好適に用いられる。これらは、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下添加することが好ましく、さらに好ましくは0.0003モル%以上0.003モル%以下添加することが好ましい。リン化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなる場合があり、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりする場合がある。

20

【0081】

亜リン酸化合物を添加する場合は、下記に示す熱安定剤を任意に選択して使用できる。特に、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトの1種又は2種以上が好適に使用できる。これらの亜リン酸化合物は、反応に用いる全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下添加することが好ましく、さらに好ましくは0.0003モル%以上0.003モル%以下添加することが好ましい。亜リン酸化合物の添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなる場合があり、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

30

【0082】

リン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩は併用して添加することができるが、その場合の添加量はリン酸化合物と亜リン酸化合物又はこれらの金属塩の総量で、先に記載した、全ジヒドロキシ化合物に対して、0.0001モル%以上0.005モル%以下とすることが好ましく、さらに好ましくは0.0003モル%以上0.003モル%以下である。この添加量が上記下限より少ないと、着色防止効果が小さくなる場合があり、上記上限より多いと、ヘイズが高くなる原因となったり、逆に着色を促進させたり、耐熱性を低下させたりすることもある。

40

【0083】

なお、リン酸化合物、亜リン酸化合物の金属塩としては、これらのアルカリ金属塩や亜鉛塩が好ましく、特に好ましくは亜鉛塩である。また、このリン酸亜鉛塩の中でも、長鎖アルキルリン酸亜鉛塩が好ましい。

また、このようにして製造された本発明のポリカーボネート樹脂には、成形時等における分子量の低下や色相の悪化を防止するために熱安定剤を配合することができる。

50

【0084】

かかる熱安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル等が挙げられ、具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。なかでも、トリスノニルフェニルホスファイト、トリメチルホスフェート、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、及びベンゼンホスホン酸ジメチルが好ましく使用される。

10

20

【0085】

これらの熱安定剤は、1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

かかる熱安定剤は、溶融重合時に添加した添加量に加えて更に追加で配合することができる。即ち、適当量の亜リン酸化合物やリン酸化合物を配合して、ポリカーボネート樹脂を得た後に、後に記載する配合方法で、さらに亜リン酸化合物を配合すると、重合時のヘイズの上昇、着色、及び耐熱性の低下を回避して、さらに多くの熱安定剤を配合でき、色相の悪化の防止が可能となる。

30

【0086】

これらの熱安定剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂を100質量部とした場合、0.0001質量部~1質量部が好ましく、0.0005質量部~0.5質量部がより好ましく、0.001質量部~0.2質量部が更に好ましい。

また、本発明のポリカーボネート樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を配合することもできる。

【0087】

かかる酸化防止剤としては、例えばペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、グリセロール-3-ステアリルチオプロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4,4'-ビフェニレンジホスフィン酸テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)、3,9-ビス{1,1-ジメ

40

50

チル - 2 - [- (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] エチル } - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ (5 , 5) ウンデカン等の 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

【 0088 】

これら酸化防止剤の配合量は、ポリカーボネートを 100 質量部とした場合、0.0001 質量部 ~ 0.5 質量部が好ましい。

【 0089 】

< 透明フィルムの作製方法 >

本発明において、ポリカーボネート樹脂を用いて透明フィルムを作製する方法としては、溶融押し出し法（例えば、Tダイ成形法）、キャスト塗工法（例えば、流延法）、カレンダー成形法、熱プレス法、共押し出し法、共溶融法、多層押し出し、インフレーション成形法等、様々な製膜方法を用いることができ、特に限定されない。好ましくは、Tダイ成形法、インフレーション成形法および流延法が挙げられる。

本発明の透明フィルムは、少なくとも一方向に延伸されていることで位相差板として用いることができる。延伸の方法は、自由端延伸・固定端延伸・自由端収縮・固定端収縮等、様々な延伸方法を、単独で用いることも、同時もしくは逐次で用いることもできる。

また、延伸方向に関しても、水平方向・垂直方向・厚さ方向、対角方向等、様々な方向や次元に行なうことが可能であり、特に限定されない。

延伸の温度も、ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度 (T g) ± 20 の範囲において、延伸の方法、フィルムの厚み、目的の位相差に応じて適宜設定することができる。

【 実施例 】

【 0090 】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。以下において、ポリカーボネート樹脂及び透明フィルムの特性評価は次の方法により行った。なお、特性評価手法は以下の方法に限定されるものではなく、当業者が適宜選択することができる。

【 0091 】

(1) 光弾性係数

< サンプル作製 >

80 で 5 時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂サンプル 4.0 g を、幅 8 cm、長さ 8 cm、厚さ 0.5 mm のスペーサーを用いて、熱プレスにて熱プレス温度 200 ~ 250 で、予熱 1 ~ 3 分、圧力 20 MPa の条件で 1 分間加圧後、スペーサーごと取り出し、水管冷却式プレスにて圧力 20 MPa で 3 分間加圧冷却してシートを作製した。このシートから幅 5 mm、長さ 20 mm にサンプルを切り出した。

【 0092 】

< 測定 >

He - Ne レーザー、偏光子、補償板、検光子、及び光検出器からなる複屈折測定装置と振動型粘弾性測定装置（レオロジー社製「DVE - 3」）を組み合わせた装置を用いて測定した。（詳細は、日本レオロジー学会誌 Vol. 19, p 93 - 97 (1991) を参照。）

切り出したサンプルを粘弾性測定装置に固定し、25 の室温で貯蔵弾性率 E ' を周波数 96 Hz にて測定した。同時に、出射されたレーザー光を偏光子、試料、補償板、検光子の順に通し、光検出器（フォトダイオード）で拾い、ロックインアンプを通して角周波数 又は 2 の波形について、その振幅とひずみに対する位相差を求め、ひずみ光学係数 O ' を求めた。このとき、偏光子と検光子の方向は直交し、またそれぞれ、試料の伸長方向に対して / 4 の角度をなすように調整した。

光弾性係数 C は、貯蔵弾性率 E ' とひずみ光学係数 O ' を用いて次式より求めた。

$$C = O' / E'$$

【 0093 】

(2) 複屈折の波長分散性

80 で5時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂を、単軸押出機(いすゞ化工機社製、スクリー径25mm、シリンダー設定温度:220)、Tダイ(幅200mm、設定温度:220)、チルロール(設定温度:120~130)及び巻取機を備えたフィルム製膜装置を用いて、厚み100 μ mのフィルムを作製した。このフィルムから幅6cm、長さ6cmの試料を切り出した。この試料を、バッチ式二軸延伸装置(東洋精機社製)で、延伸温度をポリカーボネート樹脂のガラス転移温度+15で、延伸速度720mm/分(ひずみ速度1200%/分)で、1 \times 2.0倍の一軸延伸を行い、透明フィルムを得た。このとき延伸方向に対して垂直方向は、保持した状態(延伸倍率1.0)で延伸を行った。

前記透明フィルムを幅4cm、長さ4cmに切り出したサンプルを、位相差測定装置(王子計測機器社製KOBRA-WPR)により測定波長450nmの位相差(R450)及び550nmの位相差(R550)を測定した。そして測定した位相差(R450)と位相差(R550)の比を計算した。

【0094】

(3) 透明フィルムの複屈折(n_1)

上記(2)の透明フィルムを切り出したサンプルを前記位相差測定装置により波長590nmの位相差(R590)を測定した。前記位相差(R590)を前記サンプルの厚み(t)で除し、下記式に従い、複屈折を求めた。

$$\text{複屈折}(\ n_1) = R590 / t$$

【0095】

(4) フィルムの韌性

上記(2)の透明フィルムを幅2cm、長さ7cmに切り出したサンプルの中央部分を中心に半分に折り曲げ、次に逆方向に折り曲げることを繰り返し、サンプルが破断するまでの回数を測定した。

【0096】

(5) ガラス転移温度(T_g)

示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、DSC220)を用いて、ポリカーボネート樹脂約10mgを10/minの昇温速度で加熱して測定し、JIS-K7121(1987)に準拠して、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度である、補外ガラス転移開始温度を求め、それをガラス転移温度とした。

【0097】

(6) 還元粘度

ポリカーボネート樹脂の還元粘度は森友理化工業社製ウベローデ型粘度管を用いて、溶媒として、塩化メチレンを用い、温度20.0 \pm 0.1で測定した。濃度は0.6g/dLになるように、精密に調整した。

溶媒の通過時間 t_0 、溶液の通過時間 t から、下記式:

$$rel = t / t_0$$

より相対粘度 rel を求め、相対粘度 rel から、下記式:

$$sp = (rel - 0) / 0 = rel - 1$$

より比粘度 sp を求めた。

【0098】

比粘度 sp を濃度 c (g/dL) で割って、下記式:

$$red = sp / c$$

より還元粘度(換算粘度) red を求めた。

この数値が高いほど分子量が大きい。

【0099】

(7) 吸水率

吸水率は、厚さ130 \pm 50 μ mの延伸フィルムをJIS K 7209に記載の「プラスチックの吸水率及び沸騰吸水率試験方法」に準拠して測定した。

10

20

30

40

50

【0100】

[実施例1]

イソソルビド（以下、「ISB」と略記することがある。）を26.2質量部、9,9-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン（以下、「BHEPF」と略記することがある。）を100.5質量部、1,4-シクロヘキサジメタノール（以下、「1,4-CHDM」と略記することがある。）を10.7質量部、ジフェニルカーボネート（以下、「DPC」と略記することがある。）を105.1質量部、及び触媒として、炭酸セシウム（0.2質量%水溶液）を0.591質量部それぞれを反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応の第1段目の工程として、反応容器の熱媒温度を150にし、必要に応じて攪拌しながら、原料を溶解させた（約15分）。

10

【0101】

次いで、反応容器内の圧力を常圧から13.3kPaにし、反応容器の熱媒温度を190まで1時間で上昇させながら、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

反応容器内温度を190で15分保持した後、第2段目の工程として、反応容器内の圧力を6.67kPaとし、反応容器の熱媒温度を230まで、15分で上昇させ、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。攪拌機の攪拌トルクが上昇してくるので、8分で250まで昇温し、さらに発生するフェノールを取り除くため、反応容器内の圧力を0.200kPa以下に減圧した。所定の攪拌トルクに到達後、反応を終了し、生成した反応物を水中に押し出した後に、ペレット化を行い、BHEPF/ISB/1,4-CHDM=47.4モル%/37.1モル%/15.5モル%のポリカーボネート樹脂Aを得た。得られたポリカーボネート樹脂Aの還元粘度等の物性を測定し、測定値を表1に示した。

20

【0102】

得られたポリカーボネート樹脂Aを80で5時間真空乾燥をした後、単軸押出機（いすゞ化工機社製、スクリー径25mm、シリンダー設定温度：220）、Tダイ（幅200mm、設定温度：220）、チルロール（設定温度：120~130）及び巻取機を備えたフィルム製膜装置を用いて、厚み100μmのフィルムを作製した。このフィルムから幅6cm、長さ6cmの試料を切り出した。この試料を、バッチ式二軸延伸装置（東洋精機社製）で、延伸温度をガラス転移温度+15で、延伸速度720mm/分（ひずみ速度1200%/分）で、1×2.0倍の一軸延伸を行い、透明フィルムを得た。このとき延伸方向に対して垂直方向は、保持した状態（延伸倍率1.0）で延伸を行った。

30

得られた延伸された透明フィルムの複屈折等の物性を測定し、測定値を表1に示した。

【0103】

[実施例2]

実施例1においてISBを35.1質量部、BHEPFを90.2質量部、ジエチレングリコール（以下、「DEG」と略記することがある。）を10.6質量部、DPCを118.6質量部、触媒として炭酸セシウム水溶液0.666質量部とした以外は、実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂Bを得た。得られたポリカーボネート樹脂Bの組成は、BHEPF/ISB/DEG=37.7モル%/44.0モル%/18.3モル%であった。結果を表1に示した。

40

【0104】

[実施例3]

実施例1においてISBを27.8質量部、BHEPFを82.1質量部、1,4-CHDMを25.6質量部、DPCを120.8質量部、触媒として炭酸セシウム水溶液0.679質量部とした以外は、実施例1と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂Cを得た。得られたポリカーボネート樹脂Cの組成は、BHEPF/ISB/1,4-CHDM=33.7モル%/34.3モル%/32.0モル%であった。結果を表1に示した。

【0105】

50

[実施例 4]

実施例 1 において I S B を 37.5 質量部、B H E P F を 91.5 質量部、平均分子量 400 のポリエチレングリコール（以下、「PEG # 400」と略記することがある。）を 8.4 質量部、D P C を 105.7 質量部、触媒として炭酸セシウム水溶液 0.594 質量部とした以外は、実施例 1 と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂 D を得た。得られたポリカーボネート樹脂 D の組成は、B H E P F / I S B / P E G # 400 = 42.9 モル% / 52.8 モル% / 4.3 モル%であった。結果を表 1 に示した。

【 0106 】

[実施例 5]

実施例 1 において I S B を 44.8 質量部、B H E P F を 85.6 質量部、P E G # 400 6.2 質量部、D P C を 112.3 質量部、触媒として炭酸セシウム水溶液 0.631 質量部とした以外は、実施例 1 と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂 E を得た。得られたポリカーボネート樹脂 E の組成は、B H E P F / I S B / P E G # 400 = 37.8 モル% / 59.3 モル% / 2.9 モル%であった。結果を表 1 に示した。

【 0107 】

[実施例 6]

実施例 1 において I S B 41.8 を質量部、B H E P F を 88.1 質量部、D E G を 5.9 質量部、D P C を 118.1 質量部、触媒として炭酸セシウム水溶液 0.664 質量部とした以外は、実施例 1 と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂 F を得た。得られたポリカーボネート樹脂 F の組成は、B H E P F / I S B / D E G = 37.0 モル% / 52.7 モル% / 10.3 モル%であった。結果を表 1 に示した。

【 0108 】

[比較例 1]

I S B を 13.16 質量部、9,9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレン（以下、「BCF」と略記することがある。）を 22.72 質量部、トリシクロデカンジメタノール（以下、「TCDDM」と略記することがある。）を 29.44 質量部、D P C を 64.9 質量部、及び触媒として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 2.74×10^{-3} 質量部と 2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンナトリウム塩を 40.84×10^{-6} 質量部それぞれを反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応容器の熱媒温度を 180 にし、原料を溶解させた。

【 0109 】

次いで、反応容器内の圧力を常圧から 13.3 k P a にし、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出した。

次いで反応容器内温度を 200 に昇温した後、徐々に減圧し、発生するフェノールを反応容器外へ抜き出しながら、3.99 k P a で 20 分間反応させ、さらに、反応器内温を 215 に昇温して、20 分間反応させた。次いで、反応器内温を 230 に昇温し、10 分間反応させ、2.66 k P a に減圧して 10 分間反応を続行し、250 に昇温して 10 分間反応させた。この後、1.33 k P a に減圧して 10 分間、更に減圧して最終的に 0.133 k P a 以下にし、1.5 時間反応し、終了した。生成した反応物を水中に押し出した後に、ペレット化を行い、I S B / T C D D M / B C F = 30.0 モル% / 50.0 モル% / 20.0 モル%のポリカーボネート樹脂 G を得た。得られたポリカーボネート樹脂を用いて実施例 1 と同様に透明フィルムを作製し、その物性を測定した。測定値を表 1 に示した。

【 0110 】

[比較例 2]

I S B を 34.3 質量部、B H E P F を 103.3 質量部、D P C を 102.5 質量部、及び触媒として、炭酸水素ナトリウムを 5.0×10^{-3} 質量部それぞれを反応容器に投入し、窒素雰囲気下にて、反応容器の熱媒温度を 180 にし、原料を溶解させた。

次いで、反応容器の圧力を常圧から 20 k P a に減圧し 60 / 時間の昇温速度で 200 とした。20 分間その状態を保持して、反応を行った。更に 75 / 時間の昇温速度

10

20

30

40

50

で 225 まで昇温し、昇温終了の 10 分後、その温度で保持しながら、1 時間かけて減圧度を 1 mmHg 以下とした。その後、60 / 時間の昇温速度で 235 まで昇温し、さらに 1.5 時間攪拌下で反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネート樹脂を取り出し、BHEPF / ISB = 50.0 モル% / 50.0 モル% のポリカーボネート樹脂 H を得た。得られたポリカーボネート樹脂 H を実施例 1 と同様に透明フィルムとして物性を測定した。測定値を表 1 に示した。

【0111】

[比較例 3]

実施例 1 において ISB を 31.9 質量部、BHEPF を 71.8 質量部、TCDDM を 32.1 質量部、DPC を 118.7 質量部とした以外は、実施例 1 と同様に実施し、ポリカーボネート樹脂 I を得た。得られたポリカーボネート樹脂 I の組成は、BHEPF / ISB / TCDDM = 30.0 モル% / 40.0 モル% / 30.0 モル% であった。得られたポリカーボネート樹脂 I の物性を測定し、実施例 1 と同様に透明フィルムを作製し、その物性を測定した。測定値を表 1 に示した。

【0112】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
ポリカーボネート樹脂	BHEPF	47.4	37.7	33.7	42.9	37.8	37.0	-	50.0	30.0
	ISB	37.1	44.0	34.3	52.8	59.3	52.7	30.0	50.0	40.0
	1,4-CHDM	15.5	-	32.0	-	-	-	-	-	-
	TCDDM	-	-	-	-	-	-	50.0	-	30.0
	DEG	-	18.3	-	-	-	10.3	-	-	-
	PEG#400	-	-	-	4.3	2.9	-	-	-	-
	BCF	-	-	-	-	-	-	20	-	-
各種評価結果	還元粘度	0.395	0.402	0.445	0.372	0.363	0.359	0.315	0.375	0.381
	ガラス転位温度	136.6	123	126	126	130	135	140	157	132
	屈折率	1.608	1.595	1.586	1.595	1.590	1.601	1.575	1.611	1.579
	フィルムの靱性	7	18	10	16	13	12	3	2	5
	複屈折Δn1	0.0011	0.0014	0.0026	0.0012	0.0017	0.0013	0.0006	0.0005	0.001
	光弾性係数 ($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)	30	29	30	28	25	26	19	26	25
	R450/R550	0.885	0.861	0.954	0.88	0.927	0.92	0.885	0.523	0.925
吸水率	0.8	1.0	0.7	1.2	1.3	1.2	0.7	0.8	0.7	

(表1)

【0113】

上記の例に加え、さらに実施例及び比較例を実施した。

以下の実施例及び比較例で追加した各評価値の評価は、以下のように行った。

10

20

30

40

50

< フィルム厚み >

尾崎製作所(株)製 製品名「PEACOCK」の接触式厚み測定機を使用して測定した。

【0114】

< 透過率 >

23 で波長550nmを基準として、分光光度計(村上色彩技術研究所(株)製、製品名「DOT-3」)を用いて測定したY値を使用した。

【0115】

< 水接触角 >

固液界面解析装置(協和界面科学(株)製、製品名「Drop Master 300」)を用いて、基材に液を滴下した後、5秒間経過した後の接触角を測定した。測定条件は、静的接触角測定である。水は、超純水を用い、液滴は0.5μlとした。それぞれのフィルムについて、繰り返し回数10回の平均値を、測定値とした。

10

【0116】

< フィルムの複屈折 (n_2) および位相差特性 >

フィルムの位相差特性はミュラーマトリクス・ポラリメーター(AXOMETRICS社製、AXO Scan)を用いて3次元方向の屈折率および位相差を測定した(590nm、23)。なお、ここでの複屈折は、測定するフィルムの製造条件が前述した複屈折(n_1)とは異なるため、複屈折(n_2)という記載を採用して区別した。

【0117】

20

[実施例 7]

実施例1において用いた樹脂を、80 で5時間真空乾燥をしたポリカーボネート樹脂を、単軸押出機(いすゞ化工機社製、スクリー径25mm、シリンダー設定温度:220)、Tダイ(幅200mm、設定温度:220)、チルロール(設定温度:120~130)及び巻取機を備えたフィルム製膜装置を用いて、厚み90μmのフィルムを作製した。このフィルムをバッチ式二軸延伸装置(東洋精機社製)で、延伸温度を142で、2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $n_d = 140\text{nm}$ で厚み61μm、 $R450/R550\text{nm} = 0.851$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

30

【0118】

[実施例 8]

実施例2において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み90μmのフィルムを作製した。このフィルムを実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を129で、2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $n_d = 139\text{nm}$ で厚み46μm、 $R450/R550\text{nm} = 0.889$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

【0119】

[実施例 9]

40

実施例3において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み90μmのフィルムを作製した。このフィルムを実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を129で、2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $n_d = 140\text{nm}$ で厚み40μm、 $R450/R550\text{nm} = 0.954$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

【0120】

[実施例 10]

実施例4において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み70μmのフィルムを作製した。このフィルムを実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を131で、

50

2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $nd = 140 \text{ nm}$ で厚み $46 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.879$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

【0121】

[実施例11]

実施例5において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み $70 \mu\text{m}$ のフィルムを作製した。このフィルムを実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を 135 で、2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $nd = 139 \text{ nm}$ で厚み $43 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.914$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

10

【0122】

[実施例12]

実施例6において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み $70 \mu\text{m}$ のフィルムを作製した。このフィルムを実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を 140 で、2.0倍の自由端一軸延伸を行い、 $nd = 141 \text{ nm}$ で厚み $49 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.906$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

20

【0123】

[実施例13]

実施例6において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み $130 \mu\text{m}$ のフィルムを作製した。このフィルムと、収縮性フィルム(PPの二軸性延伸フィルム)を粘着剤で積層し、実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を 135 で、20%の収縮を行い、さらに、1.2倍の固定端一軸延伸を行い、 $nd = 140 \text{ nm}$ で厚み $128 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.906$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

30

【0124】

[実施例14]

実施例6において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜し、厚み $170 \mu\text{m}$ のフィルムを作製した。このフィルムを、実施例7で用いた延伸機で、延伸温度を 126 で、1.3倍の自由端縦延伸を行い、さらに、 140 で1.5倍の固定端一軸延伸を行い、 $nd = 54 \text{ nm}$ で厚み $60 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.906$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。また、この位相差フィルムを偏光板に貼り合せ、更に表示装置に搭載したところ、非常に高い表示品位が得られた。

【0125】

[比較例4]

比較例3において用いた樹脂を、実施例7と同様にフィルム製膜・延伸を行い、 $nd = 32 \text{ nm}$ で厚み $62 \mu\text{m}$ 、 $R450 / R550 \text{ nm} = 0.925$ の位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムの物性を測定し、結果を表2に示した。なお、この位相差フィルムを偏光板と組合し、表示装置と組み合わせたところ、視認性の非常に悪い表示品位であった。

40

【0126】

[比較例5]

帝人化成株式会社製「WRF」を用い、光学特性・フィルム物性を測定した。結果を表2に示す。この位相差フィルムを偏光板と組合し、表示装置と組み合わせたところ、不均一な光りぬけ(すなわち、ムラ)が確認され、ユニフォミティの悪い表示となった。

50

【 0 1 2 7 】
【 表 2 】

(表2)

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例4	比較例5
ポリカーボネート樹脂	BHEPF	47.4	37.7	33.7	42.9	37.8	37.0	37.0	37.0	30.0	-
	ISB	37.1	44.0	34.3	52.8	59.3	52.7	52.7	52.7	40.0	-
	1,4-CHDM	15.5	-	32.0	-	-	-	-	-	-	-
	TCDDM	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-
	DEG	-	18.3	-	-	10.3	10.3	10.3	10.3	-	-
	PEG#400	-	-	-	4.3	2.9	-	-	-	-	-
	BCF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
各種評価結果	還元粘度	0.395	0.402	0.445	0.372	0.363	0.359	0.359	0.359	0.381	-
	ガラス転位温度	136.6	123	126	130	126	135	135	135	132	-
	フィルム _Δ の靱性	7	18	10	16	13	12	12	12	5	-
	複屈折Δn ₂	0.0023	0.003	0.0035	0.0026	0.0032	0.0029	0.0029	0.0029	0.0023	-
	光弾性係数 (×10 ⁻¹² Pa ⁻¹)	30	29	30	28	25	26	26	26	25	60
	R450/R550	0.851	0.889	0.954	0.879	0.914	0.906	0.906	0.906	0.925	0.891
	延伸方法	自由端	自由端	自由端	自由端	自由端	自由端	自由端	自由端+固定端	固定端	自由端
	吸水率	0.8	1.0	0.7	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	0.7	0.2
	位相差値	140	139	140	140	139	141	140	140	32	140
	NZ係数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.5	1.0
nx,ny,nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>ny=nz	nx>nz>ny	nx>ny=nz	nx>ny=nz
透過率	93	92	92	92	92	92	92	92	92	91	
厚み	61	46	40	54	43	49	60	128	62	50	
実装評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

表 1、表 2 に示す結果から、前記一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を特定量と、前記一般式 (2) で表されるジヒドロキシ化合物、脂環式ジヒドロキシ化合物及びオキシアルキレングリコールからなる群より選択された 1 種以上の化合物に由来する構造単位を特定量含むポリカーボネート樹脂であって、ガラス転移温度が 110 以上 150 以下であるポリカーボネート樹脂及びそれからなる透明フィルムは、靱性に優れ、光弾性係数が低く、かつ配向性に優れ、複屈折が大きいポリカーボネート樹脂及びそれからなる透明フィルムであることが明らかである。

表 2 に示す結果から、前記ポリカーボネート樹脂からなるフィルムを 1 軸延伸して得られた位相差フィルムは、厚み・透明性・位相差の制御に優れ、精密性・薄型・均質性を求められる機器に好適な偏光板に適合する位相差フィルムであることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 村上 奈穂

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

(72)発明者 飯田 敏行

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 2H149 AA02 AB11 AB23 CA04 CA09 DA02 DA12 DA24 DA33 DA34
DB28 EA02 FA13Y FD03 FD04 FD05 FD07 FD08 FD19 FD20
FD25 FD30 FD47
2H191 FA22 FA30 FA94 FC08 GA22 LA11 PA04 PA24 PA25 PA54
PA79
4F071 AA50 AF10Y AF29Y AF30 AF31Y AF35Y AH12 BA01 BB06 BB08
BC01 BC12
4J029 AA09 AB01 AC02 AD01 AD07 AD09 AE04 BC09 BD03 BD04
BD07 BD08 BF09 BF25 BF30 HA01 HC05A JA121 JE182 JF291
KD01 KD07 KE05 KE06 KE08 KE15

【要約の続き】

【選択図】なし