



등록특허 10-2475488



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월07일
(11) 등록번호 10-2475488
(24) 등록일자 2022년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08G 64/06* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08G 64/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7037278
- (22) 출원일자(국제) 2018년04월16일
심사청구일자 2021년02월23일
- (85) 번역문제출일자 2019년12월17일
- (65) 공개번호 10-2020-0010349
- (43) 공개일자 2020년01월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/015639
- (87) 국제공개번호 WO 2018/216396
국제공개일자 2018년11월29일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-103600 2017년05월25일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
JP2014051538 A
JP4247376 B2
KR1020130062267 A
WO2010086385 A1

(73) 특허권자
미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 2쵸메 5반 2고
(72) 발명자
시바사키 유지
일본 이와테케 모리오카시 우에다 4쵸메 3방 5고
고쿠리즈다이가쿠호진 이와테다이가쿠 고가쿠부
나이
마루야마 히로요시
일본 가나가와케 히라츠카시 히가시야와타 5쵸메
6방 2고 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레
이션 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

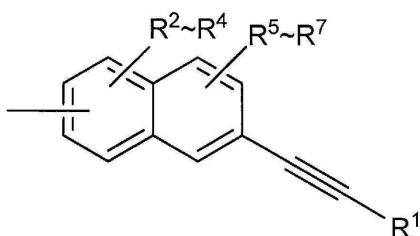
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트 수지 조성물, 성형품, 폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체

(57) 요약

난연성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물, 그리고, 성형품, 폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체의 제공.

식 (A)로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 인 폴리카보네이트 수지와, 안정제를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물 ; 식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9의 치사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9의 치사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다.



(52) CPC특허분류

C08K 5/005 (2013.01)

(72) 발명자

나카오 기미타카

일본 가나가와肯 히라즈카시 히가시야와타 5쵸메
6번 2고 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레이
션 나이

나이 유우스케

일본 이바라키켄 가미스시 도와다 35 미츠비시 가
스 가가쿠 가부시키가이샤 가시마고죠 나이

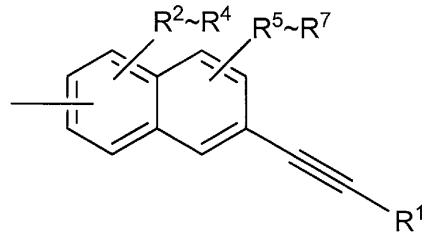
명세서

청구범위

청구항 1

식 (A)로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 인 폴리카보네이트 수지와, 안정제를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물;

식 (A)



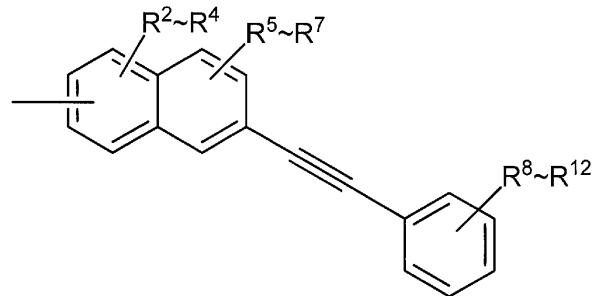
식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기에서 선택된다; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식 (A) 가 하기 식 (B)로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지 조성물;

식 (B)



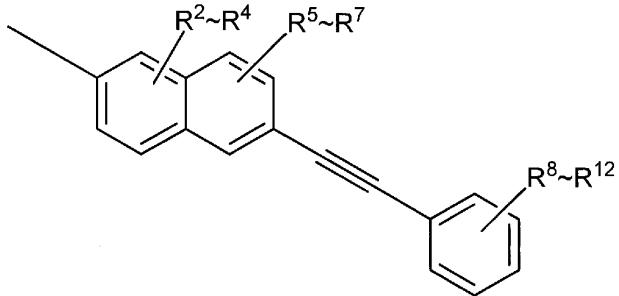
식 (B) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

식 (A) 가 하기 식 (C)로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지 조성물;

식 (C)



식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안정제가, 열 안정제 및 산화 방지제에서 선택되는 적어도 1 종인, 폴리카보네이트 수지 조성물.

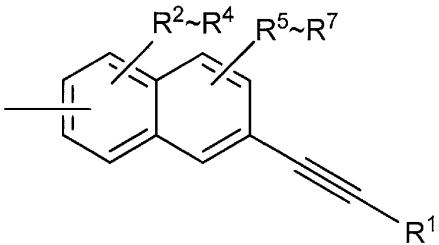
청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

청구항 6

식 (A)로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 의 폴리카보네이트 수지 ;

식 (A)



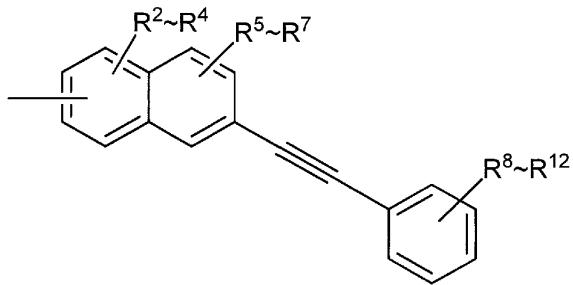
식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

식 (A) 가 하기 식 (B)로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지 ;

식 (B)



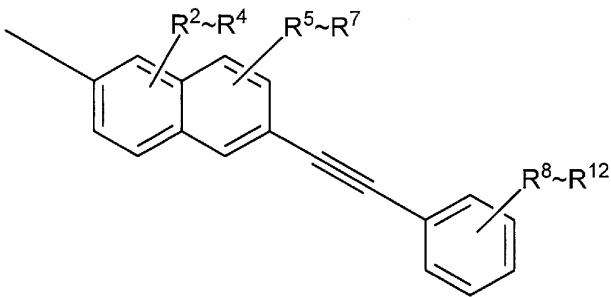
식 (B) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

식 (A) 가 하기 식 (C) 로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지 ;

식 (C)

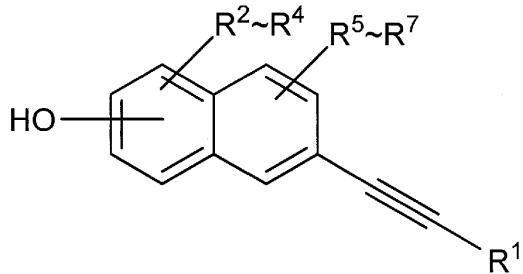


식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 9

하기 식 (1)로 나타내는, 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제 (封止劑) ;

식 (1)



식 (1) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알

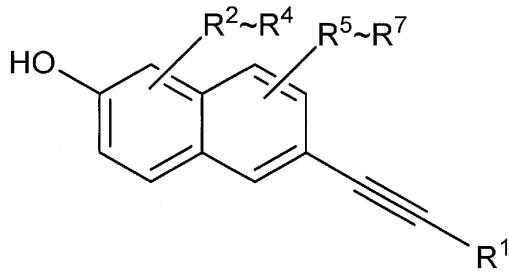
록시기에서 선택된다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

식 (1) 이, 하기 식 (2)로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제;

식 (2)



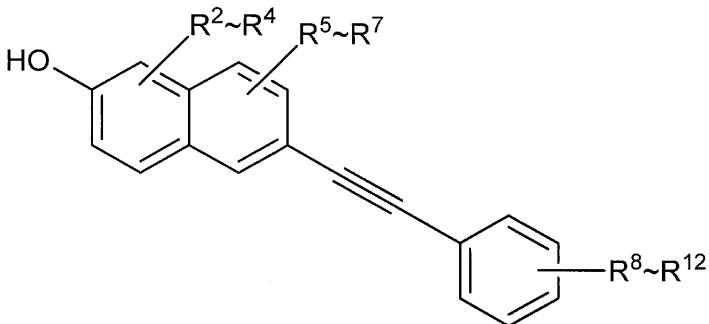
식 (2) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9의 친화수의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9의 친화수 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기에서 선택된다; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

식 (1) 이, 하기 식 (3)으로 나타내어지는, 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제;

식 (3)



식 (3) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기에서 선택된다.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물, 성형품, 폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제(封止劑)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

방향족 폴리카보네이트 수지로 대표되는 폴리카보네이트 수지는, 내열성, 기계 물성, 전기적 특성이 우수한 수지이며, 예를 들어 자동차 재료, 전기 전자 기기 재료, 가정용 각종 전기 기기 재료, 주택 재료, 그 밖의 공업

분야에 있어서의 부품 제조용 재료 등에 폭넓게 이용되고 있다. 특히, 난연화 된 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물은, 컴퓨터, 노트북형 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 프린터, 복사기 등의 OA·정보 기기 등의 부재로서 적합하게 사용되고 있다.

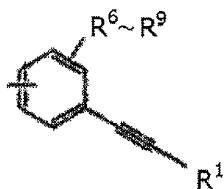
[0003] 방향족 폴리카보네이트 수지에 난연성을 부여하는 수단으로는, 종래, 할로겐계 난연제나 인계 난연제를 방향족 폴리카보네이트 수지에 배합하는 것이 이루어져 왔다.

[0004] 그러나, 염소나 브롬을 함유하는 할로겐계 난연제를 배합한 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물은, 열 안정성의 저하를 초래하거나, 성형 가공 시에 있어서의 성형기의 스크루나 성형 금형의 부식을 초래하거나 하는 경우가 있었다. 또, 인계 난연제를 배합한 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물은, 방향족 폴리카보네이트 수지의 특징인 높은 투명성을 저해하거나, 내충격성, 내열성의 저하를 초래하거나 하기 때문에, 그 용도가 제한되는 경우가 있었다. 게다가, 이들 할로겐계 난연제 및 인계 난연제는, 제품의 폐기, 회수 시에 환경 오염을 야기할 가능성이 있기 때문에, 최근에는 이들 난연제를 사용하는 일 없이 난연화하는 것이 요망되고 있다.

[0005] 이러한 상황 아래, 특허문현 1 에는, (a) 식 (A) 로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 1×10^4 ~ 5×10^4 인 방향족 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, (b) 유기 술폰산 금속염 0.005 질량부 ~ 0.1 질량부를 함유하는, 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0006] 식 (A)

[화학식 1]



[0008]

[0009] (식 (A) 중, R^1 은 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 하이드록시알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 하이드록시알케닐기, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 할로알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 또는 분기 구조의 할로알케닐기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다. $R^6 \sim R^9$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 육시알킬기 (알콕시기) 에서 선택된다.)

선행기술문현

특허문현

[0010]

(특허문현 0001) 일본 공개특허공보 2014-051538호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 최근, 난연성에 대한 요구는 더욱 더 높아지고 있고, 상기 특허문현 1 에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물에서는, 난연성이 불충분한 것을 알 수 있었다. 또, 난연성이 높아도, 내열성이 떨어지면, 용도가 한정된다.

[0012] 본 발명은, 이러한 과제를 해결하는 것을 목적으로 한 것으로서, 난연성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물, 그리고, 성형품, 폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

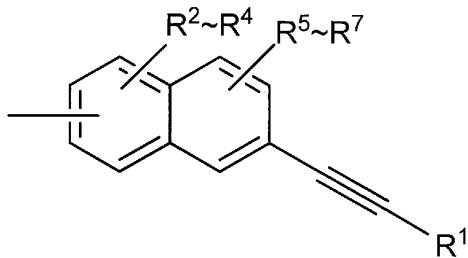
과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제의 아래, 발명자가 검토를 실시한 결과, 폴리카보네이트 수지의 말단을 특정한 구조로 함으로써, 상기 과제를 해결 가능한 것을 알아냈다. 구체적으로는, 하기 수단 <1>, <6> 및 <9>에 의해, 바람직하게는 <2> ~ <5>, <7>, <8>, <10> 및 <11>에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0014] <1> 식 (A)로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 인 폴리카보네이트 수지와, 안정제를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물;

[0015] 식 (A)

[화학식 2]



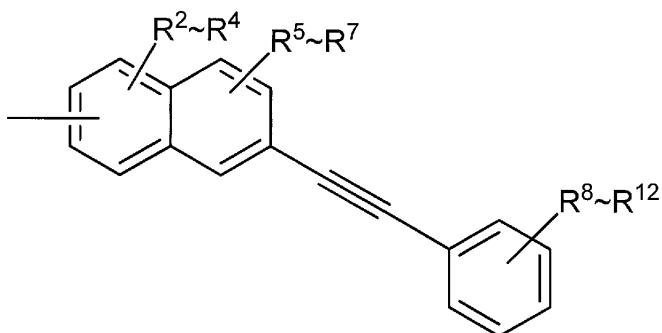
[0017]

[0018] 식 (A) 중, R¹은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9의 치사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9의 치사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기에서 선택된다; R² ~ R⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다.

[0019] <2> 식 (A) 가 하기 식 (B)로 나타내어지는, <1>에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물;

[0020] 식 (B)

[화학식 3]



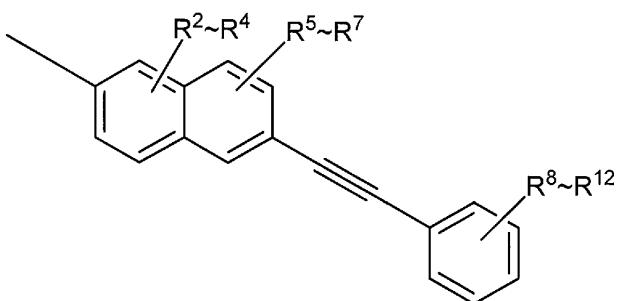
[0022]

[0023] 식 (B) 중, R² ~ R⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다; R⁸ ~ R¹²은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9의 알콕시기에서 선택된다.

[0024] <3> 식 (A) 가 하기 식 (C)로 나타내어지는, <1>에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물;

[0025] 식 (C)

[화학식 4]



[0027]

[0028] 식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

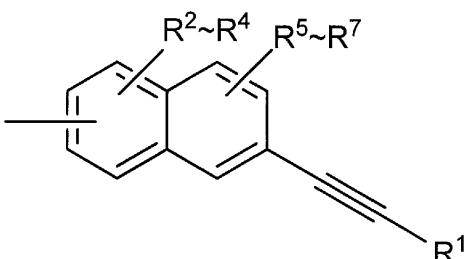
[0029] <4> 상기 안정제가, 열 안정제 및 산화 방지제에서 선택되는 적어도 1 종인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0030] <5> <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

[0031] <6> 식 (A)로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 의 폴리카보네이트 수지 ;

[0032] 식 (A)

[화학식 5]



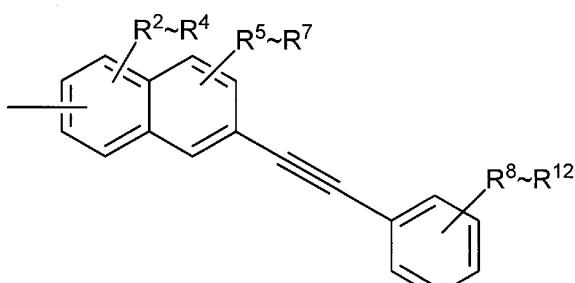
[0034]

[0035] 식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0036] <7> 식 (A) 가 하기 식 (B)로 나타내어지는, <6>에 기재된 폴리카보네이트 수지 ;

[0037] 식 (B)

[화학식 6]



[0039]

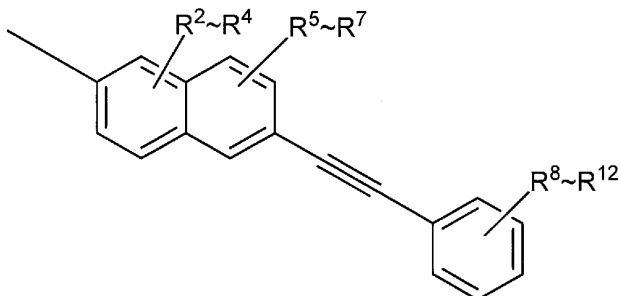
[0040] 식 (B) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의

알콕시기에서 선택된다.

[0041] <8> 식 (A) 가 하기 식 (C) 로 나타내어지는, <6> 에 기재된 폴리카보네이트 수지 ;

[0042] 식 (C)

[화학식 7]



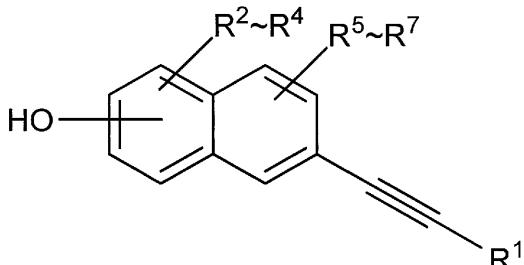
[0044]

[0045] 식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0046] <9> 하기 식 (1) 로 나타내는, 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체 ;

[0047] 식 (1)

[화학식 8]



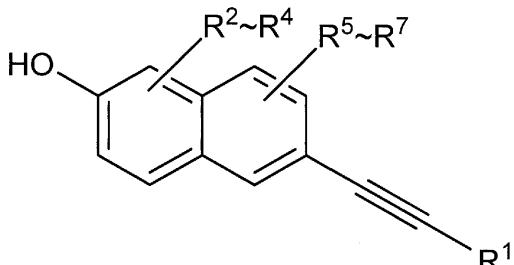
[0049]

[0050] 식 (1) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0051] <10> 식 (1) 이, 하기 식 (2) 로 나타내어지는, <9> 에 기재된 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체 ;

[0052] 식 (2)

[화학식 9]



[0054]

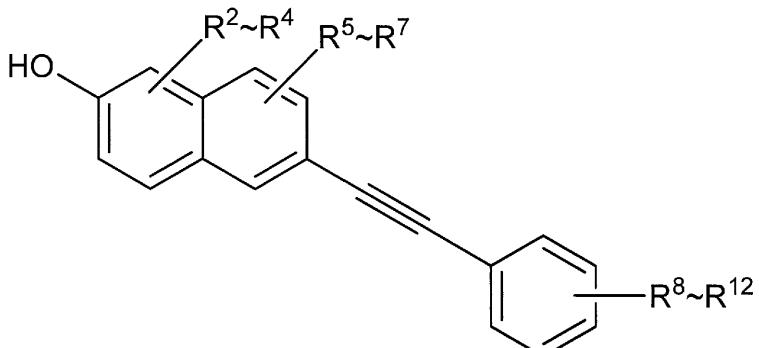
[0055] 식 (2) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기

알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에 서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알 콜시기에서 선택된다.

[0056] <11> 식 (1) 이, 하기 식 (3) 으로 나타내어지는, <9> 에 기재된 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제 ;

[0057] 식 (3)

[0058] [화학식 10]



[0059]

[0060] 식 (3) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콜시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콜시기에서 선택된다.

발명의 효과

[0061] 본 발명에 의해, 난연성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물, 그리고, 성형품, 폴리카보네이트 수지 및 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지제를 제공 가능하게 되었다.

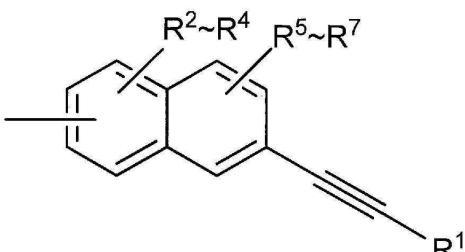
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」 란, 그 전 후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0063] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 식 (A) 로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 1×10^4 ~ 5×10^4 인 폴리카보네이트 수지와, 안정제를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 난연성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물이 얻어진다.

[0064] 식 (A)

[0065] [화학식 11]



[0066]

[0067] 식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에 서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알

록시기에서 선택된다.

[0068] 여기서, 식 (A) 중, $R^2 \sim R^4$ 및 $R^5 \sim R^7$ 은, 각각의 기가 나프탈렌 고리의 고리형 구조를 형성하는 탄소 원자의 임의의 위치에 각각 1 개씩 결합하고 있는 것을 의미한다. 즉, 나프탈렌 고리의 고리형 구조를 형성하는 탄소 원자는 10 개 있지만, 그 중 1 개는, -탄소 탄소 삼중 결합- R^1 로 이루어지는 기와 결합하고 있고, 다른 1 개는 폴리카보네이트 수지의 주사슬과 결합하고 있고, 나머지 중, 수소 원자를 치환기로서 갖는 5 개의 탄소 원자가 $R^2 \sim R^7$ 로 나타내는 기를 갖는다. 이하의 식에 대해서도 동일하게 생각한다.

[0069] 식 (A) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에 선택되고, 상기 알킬기, 알케닐기 및 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 되지만, 치환기는 갖지 않는 편이 바람직하다. 상기 알킬기, 알케닐기 및 아릴기가 가져도 되는 치환기는, 할로겐 원자, 하이드록실기, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다. 상기 알킬기 및 알케닐기의 치환기로는, 할로겐 원자 및 하이드록실기가 바람직하고, 상기 아릴기의 치환기로는, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0070] R^1 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 및 페닐기가 더욱 바람직하고, 수소 원자 및 무치환의 페닐기가 한총 바람직하다.

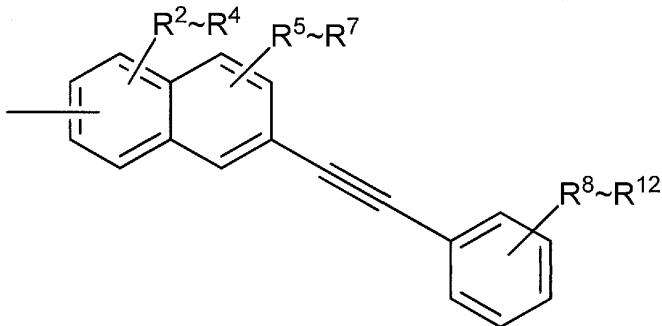
[0071] 식 (A) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다.

[0072] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 있어서는, 말단 삼중 결합기가 연소 시의 열에 의해 고리화 반응을 촉진하기 위해서, 성형품이 우수한 난연성 및 내열성을 부여할 수 있다. 폴리카보네이트 수지의 구조 중에서 삼중 결합기를 포함하는 부위로는, 말단기 외에도, 폴리카보네이트 수지의 분자 사슬 중에 공중합하는 구조를 생각할 수 있지만, 분자 사슬 중에 삼중 결합기를 갖는 경우에는 유리 전이 온도 (T_g) 가 내려가, 성형품의 내열성의 저하를 초래하는 경우가 있다. 또, 본 발명과 같이 말단기에 탄소 탄소 삼중 결합을 가짐으로써, 연소 시의 열에 의해 말단기끼리로 고리화 할 수 있기 때문에, 연소 과정에 있어서의 탄화층의 형성을 촉진하고, 분자 사슬 중에 삼중 결합기를 포함하는 구조보다 효과적으로 난연 성능을 발휘하는 것을 기대할 수 있다.

[0073] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지는, 바람직하게는, 식 (A) 가 하기 식 (B) 로 나타내어진다.

[0074] 식 (B)

[화학식 12]



[0076]

[0077] 식 (B) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0078] 식 (B) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 식 (A) 에 있어서의 $R^2 \sim R^7$ 과 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0079] 식 (B) 중, $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기), 및, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기 (예를 들어, 메톡시기, 에톡시기) 가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의

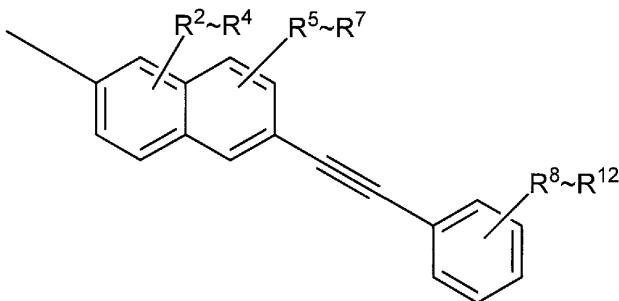
알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다.

[0080] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지는, 식 (A)로 나타내는 밀단 구조가, 바람직하게는 폐닐에티닐나프틸기 및 에티닐나프틸기를 갖는 폴리카보네이트 수지이며, 한층 바람직하게는, 밀단에 폐닐에티닐나프틸기를 갖는 폴리카보네이트 수지이다. 폐닐에티닐나프틸기 및 에티닐나프틸기에 포함되는 나프틸기는, 에티닐기와 6 위치에서, 폴리카보네이트 수지 (바람직하게는, 폴리카보네이트 수지의 카보네이트기) 와 2 위치에서 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0081] 보다 구체적으로는, 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지는, 식 (A) 가 식 (C)로 나타내어지는 것이 바람직하다.

[0082] 식 (C)

[화학식 13]



[0084]

[0085] 식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

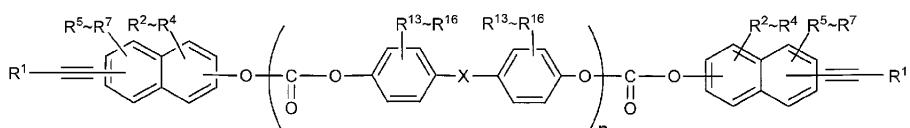
[0086] 식 (C) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 식 (A)에 있어서의 $R^2 \sim R^7$ 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0087] 식 (C) 중, $R^8 \sim R^{12}$ 는, 식 (B)에 있어서의 $R^8 \sim R^{12}$ 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0088] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지는, 보다 바람직하게는, 하기 식 (I)로 나타내는 폴리카보네이트 수지이다.

[0089] 식 (I)

[화학식 14]



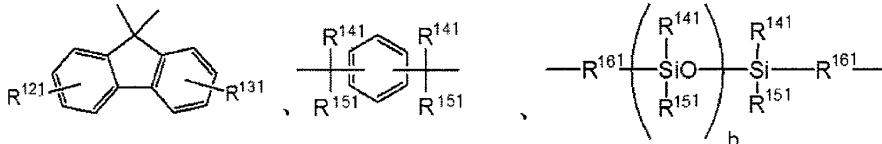
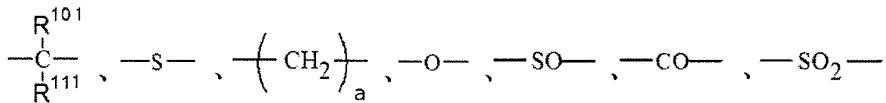
[0091]

[0092] 식 (I) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기, 및, 탄소수 7 ~ 17 의 아르알킬기에서 선택된다 ; n은 15 ~ 200의 정수이다. X는, 하기 식 군 (I-1)에서 선택된다.

[0093] 식 군 (I-1)

[0094]

[화학식 15]



[0095]

[0096]

식 군 (I-1) 중, R^{101} 및 R^{111} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기, 및, 탄소수 7 ~ 17 의 아르알킬기에서 선택된다 ; R^{101} 및 R^{111} 은 서로 결합하여, 방향 고리, 지환 또는 복소 고리를 형성하고 있어도 된다 ; $R^{121} \sim R^{151}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; R^{161} 은, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬렌기에서 선택된다 ; a 는 0 ~ 20 의 정수를 나타내고, b 는 1 ~ 500 의 정수를 나타낸다.

[0097]

식 (I) 에 있어서의 반복 단위는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0098]

식 (I) 중, R^1 은 식 (A) 에 있어서의 R^1 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다. 식 (I) 중의 2 개의 말단의 R^1 은 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 합성의 용이성의 관점에서는, 동일한 것이 바람직하다. 또, 2 개의 말단의 R^1 의 일방을 페닐기, 타방을 수소 원자로 하는 양태도 바람직하다.

[0099]

식 (I) 중, $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 또는, 탄소수 7 ~ 17 의 아르알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자가 더욱 바람직하다. $R^{13} \sim R^{16}$ 중, 알킬기, 알콕시기 및 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 기가 가져도 되는 치환기는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기, 또는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 더욱 바람직하다. $R^{13} \sim R^{16}$ 은 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0100]

식 (I) 에는, 1 개의 반복 단위에 2 개의 R^{13} 이 존재하지만, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. $R^{14} \sim R^{16}$ 등의 부호에 대해서도 동일하다.

[0101]

식 (I) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 식 (A) 에 있어서의 $R^2 \sim R^7$ 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0102]

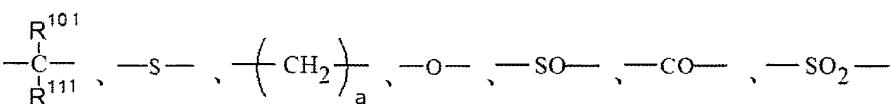
식 (I) 중, n 은, 20 ~ 150 의 정수가 바람직하다.

[0103]

식 군 (I-1) 중, X 는,

[0104]

[화학식 16]

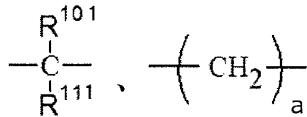


[0105]

이) 바람직하고,

[0107]

[화학식 17]



[0109]

이 보다 바람직하다.

[0110]

식 군 (I-1) 중, R^{101} 및 R^{111} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 또는, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기가 바람직하고, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 또는, 메틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 합층 바람직하다. R^{101} 및 R^{111} 이 알킬기 및 아릴기인 경우, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 치환기는 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기, 또는, 탄소수 7 ~ 17 의 아르알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 또는, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기가 더욱 바람직하다. R^{101} 및 R^{111} 은 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0111]

식 군 (I-1) 중, R^{121} 및 R^{131} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 또는, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기가 바람직하고, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기가 보다 바람직하다. R^{121} 및 R^{131} 이, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기인 경우, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 기가 가져도 되는 치환기는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는, 요오드 원자가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 더욱 바람직하다. R^{121} 및 R^{131} 은 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0112]

식 군 (I-1) 중, R^{141} 및 R^{151} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 또는, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기인 것이 더욱 바람직하다. R^{141} 및 R^{151} 이, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기인 경우, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 기가 가져도 되는 치환기는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는, 요오드 원자이며, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 더욱 바람직하다. R^{141} 및 R^{151} 은 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0113]

식 군 (I-1) 중, R^{161} 은, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 에틸렌기 또는 프로필렌기인 것이 보다 바람직하다. R^{161} 이, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기인 경우, 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 기가 가져도 되는 치환기는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는, 요오드 원자가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 더욱 바람직하다.

[0114]

식 군 (I-1) 중, a 는, 0 ~ 1 의 정수가 바람직하다.

[0115]

식 군 (I-1) 중, b 는 1 ~ 200 의 정수가 바람직하고, 10 ~ 200 의 정수가 보다 바람직하다.

[0116]

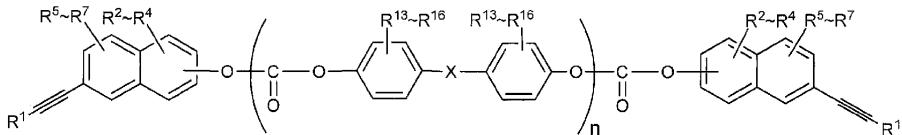
식 (I) 로 나타내는 폴리카보네이트 수지는, 식 (II) 로 나타내는 폴리카보네이트 수지인 것이 바람직하다.

[0117]

식 (II)

[0118]

[화학식 18]



[0120] 식 (II) 중, R^1 은, 식 (I) 에 있어서의 R^1 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다. 특히, R^1 은, 수소 원자, 또는, 무치환의 페닐기가 바람직하다.

[0121] 식 (II) 에 있어서의 $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 식 (I) 에 있어서의 $R^2 \sim R^7$ 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0122] 식 (II) 에 있어서의 $R^{13} \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로, 식 (I) 에 있어서의 $R^{13} \sim R^{16}$ 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0123] 식 (II) 에 있어서의 n 은, 식 (I) 에 있어서의 n 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0124] 식 (II) 에 있어서의 X 는, 식 (I) 에 있어서의 X 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일한 의미이다.

[0125] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량은 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 이고, 바람직하게는 $1.2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 이며, 보다 바람직하게는 $1.8 \times 10^4 \sim 2.7 \times 10^4$ 이다. 이와 같은 범위로 함으로써, 성형 시의 양호한 유동성과 기계적 강도의 밸런스를 보다 효과적으로 유지하는 것이 가능해진다.

[0126] 점도 평균 분자량 (M_v) 은, 0.2 g/dL 농도의 폴리카보네이트 수지의 디클로로메탄 용액을, 우베로데 모관 점도계에 의해 20°C 의 온도에서 측정하고, 허긴스 정수 (定數) 0.45 로 극한 점도 [n] (dL/g) 를 구하고, 다음 식에 의해 산출한다.

수학식 1

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} \times M_v^{0.83}$$

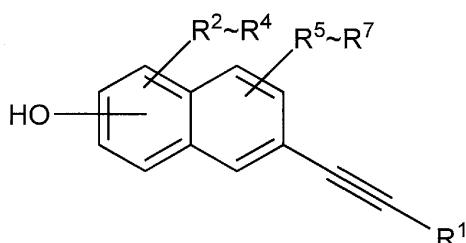
[0128] 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지는, 공지된 방법에 기초하여 합성할 수 있으며, 예를 들어, 계면 중합법, 피리딘법, 에스테르 교환법, 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법을 비롯한 각종 합성 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 디하이드록시 화합물 (통상적으로는, 방향족 디하이드록시 화합물) 또는 이것과 소량의 폴리하이드록시 화합물과, 일반적으로 포스젠으로서 알려져 있는 염화카르보닐, 또는, 디메틸카보네이트나 디페닐카보네이트로 대표되는 탄산디에스테르, 일산화탄소나 이산화탄소와 같은 카르보닐계 화합물을, 반응시킴으로써 얻어지는, 직사슬형, 또는, 분기하고 있어도 되는, 방향족 폴리카보네이트의 중합체 또는 공중합체이다.

본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지의 말단 구조는, 특정한 말단 봉지체를 사용하여 형성할 수 있다.

[0129] 구체적으로는, 하기 식 (1) 로 나타내는, 폴리카보네이트 수지의 말단 봉지체가 예시된다.

[0130] 식 (1)

[화학식 19]



[0132]

[0133] 식 (1) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 직사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 직사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에 서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

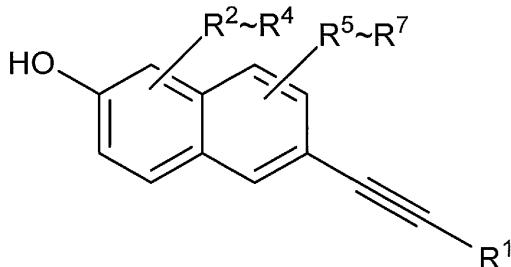
[0134] 식 (1) 은, 하기 식 (2) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0135]

식 (2)

[0136]

[화학식 20]



[0137]

[0138]

식 (2) 중, R^1 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 칙사슬의 알킬기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알킬기, 탄소수 2 ~ 9 의 칙사슬 알케닐기, 탄소수 3 ~ 9 의 분기 알케닐기, 및, 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기에서 선택된다 ; $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0139]

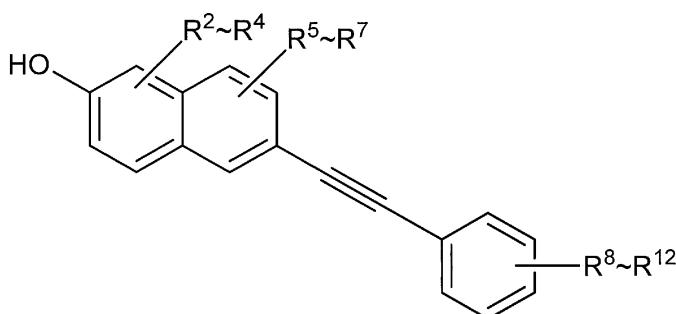
식 (1) 은, 하기 식 (3) 으로 나타내어지는 것이 보다 바람직하다.

[0140]

식 (3)

[0141]

[화학식 21]



[0142]

[0143]

식 (3) 중, $R^2 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다 ; $R^8 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 9 의 알킬기, 및, 탄소수 1 ~ 9 의 알콕시기에서 선택된다.

[0144]

식 (1) ~ (3) 에 있어서의, $R^1 \sim R^{12}$ 는, 각각 독립적으로, 식 (A) ~ (C) 에 있어서의 $R^1 \sim R^{12}$ 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0145]

식 (1) ~ (3) 의 구체예로는, 후술하는 실시예에 있어서 나타내는 화합물 외에, 6-(3,5-디메톡시페닐)에티닐-2-나프톨 등이 예시된다.

[0146]

본 발명의 폴리카보네이트 수지의 원료의 방향족 디하이드록시 화합물로서, 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [=비스페놀 A], 비스(4-하이드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디에틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디페닐페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 2,4'-디하이드록시-디페닐메탄, 비스-(4-하이드록시페닐)메탄, 비스-(4-하이드록시-3-나트로페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 [=비스페놀 Z], 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 2,4'-디하이드록시디페닐술폰, 비스(4-하이드록시페닐)슬파이드, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-2,5-디에톡시디페닐에테르, 1-페닐-1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산, 1-페닐-1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)에탄, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)풀루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-

3-메틸페닐)플루오렌, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판 등을 들 수 있지만, 바람직하게는, 비스(4-하이드록시페닐)알кан류이고, 특히 바람직하게는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [비스페놀 A] 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 [비스페놀 Z]이다. 이들 방향족 디하이드록시 화합물은, 단독으로, 또는, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또, 디하이드록시 화합물의 일부로서, 상기의 방향족 디하이드록시 화합물에 술폰산테트라알킬포스포늄이 1 개 이상 결합한 화합물, 또는, 실록산 구조를 갖는 양말단 폐놀성 OH 기 함유의 폴리머 혹은 올리고머 등을 병용해도 된다.

[0147] 분기한 폴리카보네이트 수지를 얻으려면, 플로로글루신, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헵텐-2, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헵탄, 2,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헵텐-3, 1,3,5-트리스(4-하이드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 등으로 나타내는 폴리하이드록시 화합물, 혹은, 3,3-비스(4-하이드록시아릴)옥시인돌 (=이사틴비스페놀), 5-클로르이사틴비스페놀, 5,7-디클로르이사틴비스페놀, 5-브롬이사틴비스페놀 등을 상기 서술한 방향족 디하이드록시 화합물의 일부로서 사용하면 되고, 사용량은, 방향족 디하이드록시 화합물의 바람직하게는 0.01 ~ 10 몰%, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3 몰%이다.

[0148] 계면 중합법에 의한 반응에 있어서는, 반응에 불활성인 유기 용매, 알칼리 수용액의 존재하에서, 통상적으로 pH를 10 이상으로 유지하고, 방향족 디하이드록시 화합물 및 말단 봉지체, 필요에 따라 방향족 디하이드록시 화합물의 산화 방지를 위한 산화 방지제를 사용하여, 포스겐과 반응시킨 후, 제 3 급 아민 혹은 제 4 급 암모늄염 등의 중합 촉매를 첨가하고, 계면 중합을 실시함으로써 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다. 말단 봉지제의 첨가 시기는, 포스겐화 시부터 중합 반응 개시 시까지의 사이이면, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 반응 온도는 0 ~ 35 °C이며, 반응 시간은 수 분 ~ 수 시간이다.

[0149] 여기서, 반응에 불활성인 유기 용매로서, 디클로르메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름, 모노클로르벤젠, 디클로르벤젠 등의 염소화 탄화수소류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 말단 봉지제로서, 먼저 예시한 삼중 결합을 포함하는 화합물 외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 1 가의 폐놀성 수산기를 갖는 화합물을 병용할 수 있고, 구체적으로는, m-메틸페놀, p-메틸페놀, m-프로필페놀, p-프로필페놀, p-tert-부틸페놀, p-장사를 알킬 치환 폐놀 등을 들 수 있다. 중합 촉매로서, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리프로필아민, 트리헥실아민, 피리딘 등의 제 3 급 아민류 ; 트리메틸벤질암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0150] 에스테르 교환법에 의한 반응은, 탄산디에스테르와 방향족 디하이드록시 화합물의 에스테르 교환 반응이다. 통상적으로, 탄산디에스테르와 방향족 디하이드록시 화합물의 혼합 비율을 조정하거나, 반응 시의 감압도를 조정하거나 함으로써, 원하는 폴리카보네이트 수지의 분자량과 말단 하이드록실기량이 결정된다. 말단 하이드록실기량은, 폴리카보네이트 수지의 열 안정성, 가수 분해 안정성, 색조 등에 큰 영향을 미치고, 실용적인 물성을 갖게 하기 위해서는, 바람직하게는 1000 질량 ppm 이하이며, 보다 바람직하게는 700 질량 ppm 이하이다. 하한값으로는, 100 질량 ppm 이상이 바람직하다. 에스테르 교환 반응에 있어서, 방향족 디하이드록시 화합물 1 몰에 대하여 탄산디에스테르를 등몰량 이상 사용하는 것이 일반적이고, 바람직하게는 1.01 ~ 1.30 몰의 양으로 사용된다.

[0151] 탄산디에스테르로서, 예를 들어, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-tert-부틸카보네이트 등의 탄산디알킬 화합물, 디페닐카보네이트 혹은 디-p-톨릴카보네이트, 페닐-p-톨릴카보네이트, 디-p-클로로페닐카보네이트 등의 치환 디페닐카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디페닐카보네이트, 치환 디페닐카보네이트가 바람직하고, 특히 디페닐카보네이트가 바람직하다.

[0152] 이를 탄산디에스테르 화합물은, 단독으로, 또는, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0153] 에스테르 교환법에 의해 폴리카보네이트 수지를 합성할 때에는, 통상적으로, 에스테르 교환 촉매가 사용된다. 에스테르 교환 촉매로는, 특별히 제한은 없지만, 주로 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물이 사용되며, 보조적으로 염기성 봉소 화합물, 염기성 인 화합물, 염기성 암모늄 화합물, 혹은, 아민계 화합물 등의 염기성 화합물을 병용하는 것도 가능하다. 이와 같은 원료를 사용한 에스테르 교환 반응에서는, 100 ~ 320 °C의 온도에서 반응을 실시하고, 최종적으로는 2.7×10^2 Pa (2 mmHg) 이하의 감압하, 방향족 하이드록시 화합물 등의 부생성물을 제거하면서 용융 중축합 반응을 실시하는 방법을 들 수 있다. 용융 중축합은, 배치식, 또는, 연속적으로 실시할 수 있지만, 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지에 있어서는, 안정성 등의 관점에서, 연속식으로 실시하는 것이 바람직하다. 에스테르 교환법에 있어서, 폴리카보네이트 수지 중의 촉매의 실활제로서, 촉매를 중화하는 화합물, 예를 들어 황 함유 산성 화합물, 또는, 그로부터 형성되는 유도체를

사용하는 것이 바람직하고, 그 양은, 촉매의 알칼리 금속에 대하여, 바람직하게는 0.5 ~ 10 당량, 보다 바람직하게는 1 ~ 5 당량의 범위이고, 폴리카보네이트 수지에 대하여 통상적으로 1 ~ 100 질량 ppm, 바람직하게는 1 ~ 20 질량 ppm 의 범위로 첨가한다.

[0154] 상기 방법으로 얻어진 폴리카보네이트 수지는, 폴리카보네이트 수지 조성물로서 조제된다. 폴리카보네이트 수지 조성물의 플레이크는, 예를 들어, 계면 중합법으로 얻어진 폴리카보네이트 수지를 포함한 메틸렌클로라이드 용액을 45 °C 로 유지한 온수에 적하하고, 용매를 증발 제거함으로써 얻을 수 있고, 또, 계면 중합법으로 얻어진 폴리카보네이트 수지를 포함한 메틸렌 클로라이드 용액을 메탄올 중에 투입하고, 석출한 폴리머를 여과, 건조시켜 얻을 수 있고, 또, 계면 중합법으로 얻어진 폴리카보네이트 수지를 포함한 메틸렌클로라이드 용액을 니더로 교반 아래, 40 °C 로 유지하면서 교반 분쇄 후, 95 °C 이상의 열수로 탈용제하여 얻을 수 있다.

[0155] 필요에 따라, 폴리카보네이트 수지를 주지의 방법에 기초하여 단리한 후, 예를 들어, 주지의 스트랜드 방식의 콜드 컷법 (한 번 용융시킨 폴리카보네이트 수지 조성물을 스트랜드상으로 성형, 냉각 후, 소정의 형상으로 절단하여 펠릿화하는 방법), 공기 중 핫 컷 방식의 핫 컷법 (한 번 용융시킨 폴리카보네이트 수지 조성물을, 공기 중에서 물에 접촉하기 전에 펠릿상으로 절단하는 방법), 수중 핫 컷 방식의 핫 컷법 (한 번 용융시킨 폴리카보네이트 수지 조성물을, 수중에서 절단하고, 동시에 냉각시켜 펠릿화하는 방법)에 의해, 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿을 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 폴리카보네이트 수지 조성물 펠릿은, 필요에 따라, 열풍건조로, 진공 건조로, 탈습 건조로를 사용한 건조와 같은 방법에 기초하여 건조시키는 것이 바람직하다.

[0156] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기 식 (A) 로 나타내는 말단 구조를 갖고, 점도 평균 분자량이 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 인 본 발명의 폴리카보네이트 수지를 40 ~ 99.99 질량% 의 비율로 포함하는 것이 바람직하고, 60 ~ 99.99 질량% 의 비율로 포함하는 것이 보다 바람직하고, 70 ~ 99.9 질량% 의 비율로 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0157] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 본 발명의 폴리카보네이트 수지를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0158] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 원하는 여러 물성을 현저하게 저해하지 않는 한, 필요에 따라, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 이외의 수지가 포함되어 있어도 된다. 이와 같은 다른 수지로는, 예를 들어, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 이외의 폴리카보네이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 (PET 수지), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트 수지 (PTT 수지), 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 (PBT 수지) 등의 열가소성 폴리에스테르 수지 ; 폴리스티렌 수지 (PS 수지), 고충격 폴리스티렌 수지 (HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 (AS 수지), 메틸메타크릴레이트-스티렌 공중합체 (MS 수지) 등의 스티렌계 수지 ; 메틸메타크릴레이트-아크릴고무-스티렌 공중합체 (MAS) 등의 코어/쉘형의 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머 등의 엘라스토머 ; 고리형 시클로올레핀 수지 (COP 수지), 고리형 시클로올레핀 (COP) 공중합체 수지 등의 폴리올레핀 수지 ; 폴리아미드 수지 (PA 수지) ; 폴리아이미드 수지 (PI 수지) ; 폴리에테르아이미드 수지 (PEI 수지) ; 폴리우레탄 수지 (PU 수지) ; 폴리페닐렌에테르 수지 (PPE 수지) ; 폴리페닐렌술파이드 수지 (PPS 수지) ; 폴리술폰 수지 (PSU 수지) ; 폴리메타크릴레이트 수지 (PMMA 수지) ; 폴리카프로락톤 등을 들 수 있다.

[0159] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물 중에 있어서의, 폴리카보네이트 수지 이외의 수지 성분의 배합 비율은, 전체 수지 성분의 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 폴리카보네이트 수지 이외의 수지 성분을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 실질적으로 포함하지 않는다는 것은, 예를 들어, 적극적으로 수지 성분으로서 배합하지 않는 것을 말한다. 일례를 들면, 전체 수지 성분의 1 질량% 이하이다. 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 폴리카보네이트 수지 이외의 수지 성분을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0160] <안정제>

[0161] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 안정제를 포함한다. 안정제로는, 열 안정제 및 산화 방지제가 예시된다. 안정제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.02 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 2 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.4 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1.0 질량부 이하이다. 안정제는, 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0162]

<< 열 안정제 >>

[0163]

열 안정제로서, 페놀계나 인계, 황계의 열 안정제를 들 수 있다. 구체적으로는, 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 폴리인산 등의 인의 옥소산 ; 산성 피롤린산나트륨, 산성 피롤린산칼륨, 산성 피롤린산칼슘 등의 산성 피롤린산 금속염 ; 인산칼륨, 인산나트륨, 인산세슘, 인산아연 등, 제 1 족 또는 제 10 족 금속의 인산염 ; 유기 포스페이트 화합물, 유기 포스파이트 화합물, 유기 포스포나이트 화합물 등을 들 수 있다. 또, 분자 중의 적어도 1 개의 에스테르가 페놀 및/또는 탄소수 1 ~ 25 의 알킬기를 적어도 1 개 갖는 페놀로 에스테르화된 아인산에스테르 화합물 (a), 아인산 (b) 및 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디-포스포나이트 (c) 의 군에서 선택된 적어도 1 종을 들 수 있다. 아인산에스테르 화합물 (a) 의 구체예로서, 트리옥틸포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리스테아릴포스파이트, 트리페닐포스파이트, 트리스(모노노닐페닐)포스파이트, 트리스(모노노닐/디노닐 · 페닐)포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(옥틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리노닐포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트, 디옥틸모노페닐포스파이트, 디이소프로필모노페닐포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트, 모노데실디페닐포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨포스파이트, 모노옥틸디페닐포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 트리시클로헥실포스파이트, 디페닐펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-에틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0164]

유기 포스파이트 화합물로서, 예를 들어, 아데카사 제조 「아데카스타브 1178 (상품명, 이하 동일)」, 「아데카스타브 2112」, 「아데카스타브 HP-10」, 죠호쿠 화학 공업사 제조 「JP-351」, 「JP-360」, 「JP-3CP」, BASF 사 제조 「이르가포스 168」 등을 들 수 있다.

[0165]

또, 인산에스테르로서, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스테이트, 트리크레질포스페이트, 트리스(노닐페닐)포스페이트, 2-에틸페닐디페닐포스페이트 등을 들 수 있다.

[0166]

열 안정제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 1 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.7 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 질량부 이하이다.

[0167]

열 안정제는, 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0168]

<< 산화 방지제 >>

[0169]

산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 헌더드페놀계 산화 방지제, 비스페놀계 산화 방지제, 및, 폴리페놀계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, n-옥타데실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 4,4'-부틸리덴비스-(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스파로[5,5]운데칸, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐프로피오나미드)], 2,4-디메틸-6-(1-메틸펜타데실)페놀, 디에틸[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]포스포에이트, 3,3',3",5,5',5"-헥사-tert-부틸-a,a',a"-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-하이드록시-m-톨릴)프로피오네이트], 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀 등을 들 수 있다.

[0170]

페놀계 산화 방지제로서, 예를 들어, BASF 사 제조 「이르가녹스 1010」 (등록상표, 이하 동일), 「이르가녹스 1076」, 아데카사 제조 「아데카스타브 A0-50」, 「아데카스타브 A0-60」 등을 들 수 있다.

- [0171] 산화 방지제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 1 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이하이다.
- [0172] 산화 방지제는, 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 각종 첨가제가 배합되어 있어도 된다. 첨가제로는, 난연제, 난연 보조제, 자외선 흡수제, 이형제 및 착색제에서 선택된 적어도 1 종의 첨가제가 예시되고, 난연제 및 이형제의 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0174] 또, 원하는 여러 물성을 현저하게 저해하지 않는 한, 대전 방지제, 형광 증백제, 방담제, 유동성 개량제, 가소제, 분산제, 항균제 등을 첨가해도 된다.
- [0175] <난연제>
- [0176] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 난연제로서, 유기 금속염계 난연제, 인계 난연제, 실리콘계 난연제 등이 배합되어 있어도 된다. 본 발명에서 사용할 수 있는 난연제로는, 일본 공개특허공보 2016-183422호의 단락 0085 ~ 0093에 기재된 난연제(난연제 조성물)가 예시되고, 이를 내용은 본 명세서에 도입된다.
- [0177] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 난연제를 포함하는 경우, 유기 술폰산 금속염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0178] 유기 술폰산 금속염으로는, 지방족 술폰산 금속염 및 방향족 술폰산 금속염 등을 들 수 있으며, 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 금속염으로는, 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염이 바람직하다.
- [0179] 알칼리 금속으로서, 나트륨, 리튬, 칼륨, 루비듐, 세슘을 들 수 있다. 알칼리 토금속으로서, 칼슘, 스트론튬 등을 들 수 있다. 본 발명에서 사용하는 유기 술폰산 금속염의 바람직한 금속은, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 알칼리 금속이고, 보다 바람직하게는 나트륨, 칼륨이다. 이와 같은 금속을 채용함으로써, 연소 시의 탄화충 형성을 효과적으로 촉진하고, 높은 투명성도 유지할 수 있다는 효과가 얻어진다.
- [0180] 지방족 술폰산염으로서, 바람직하게는, 플루오로알칸-술폰산 금속염, 보다 바람직하게는, 퍼플루오로알칸-술폰산 금속염을 들 수 있다.
- [0181] 플루오로알칸-술폰산 금속염으로서, 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염을 들 수 있으며, 알칼리 금속염이 바람직하다.
- [0182] 플루오로알칸-술폰산 금속염의 탄소수로는, 1 ~ 8 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 높은 투명성을 유지할 수 있다는 효과가 얻어진다.
- [0183] 바람직한 플루오로알칸-술폰산 금속염의 구체예로서, 퍼플루오로부탄-술폰산나트륨, 퍼플루오로부탄-술폰산칼륨, 퍼플루오로에탄-술폰산나트륨, 퍼플루오로에탄-술폰산칼륨 등을 들 수 있다.
- [0184] 방향족 술폰산 금속염으로서, 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염을 들 수 있으며, 알칼리 금속염이 바람직하다.
- [0185] 방향족 술폰산알칼리 금속염의 구체예로는, 3,4-디클로로벤젠술폰산나트륨염, 2,4,5-트리클로로벤젠술폰산나트륨염, 벤젠술폰산나트륨염, 디페닐술폰-3-술폰산의 나트륨염, 디페닐술폰-3-술폰산의 칼륨염, 4,4'-디브로모디페닐-술폰-3-술폰산의 나트륨염, 4,4'-디브로모페닐-술폰-3-술폰산의 칼륨염, 디페닐술폰-3,3'-디술폰산의 디나트륨염, 디페닐술폰-3,3'-디술폰산의 디칼륨염, 도데실벤젠술폰산나트륨염, 도데실벤zen술폰산칼륨염, p-톨루엔술폰산칼륨염, p-스티렌술폰산칼륨염 등을 들 수 있다.
- [0186] 본 발명에서 사용하는 유기 술폰산 금속염은, 특히, 투명성을 향상시키는 관점에서, 디페닐술폰-3-술폰산의 칼륨염, p-톨루엔술폰산칼륨염, p-스티렌술폰산칼륨염, 및, 도데실벤zen술폰산칼륨염이 바람직하고, 디페닐술폰-3-술폰산의 칼륨염이 보다 바람직하다.
- [0187] 또한, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대한, 난연제의 첨가 질량은, 배합하는 경우, 0.005 질량부 ~ 0.2 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 ~ 0.15 질량부, 더욱 바람직하게는 0.03 질량부 ~ 0.12 질량부이다.

- [0188] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 난연제를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다는 것은, 난연제의 배합량이 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 0.005 질량부 미만인 것을 말한다.
- [0189] 또, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물이, 난연제를 포함하는 경우, 유기 술폰산 금속염 이외의 다른 난연제의 배합량은, 유기 술폰산 금속염의 함유량의 0.1 질량% 이하인 양태가 일 실시형태로서 예시된다.
- [0190] <난연 보조제>
- [0191] 난연 보조제로서, 예를 들어 실리콘 화합물을 첨가할 수 있다. 실리콘 화합물로는, 분자 중에 페닐기를 갖는 것이 바람직하다. 페닐기를 가짐으로써 실리콘 화합물의 폴리카보네이트 수지 중으로의 분산성이 향상되고, 투명성과 난연성이 우수하다. 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 450 ~ 5000이며, 보다 바람직하게는 750 ~ 4000, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 3000, 특히 바람직하게는 1500 ~ 2500이다. 중량 평균 분자량을 450 이상으로 함으로써, 제조가 용이해지고, 공업적 생산에 대한 적응이 용이해지고, 실리콘 화합물의 내열성도 향상되는 경향이 있다. 반대로 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량을 5000 이하로 함으로써, 폴리카보네이트 수지 조성물 중에서의 분산성의 저하를 효과적으로 억제하고, 폴리카보네이트 수지 조성물에 있어서의 난연성의 저하나, 기계 물성의 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0192] 난연 보조제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 7.5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 5 질량부 이하이다. 난연 보조제의 첨가 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 난연성이 효과적으로 발휘되고, 난연 보조제의 첨가 비율을 상한값 이하로 함으로써, 디라미네이션 등의 외관 불량을 효과적으로 억제할 수 있다. 난연 보조제는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0193] <자외선 흡수제>
- [0194] 자외선 흡수제로서, 산화세륨, 산화아연 등의 무기 자외선 흡수제 외에, 벤조트리아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 살리실레이트 화합물, 시아노아크릴레이트 화합물, 트리아진 화합물, 옥사닐리드 화합물, 말론산에스테르 화합물, 헌다드아민 화합물, 살리실산페닐계 화합물 등의 유기 자외선 흡수제를 들 수 있다. 이들 중에서는, 벤조트리아졸계나 벤조페논계의 유기 자외선 흡수제가 바람직하다. 특히, 벤조트리아졸 화합물의 구체예로서, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸-페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-tert-아밀)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2N-벤조트리아졸-2-일)페놀], 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스[4H-3,1-벤족사진-4-온], [(4-메톡시페닐)-메틸렌]-프로판디오익애시드-디메틸에스테르, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-p-크레졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐메틸)페놀, 2-[5-클로로(2H)-벤조트리아졸-2-일]-4-메틸-6-(tert-부틸)페놀, 2,4-디-tert-부틸-6-(5-클로로벤조트리아졸-2-일)페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라부틸)페놀, 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라부틸)페놀], [메틸-3-[3-tert-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피오네이트-폴리에틸렌글리콜] 축합물을 들 수 있다. 상기 중에서는, 바람직하게는, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2N-벤조트리아졸-2-일)페놀]이다. 또, 벤조페논계 자외선 흡수제의 구체예로서, 2,4-디하이드록시-벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-벤조페논, 2-하이드록시-4-n-옥톡시-벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실록시-벤조페논, 2-하이드록시-4-옥타데실록시-벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시-벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시-벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시-벤조페논 등을 들 수 있다. 또, 살리실산페닐계 자외선 흡수제의 구체예로서, 페닐살리실레이트, 4-tert-부틸-페닐살리실레이트 등을 들 수 있다. 나아가서는, 트리아진계 자외선 흡수제의 구체예로서, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀, 2-[4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일]-5-(옥틸옥시)페놀 등을 들 수 있다. 또, 헌다드아민계 자외선 흡수제의 구체예로서, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 등을 들 수 있다.
- [0195] 자외선 흡수제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 3 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1

질량부 이하이다. 자외선 흡수제의 첨가 비율을 하한값 이상으로 함으로써, 내후성의 개량 효과가 효과적으로 발휘되고, 자외선 흡수제의 첨가 비율을 상한값 이하로 함으로써, 몰드 디포짓 등을 효과적으로 억제하고, 금형 오염을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0196] 자외선 흡수제는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0197] <이형제>

[0198] 이형제로서, 카르복실산에스테르, 폴리실록산 화합물, 파라핀 왁스 (폴리올레핀계) 등의 이형제를 들 수 있다. 구체적으로는, 지방족 카르복실산, 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르, 수 평균 분자량 200 ~ 15000의 지방족 탄화수소 화합물, 폴리실록산계 실리콘 오일의 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 들 수 있다.

지방족 카르복실산으로서, 포화 또는 불포화의 지방족 1 가, 2 가 또는 3 가 카르복실산을 들 수 있다. 여기서, 지방족 카르복실산이란, 지환식의 카르복실산도 포함한다. 이들 중에서도, 바람직한 지방족 카르복실산은, 탄소수 6 ~ 36 의 1 가 또는 2 가 카르복실산이고, 탄소수 6 ~ 36 의 지방족 포화 1 가 카르복실산이 더욱 바람직하다. 지방족 카르복실산의 구체예로서, 팔미트산, 스테아르산, 발레르산, 카프로산, 카프르산, 라우르산, 아라키드산, 베렌산, 리그노세린산, 세로틴산, 멜리스산, 테트라리아콘탄산, 몬탄산, 글루타르산, 아디프산, 아젤라산 등을 들 수 있다. 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르에 있어서의 지방족 카르복실산으로서, 상기 지방족 카르복실산과 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 알코올로서, 포화 또는 불포화의 1 가 또는 다가 알코올을 들 수 있다. 이들 알코올은, 불소 원자, 아릴기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다.

이들 중에서는, 탄소수 30 이하의 1 가 또는 다가의 포화 알코올이 바람직하고, 탄소수 30 이하의 지방족 포화 1 가 알코올 또는 다가 알코올이 더욱 바람직하다. 여기서, 지방족에는 지환식 화합물도 포함된다. 알코올의 구체예로서, 옥탄올, 테칸올, 도데칸올, 스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 펜타에리트리톨, 2,2-디하이드록시페플루오로프로판올, 네오펜틸렌글리콜, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 에스테르 화합물은, 불순물로서 지방족 카르복실산 및/또는 알코올을 함유하고 있어도 되고, 복수의 화합물의 혼합물이어도 된다. 지방족 카르복실산과 알코올의 에스테르의 구체예로서, 밀랍 (미리실팔미테이트를 주성분으로 하는 혼합물), 스테아르산스테아릴, 베렌산베헤닐, 베렌산스테아릴, 글리세린모노팔미테이트, 글리세린모노스테아레이트, 글리세린디스테아레이트, 글리세린트리스테아레이트, 펜타에리트리톨모노팔미테이트, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨디스테아레이트, 펜타에리트리톨트리스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트 등을 들 수 있다. 수 평균 분자량 200 ~ 15000의 지방족 탄화수소로서, 유통 파라핀, 파라핀 왁스, 마이크로 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 피셔트롭슈 왁스, 탄소수 3 ~ 12의 α-올레핀 올리고머 등을 들 수 있다. 여기서, 지방족 탄화수소에는 지환식 탄화수소도 포함된다. 또, 이들 탄화수소 화합물은 부분 산화되어 있어도 된다. 이들 중에서는, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스의 부분 산화물이 바람직하고, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스가 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량은, 바람직하게는 200 ~ 5000이다. 이들 지방족 탄화수소는 단일 물질이어야 되고, 구성 성분이나 분자량이 다양한 것의 혼합물이어도 되고, 주성분이 상기의 범위 내이면 된다. 폴리실록산계 실리콘 오일로서, 예를 들어, 디메틸실리콘 오일, 페닐메틸실리콘 오일, 디페닐실리콘 오일, 불소화 알킬실리콘 등을 들 수 있다. 이들의 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0199] 이형제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 2 질량부 이하, 보다 바람직하게는 1 질량부 이하이다. 이형제의 첨가 비율이 하한값 이하인 경우, 이형성의 효과가 충분하지 않은 경우가 있고, 이형제의 첨가 비율이 상한값을 초과하는 경우, 내가수분해성의 저하, 사출 성형 시의 금형 오염 등이 생길 가능성이 있다. 이형제는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0200] <착색제>

[0201] 착색제는, 염료 및 안료 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 무기 안료, 유기 안료, 유기 염료 등을 들 수 있다. 무기 안료로서, 예를 들어, 카본 블랙, 카드뮴 레드, 카드뮴 엘로 등의 황화물계 안료 ; 군청 등의 규산염계 안료 ; 산화 티탄, 아연화, 벙갈라, 산화크롬, 철흑, 티탄 엘로, 아연-철계 브라운, 티탄 코발트계 그린, 코발트 그린, 코발트 블루, 구리-크롬계 블랙, 구리-철계 블랙 등의 산화물계 안료 ; 황연, 몰리브데이트 오렌지 등의 크롬산계 안료 ; 감청 등의 폐로시안계 안료 등을 들 수 있다. 또, 착색제로서의 유기 안료 및 유기 염료로서, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌 블루, 구리 프탈로시아닌 그린 등의 프탈로시아닌계 염안료 (염

료 또는 안료를 염안료라고 한다, 이하 동일) ; 니켈 아조 엘로우 등의 아조계 염안료 ; 티오인디고계, 페리논계, 페릴렌계, 퀴나크리돈계, 디옥사진계, 이소인돌리논계, 퀴노프탈론계 등의 축합 다고리 염안료 ; 퀴놀린계, 안트라퀴논계, 복소 고리계, 메틸계의 염안료 등을 들 수 있다. 그리고, 이들 중에서는, 열 안정성의 점에서, 산화티탄, 카본 블랙, 시아닌계, 퀴놀린계, 안트라퀴논계, 프탈로시아닌계 염안료 등이 바람직하다.

[0202] 또, 착색제는, 압출 시의 핸들링성 개량, 수지 조성물 중으로의 분산성 개량의 목적을 위해서, 폴리스티렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지와 마스터 배치화된 것도 사용해도 된다.

[0203] 착색제의 첨가 비율은, 배합하는 경우, 폴리카보네이트 수지 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2 질량부 이하이며, 또, 0.1 질량부 이상이다.

착색제는, 1 종만 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0204] <폴리카보네이트 수지 조성물의 물성>

[0205] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 두께 1.0 mm 의 시험편으로 성형했을 때의 헤이즈를 1.0 % 이하로 할 수 있다. 하한은, 0 % 가 바람직하지만, 0.4 % 이상이어도 실용 레벨이다. 헤이즈는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다.

[0206] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 두께 1.0 mm 의 시험편으로 성형했을 때의 YI (색상) 를 10 이하로 할 수 있다. 하한은 0 이 바람직하지만, 2 이상이어도 실용 레벨이다. YI 는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다.

[0207] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 유리 전이 온도가 151 °C 이상인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도의 상한에 대해서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 165 °C 이하이더라도 충분히 실용 레벨이다. 유리 전이 온도는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다. 단, 사용하는 기기가 생산 중단 등의 이유에 의해 입수 곤란한 경우에는 동등한 성능을 갖는 다른 기기를 사용할 수 있다.

[0208] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, LOI 값을 40 % 이상으로 할 수 있으며, 나아가서는, 42 % 이상으로 할 수 있다. 상한은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 45 % 이하여도 실용 레벨이다. LOI 값은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다.

[0209] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 두께 3.2 mm 의 시험편으로 성형했을 때의 난연성 (UL94 시험) 을 V-0 으로 할 수 있다. 난연성 (UL94 시험) 은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된다. 특히, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 난연체를 실질적으로 포함하지 않고, 또한, 상기 난연성을 만족하는 것이 바람직하다.

[0210] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기 헤이즈, YI, 유리 전이 온도, LOI 값 및 UL94 시험에 의한 난연성에 대해, 상기 값 모두 만족하는 것이 바람직하다.

[0211] <성형품>

[0212] 본 발명에서는, 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 개시한다.

[0213] 본 발명의 성형품은, 상기 서술한 각종의 바람직한 형태, 구성을 포함하는 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 성형된 성형품이다. 성형품의 형상, 모양, 색채, 치수 등에 제한은 없고, 그 용도에 따라 임의로 설정하면 된다. 성형품으로서, 구체적으로는, 전기 전자 기기, OA (Office Automation) 기기, 정보 단말 기기, 기계 부품, 가전 제품, 차량 부품, 건축 부재, 각종 용기, 레저 용품 · 잡화류, 조명 기기 등의 부품, 각종 가정용 전기 제품 등의 부품, 전기 기구의 하우징, 용기, 커버, 수납부, 케이스, 조명 기구의 커버나 케이스 등을 들 수 있다. 전기 전자 기기로서, 예를 들어, 퍼스널 컴퓨터, 게임기, 텔레비전 수상기, 액정 표시 장치나 플라즈마 표시 장치 등의 디스플레이 장치, 프린터, 복사기, 스캐너, 팩스, 전자 수첩이나 휴대 정보 밀단 (PDA), 전자식 탁상 계산기, 전자 사전, 카메라, 비디오 카메라, 휴대 전화, 전지 팩, 기록 매체의 드라이브나 판독 장치, 마우스, 숫자 패드, CD (Compact Disc) 플레이어, MD (MiniDisc) 플레이어, 휴대 라디오 · 오디오 플레이어 등을 들 수 있다. 또, 성형품으로서, 전식 (電飾) 간판, 액정 백라이트, 조명 디스플레이, 교통 표지, 사인보드, 스크린, 반사판이나 미터 부품 등의 자동차 부품, 완구, 장식품 등도 들 수 있다.

[0214] 본 발명의 성형품의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 일반적으로 채용되고 있는 성형법을 임의로 채용할 수 있다. 그 예를 들면, 사출 성형법, 초고속 사출 성형법, 사출 압축

성형법, 이색 성형법, 가스 어시스트 등의 중공 성형법, 단열 금형을 사용한 성형법, 발포 성형(초임계 유체도 포함한다), 인서트 성형, IMC(인 몰드 코팅 성형) 성형법, 압출 성형법, 시트 성형법, 열 성형법, 회전 성형법, 적층 성형법, 프레스 성형법 등을 들 수 있다. 또, 핫 러너 방식을 사용한 성형법을 이용할 수도 있다.

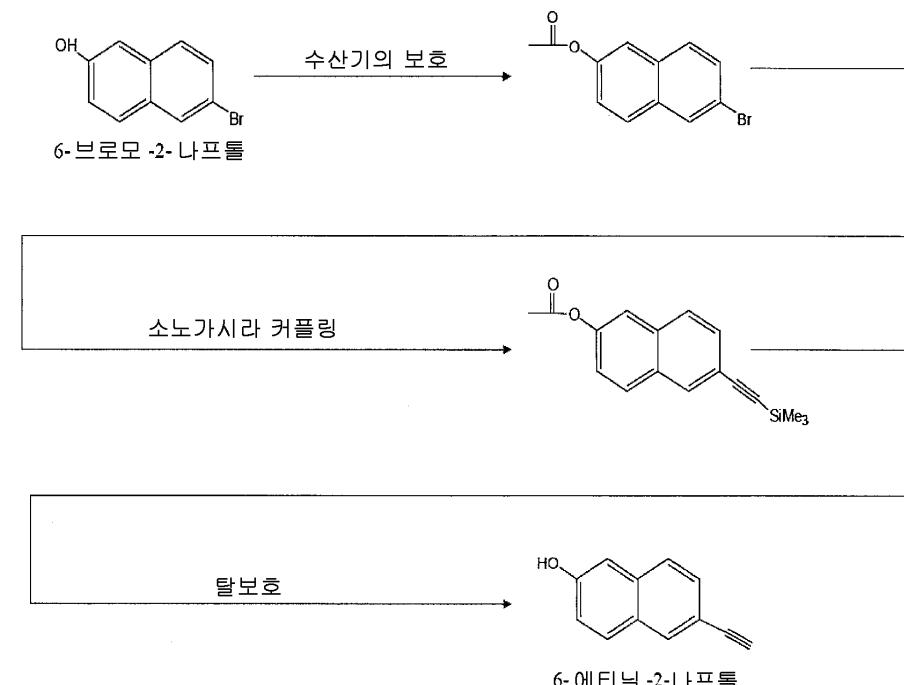
[0215] 실시예

[0216] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0217] <말단 봉지제의 합성 6-에티닐-2-나프톨 (6E2Nap) 의 합성>

[0218] 이하의 스Kim에 따라서 합성하였다.

[0219] [화학식 22]



[0220]

[0221] 딤로스관, 질소 기류하에서 교반자를 넣은 300 ml 3 구 플라스크에, 6-브로모-2-나프톨 20.00 g (89.66 mol), 무수 아세트산 100 ml 를 넣고, 150 °C, 2 시간 반응시켰다. 반응물을 실온까지 냉각시키고, 증조수로 중화, 이것을 물에 투입하고, 석출한 백색 침전물을 회수하였다. 이것을 감압하, 60 °C 에서 3 시간 건조시키고, 아세트산(6-브로모-2-나프틸)에스테르를 얻었다. 수량 15.56 g (수율 65.5 %)

[0222]

[0222] 딤로스관, 질소 기류하에서 교반자를 넣은 500 ml 3 구 플라스크에, 전술에서 합성한 아세트산(6-브로모-2-나프틸)에스테르 3.79 g (14.3 mmol), 트리메틸실릴아세틸렌 5.62 g (57.2 mmol), 테트라하이드로푸란 200 ml, 트리에틸아민 50 ml 를 넣고, 교반하였다. 여기에 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.72 g (1.49 mmol), 요오드화구리 0.53 g (2.78 mmol) 을 첨가하고, 차광하여 실온에서 16 시간 반응시켰다.

[0223]

[0223] 반응 종료 후, 이배퍼레이터로 용매를 제거하고, 200 ml 의 디에틸에테르로 추출, 증류수로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 탈수, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거하였다. 잔류물을 헥산/아세톤 (6/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 아세트산(6-트리메틸실릴에티닐-2-나프틸)에스테르를 백색 분말로서 얻었다 (3.66 g (수율 : 90.6 %)).

[0224]

[0224] 상기 얻어진 화합물로부터 트리메틸실릴기 및 아세틸기의 제거를 실시하였다. 상기 에스테르를 300 ml 의 플라스크에 넣고, 질소 치환하였다. 여기에 탄산수소나트륨 3.5 g, 메탄올 40 ml, 테트라하이드로푸란 40 ml, 물 60 ml 를 첨가하고, 55 °C 에서 12 시간, 교반하였다. 반응 혼합물을 물 150 ml 로 희석하고, 디에틸에테르 40 ml 로 5 회, 추출하였다. 이것을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과, 이배퍼레이터로 농축, 헥산/아세톤 (3/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 얻어진 옅은 갈색 분말을

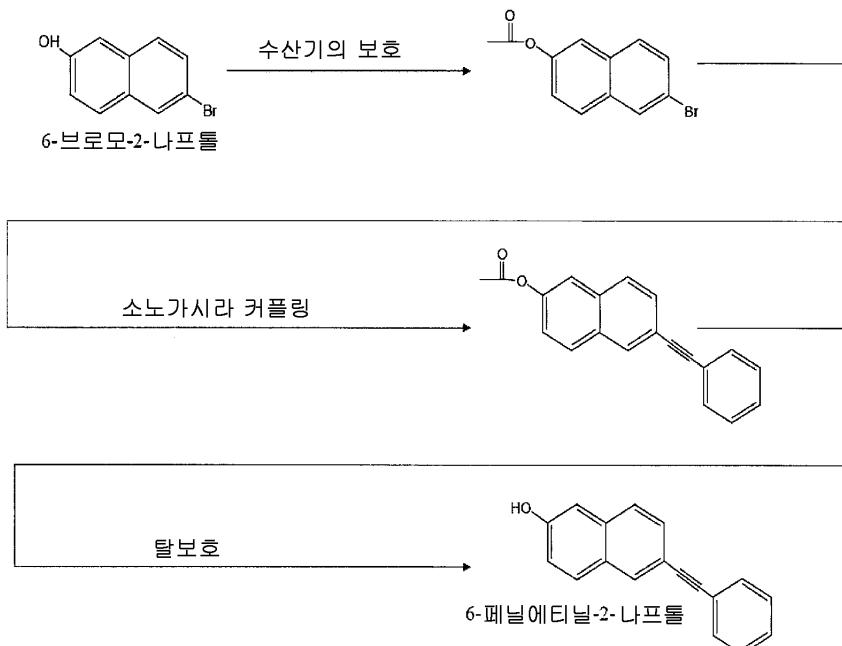
감압하 실온에서 3 시간 건조시키고, 표제 화합물을 얻었다 (수율 71 %).

[0225] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.95$ (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 5.20 (s, 1H), 3.11 (s, 1H).

[0226] <말단 봉지제의 합성 6-페닐에티닐-2-나프톨 (6PE2Nap) 의 합성>

[0227] 이하의 스킴에 따라서 합성하였다.

[0228] [화학식 23]



[0229]

[0230] 딤로스관, 질소 기류하에서 교반자를 넣은 500 mL 3 구 플라스크에, 아세트산(6-브로모-2-나프틸)에스테르 3.79 g (14.3 mmol), 페닐아세틸렌 5.84 g (57.2 mmol), 테트라하이드로푸란 200 mL, 트리에틸아민 50 mL 를 넣고, 교반하였다. 여기에 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.72 g (1.49 mmol), 요오드화구리 0.53 g (2.78 mmol) 을 첨가하고, 차광하여 실온에서 16 시간 반응시켰다.

[0231]

반응 종료 후, 이배퍼레이터로 용매를 제거하고, 200 mL 의 디에틸에테르로 추출, 중류수로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 탈수, 이배퍼레이터로 용매를 중류 제거하였다. 잔류물을 혼합/아세톤 (6/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 아세트산(6-페닐에티닐-2-나프틸)에스테르를 백색 분말로서 얻었다 (0.96 g (수율 : 23.4 %)).

[0232]

상기 얻어진 화합물로부터 아세틸기의 제거를 실시하였다. 상기 에스테르 0.96 g (3.35 mmol) 을 300 mL 의 플라스크에 넣고, 질소 치환하였다. 여기에 탄산수소나트륨 2.5 g, 메탄올 25 mL, 테트라하이드로푸란 25 mL, 물 35 mL 를 첨가하고, 55 °C 에서 12 시간, 교반하였다. 반응 혼합물을 물 100 mL 로 희석하고, 디에틸에테르 40 mL 로 5 회, 추출하였다. 이것을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과, 이배퍼레이터로 농축, 혼합/아세톤 (3/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 얻어진 옅은 갈색 분말을 감압하 실온에서 3 시간 건조시키고, 표제 화합물을 얻었다 (수율 42 %).

[0233] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 7.98$ (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.35 (m, 3H), 7.13 (m, 2H), 5.15 (s, 1H).

[0234] <6-(3,5-디메톡시페닐)에티닐-2-나프톨의 합성>

[0235] 딤로스관, 질소 기류하에서 교반자를 넣은 500 mL 3 구 플라스크에, 아세트산(6-브로모-2-나프틸)에스테르 0.33 g (1.24 mmol), 1-에티닐-3,5-디메톡시벤젠 0.81 g (4.99 mmol), 테트라하이드로푸란 20 mL, 트리에틸아민 5 mL 를 넣고, 교반하였다. 여기에 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.15 g (0.13 mmol), 요오드화구리 0.046 g

(0.24 mmol) 을 첨가하고, 차광하여 16 시간 가열 환류시켰다.

[0236] 반응 종료 후, 이배퍼레이터로 용매를 제거하고, 50 mL 의 디에틸에테르로 추출, 중류수로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 탈수, 이배퍼레이터로 용매를 중류 제거하였다. 잔류물을 헥산/아세톤 (5/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 아세트산(6-(3,5-디메톡시페닐)에티닐-2-나프틸) 에스테르를 백색 분말로서 얻었다 (0.05 g (수율 : 11.6 %)).

[0237] 상기 얻어진 화합물로부터 아세틸기의 제거를 실시하였다. 상기 에스테르 0.035 g (0.1 mmol) 을 30 mL 의 플라스크에 넣고, 질소 치환하였다. 여기에 탄산수소나트륨 0.1 g, 메탄올 1 mL, 테트라하이드로푸란 1 mL, 물 1.5 mL 를 첨가하고, 55 °C 에서 12 시간, 교반하였다. 반응 혼합물을 물 2 mL 로 희석하고, 디에틸에테르 10 mL 로 5 회, 추출하였다. 이것을 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과, 이배퍼레이터로 농축, 헥산/아세톤 (3/1) 의 혼합 용매로 칼럼 크로마토그래피를 실시하고, 정제하였다. 얻어진 옅은 갈색 분말을 감압하 실온에서 3 시간 건조시키고, 표제 화합물을 얻었다 (수율 11 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 7.99 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.72 (d, 2H), 6.47 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 3.82 (s, 6H).

[0238] <6-페닐에티닐-2-나프톨 말단 폴리카보네이트 (PC-A) 의 합성>

[0240] 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 550 mL 에 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (이하 「BPA」 라고 약칭 : 신닛테츠 화학 공업 주식회사 제조) 73.4 g (0.32 mol) 과 하이드로솔파이트 0.6 g 을 용해하였다. 이것에 디클로로메탄 250 mL 를 첨가하여 교반하면서 용액 온도를 15 °C ~ 25 °C 의 범위로 유지하면서, 포스젠 43 g 을 약 30 분 걸쳐 불어넣었다.

[0241] 포스젠 불어넣기 종료 후, 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 100 mL, 디클로로메탄 100 mL, 및, 디클로로메탄 100 mL 에 말단 봉지제로서 상기 6-페닐에티닐-2-나프톨 3.02 g (0.012 mol) 을 용해시킨 용액을 첨가하고, 격렬하게 교반하여 유화시킨 후, 0.4 mL 의 트리에틸아민을 첨가하고, 20 ~ 27 °C 에서 약 40 분간 교반하고, 중합시켰다.

[0242] 중합 종료 후, 반응액을 수상과 유기상으로 분리하고, 유기상을 인산으로 중화하고, 세정액 (수상) 의 도전율이 10 μS/cm 이하가 될 때까지 물 세정을 반복하였다. 이 정제된 폴리카보네이트 수지 용액으로부터 유기 용매를 증발 중류 제거함으로써 폴리카보네이트 수지 분말을 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량 M_v 는, 22,900 이었다.

[0243] <6-에티닐-2-나프톨 말단 폴리카보네이트 (PC-B) 의 합성>

[0244] 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 750 mL 에 BPA (신닛테츠 화학 공업 주식회사 제조) 105.4 g (0.46 mol) 과 하이드로솔파이트 0.6 g 을 용해하였다. 이것에 디클로로메탄 350 mL 를 첨가하여 교반하면서 용액 온도를 15 °C ~ 25 °C 의 범위로 유지하면서, 포스젠 62 g 을 약 40 분 걸쳐 불어넣었다. 포스젠 불어넣기 종료 후, 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 100 mL, 디클로로메탄 200 mL, 및, 디클로로메탄 100 mL 에 말단 봉지제로서 상기 6-에티닐-2-나프톨 2.98 g (0.018 mol) 을 용해시킨 용액을 첨가하고, 격렬하게 교반하여 유화시킨 후, 0.4 mL 의 트리에틸아민을 첨가하고, 20 ~ 27 °C 에서 약 40 분간 교반하고, 중합시켰다.

[0245] 중합 종료 후, 반응액을 수상과 유기상으로 분리하고, 유기상을 인산으로 중화하고, 세정액 (수상) 의 도전율이 10 μS/cm 이하가 될 때까지 물 세정을 반복하였다. 이 정제된 폴리카보네이트 수지 용액으로부터 유기 용매를 증발 중류 제거함으로써 폴리카보네이트 수지 분말을 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량 M_v 는, 21,600 이었다.

[0246] <p-t-부틸페놀 말단 폴리카보네이트 (PC-C) 의 합성>

[0247] 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 640 mL 에 BPA (신닛테츠 화학 공업 주식회사 제조) 100 g (0.44 mol) 과 하이드로솔파이트 0.6 g 을 용해하였다. 이것에 디클로로메탄 360 mL 를 첨가하여 교반하면서 용액 온도를 15 °C ~ 25 °C 의 범위로 유지하면서, 포스젠 57 g 을 약 40 분 걸쳐 불어넣었다. 포스젠 불어넣기 종료 후, 9 질량% 의 수산화나트륨 수용액 100 mL, 디클로로메탄 100 mL, 및, 디클로로메탄 100 mL 에 말단 봉지제로서 상기 p-t-부틸페놀 2.72 g (0.018 mol) 을 용해시킨 용액을 첨가하고, 격렬하게 교반하여 유화시킨 후, 0.4 mL

의 트리에틸아민을 첨가하고, 20 ~ 27 °C 에서 약 40 분간 교반하고, 중합시켰다.

[0248] 중합 종료 후, 반응액을 수상과 유기상으로 분리하고, 유기상을 인산으로 중화하고, 세정액(수상)의 도전율이 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 물 세정을 반복하였다. 이 정제된 폴리카보네이트 수지 용액으로부터 유기 용매를 증발 중류 제거함으로써 폴리카보네이트 수지 분말을 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량 M_v 는, 21,300 이었다.

[0249] <p-페닐에티닐페놀 말단 폴리카보네이트(PC-D)의 합성>

[0250] 일본 공개특허공보 2014-051538호의 단락 0067 의 기재에 따라서, p-페닐에티닐페놀기를 말단에 갖는 폴리카보네이트 수지를 합성하였다.

[0251] <그 밖의 첨가제>

[0252] 난연제 : 퍼플루오로부탄술폰산칼륨염, 다이닛론 화학 잉크 공업 주식회사 제조 「상품명 : 메가팍 F-114P」

[0253] 안정제 : 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, ADEKA 사 제조 「상품명 : 아데카스타브 2112」

[0254] 이형제 1 : 펜타에리트리톨테트라스테아레이트, 코그니스 재팬 주식회사 제조 「상품명 : 록시올 VPG861」

[0255] 이형제 2 : 스테아르산옥타데실, 낫폰 유지 주식회사 제조 「상품명 : 유니스타 M9676」

[0256] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 4

[0257] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 4 에 나타내는 폴리카보네이트 수지 조성물을, 이하의 방법으로 조제하였다. 즉, 각 성분을 표 1 에 나타내는 함유량(질량부)으로, 혼합한 후, 라보 플라스트 밀(주식회사 토요 정기 제작소 제조 : 30C150) 을 사용하여, 스크루 회전수 60 rpm, 막서 온도 260 °C 의 조건으로 3 분간 혼련하고, 혼련 후에 회수한 수지 덩어리를, 분쇄기(주식회사 세이신 기업 제조 : 오리엔트 분쇄기 VM-16) 로, 6 $\text{mm}\phi$ 이하의 웰릿상으로 분쇄하고, 폴리카보네이트 수지 조성물의 샘플을 얻었다.

[0258] <시험편 1의 성형>

[0259] 투명성(Haze) 과 색상(YI)의 시험에 있어서는, 얻어진 샘플을, 120 °C에서 5 시간 건조시킨 후, 탁상 사출 성형기(HAAKE 사 제조, MiniJet)로, 실린더 온도 300 °C, 금형 온도 100 °C, 여열 시간 3 분간, 사출 압력 900 mb의 조건으로 사출 성형을 실시하고, 길이 50 mm, 폭 30 mm, 두께 1.0 mm의 플레이트상 성형품을 시험편 1로서 성형하였다.

[0260] <시험편 2의 성형>

[0261] 난연성(LOI)의 시험에 있어서는, 얻어진 샘플을, 120 °C에서 5 시간 건조시킨 후, 탁상 사출 성형기(HAAKE 사 제조, MiniJet)로, 실린더 온도 300 °C, 금형 온도 100 °C, 여열 시간 3 분간, 사출 압력 900 mb의 조건으로 사출 성형을 실시하고, Izod 성형품을 시험편 2로서 성형하였다.

[0262] <투명성 평가 Haze(헤이즈치)(단위 : %)>

[0263] JIS K-7105에 준하여 상기의 시험편 1(1 mm 두께)을 시험편으로 하고, 낫폰 전색 공업(주) 제조의 NDH-2000 형 헤이즈미터로 헤이즈값(단위 '%')을 측정하였다. 헤이즈(Haze)는, 수지의 탁도의 척도로서 사용되는 값이며, 수치가 작을수록, 투명성이 높은 것을 나타내고, 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 중, 「Haze」라고 표기한다.

[0264] <색상 평가 YI 값>

[0265] 상기의 시험편 1(1 mm 두께)을 시험편으로 하고, JIS K-7105에 준거하여, 낫폰 전색 공업(주) 제조의 SE2000 형 분광식 색채계로, 투과법에 의해 YI 값(Yellow Index)을 측정하였다. YI 값이 작을수록 수지의 황변 정도가 낮은 것을 나타내고 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 중, 「YI」라고 표기한다.

[0266] <내열성 평가 Tg(유리 전이 온도)(단위 : °C)>

[0267] 얻어진 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해, JIS K-7121에 준하여, 에스아이아이·나노테크놀로지(주) 제조의 DSC7020 형 고감도형 시차 주사 열량계로 Tg를 측정하였다. Tg의 수치가 클수록, 내열성이 우수한 것을 나타내고, 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 중, 「Tg」라고 표기한다.

[0268] <난연성의 평가 LOI (단위 : %)>

[0269] 상기에서 성형한 시험편 2 (Izod 시험편) 를, 온도 23 °C, 상대 습도 50 % 의 항온실 중에서 48 시간 조습 (調濕) 하고, JIS K-7201 「산소 지수법에 의한 고분자 재료의 연소 시험 방법」에 준거하여 시험을 실시하였다. 본 시험에서 연소 산소 지수 (LOI 값) 가 26 이상인 것은 방염성 (자기 소화성) 을 갖고 있는 것으로 여겨진다. 또한, 표 중, 「LOI」라고 표기한다.

[0270] <난연성의 평가 UL94 시험>

[0271] 상기에서 얻어진 폴리카보네이트 수지 조성물을, 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업사 제조 「SE50DUZ」) 로, 실린더 온도 300 °C, 금형 온도 120 °C 의 조건으로 사출 성형하여, 12.5 mm × 125 mm 이고, 두께가 3.2 mm, 1.6 mm 및 0.8 mm 의 연소 시험편을, 각각 얻었다. 난연성 평가는, 이하와 같이 하여 실시하였다.

[0272] 난연성 (UL94) :

[0273] 앤디라이터즈 · 래보리토리즈의 서브젝트 94 (UL94) 의 방법에 준하여 5 개의 시험편을 사용하여 난연성을 시험하고, V-0, V-1 및 V-2, 부적합 (NG) 으로 분류하였다.

[0274] 또, 2 회 착화 시의 최장 연소 시간 (단위 : 초) 및 2 회 착화 시의 연소 시간의 합계 (단위 : 초) 에 대해, 측정하였다. 측정은, 각 시험편에 대해 5 회씩 실시하고, 그 평균값으로서 나타내었다. 또, 늘어져 떨어짐이 있던 것에 대해서는, 「늘어져 떨어짐」이라고 기재하였다.

[0275] 실시예 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 비교예 4 에 있어서, 얻어진 각종 측정 결과를, 이하의 표 1 에 나타낸다.

丑 1

[0276]

[0277]

상기 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 경우 (실시예 1 ~ 4), 높은 내열성을 가지면서, 또한, 난연성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물이 얻어졌다. 또한, 투명성 및 색상도 우수하였다. 특히, 난연제를 배합하지 않아도 (실시예 1, 2), V-0 을 달성할 수 있는 점에서 가치가 높다. 또, 실시예 1 에서는, 두께가 얇은 성형품이 얻어지지 않았다. 즉, 실시예 1 보다, 실시예 2 ~ 4 의 쪽이 성형성이 우수하였다.

[0278]

이에 대해, 본 발명의 범위 외의 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 경우 (비교예 1 ~ 4), 내열성 및 난연성이 떨어졌다.