



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0017831
(43) 공개일자 2024년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08G 64/186 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7042529

(22) 출원일자(국제) 2022년06월08일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년12월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/023116

(87) 국제공개번호 WO 2022/260079
국제공개일자 2022년12월15일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-096812 2021년06월09일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고

(72) 발명자
야부카미 미노루
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내

하니오카 유토
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체**

(57) 요약

본 발명은, [1] 특정한 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 특정한 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와, 무기 충전제(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물, 및, [2] 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/34 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

(72) 발명자

와타나베 노부히로

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2반 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내

이소자키 도시오

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2반 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내

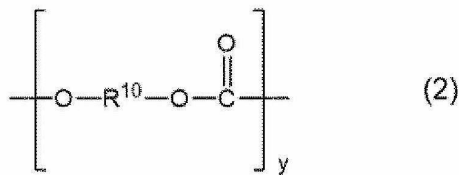
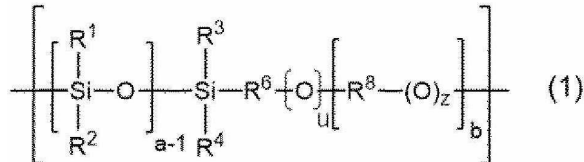
명세서

청구범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와,

무기 충전제(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물.

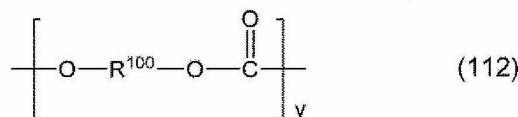
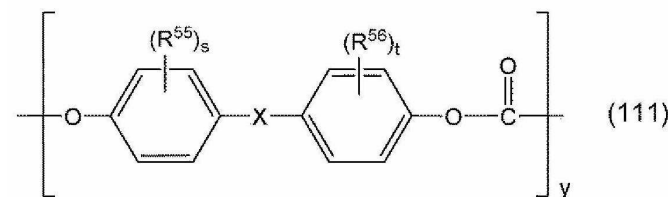


[식 중, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R⁸은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹⁰은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 방향족 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



[식 중, R^{55} 및 R^{56} 은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R^{100} 은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

청구항 3

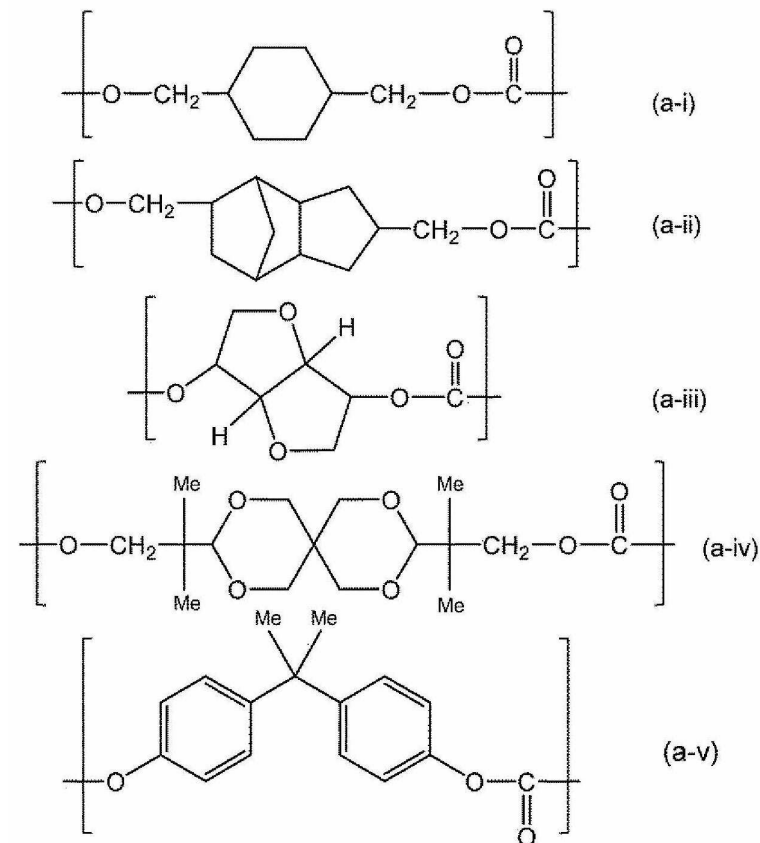
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트리아사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



청구항 5

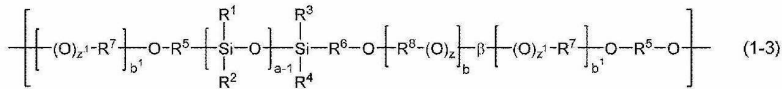
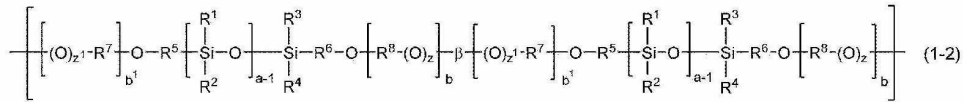
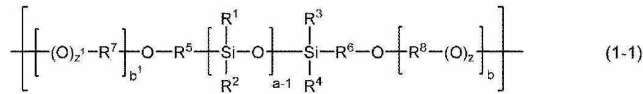
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 a가 2 이상 300 이하의 정수인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 b가 10 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



[식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R⁷은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z¹은 0 또는 1을 나타낸다. b¹은 2~200의 정수를 나타낸다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R¹~R⁴가 모두 메틸기인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R⁶이 트라이메틸렌기인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R⁸이 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 또는 트라이메틸렌기이며, 상기 z가 1인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서, 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는, JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 항복 응력이 45MPa 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단책(短冊)상의 성형편의 굽힘 강도가 85MPa 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단책상의 성형편의 굽힘 탄성률이 2450MPa 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대한, 상기 무기 충전제(B)의 함유량이 0.1질량부 이상 100질량부 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 충전제(B)가 텔크를 포함하고,

상기 무기 충전제(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 0.5질량부 이상 100질량부 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 충전제(B)가 유리 섬유를 포함하고,

상기 무기 충전제(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 0.5질량부 이상 100질량부 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 용융 중합법에 의해 얻어지는 공중합체인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 다이올 모노머(a1)을 이용하여 얻어지는 공중합체인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 내충격성, 내약품성, 및 난연성 등의 성질이 양호하기 때문에 주목받고 있다. 그 때문에, 전기 및 전자 기기 분야, 자동차 분야 등의 다양한 분야에 있어서 폭넓은 이용이 기대되고 있다.

[0003] 이와 같은 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 관한 기술로서는, 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에 기재된 것을 들 수 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, (a) 하이드록시아릴옥시 정지의 다이메틸실록세인과, (b) 중량 평균 분자량이 3000~24000이며 그리고 OH 말단기와 아릴 말단기의 몰비가 10:90~70:30인 올리고카보네이트를, 해당 (a)와 해당 (b)의 중량비가 1:99와 40:60 사이로, 온도 250~320℃ 및 압력 0.01~100밀리바에서의 용융 상태에서 반응시키는 것을 포함하는 폴리실록세인/폴리카보네이트 블록 공중합 생성물의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 폴리실록세인-폴리카보네이트 블록 공중합물을 제조하기 위한, 적어도 1종의 하이드록시아릴 말단을 갖는 폴리아릴실록세인을 적어도 1종의 폴리카보네이트와 용성물 중에서 반응시키는 방법으로서, 상기 방법이, 적어도 1기의 예비 반응기 및 고점도 반응기 및 배출 장치로 이루어지는 반응기의 조합의, 적어도 2 공정으로 행해지는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평10-251408호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2016-532733호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들의 검토에 의하면, 예를 들면 특허문헌 1 및 2에 기재되어 있는 바와 같은, 아릴 말단을 갖는 폴리오가노실록세인을 이용하여 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 대해서, 무기 충전제를 배합하여 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 인장 특성 및 강성의 균형의 관점에서 개선의 여지가 있는 것이 밝혀졌다.

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체를 얻을 수 있는

폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 또, 본 발명은, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 폴리카보네이트계 수지 성형체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 특정 구조를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)와, 무기 충전제(B)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지 조성물이, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체를 제공할 수 있는 것을 발견했다.

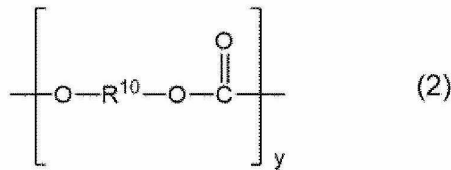
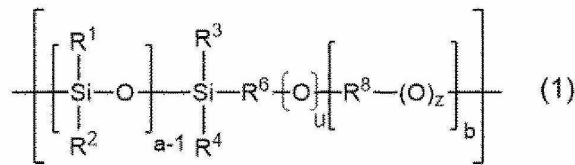
[0011] 즉, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체가 제공된다.

[0012] [1]

[0013] 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와,

[0014] 무기 충전제(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0015] [화학식 1]



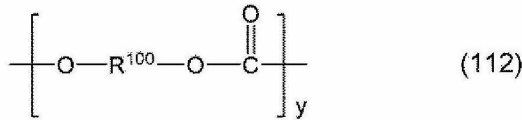
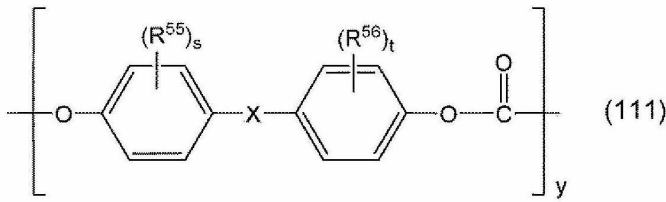
[0016]

[0017] [식 중, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R⁸은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

[0018] [2]

[0019] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] [식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R¹⁰⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

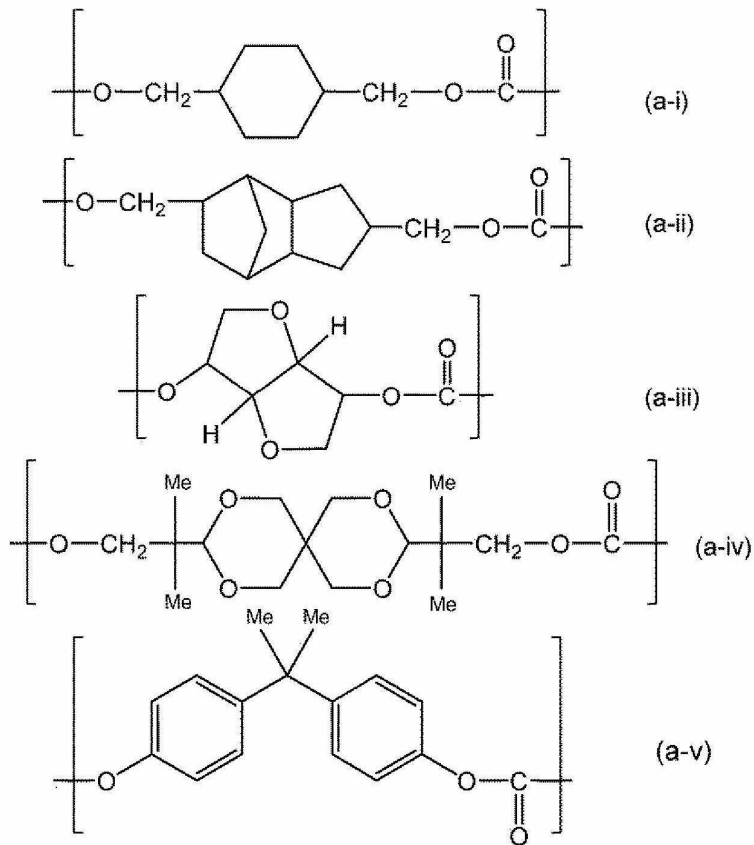
[0023] [3]

[0024] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0025] [4]

[0026] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] [5]

[0030] 상기 a가 2 이상 300 이하의 정수인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

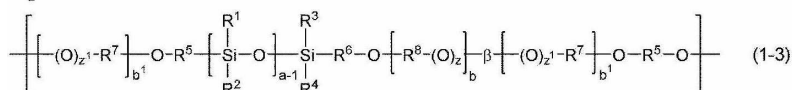
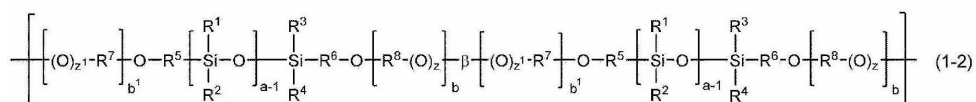
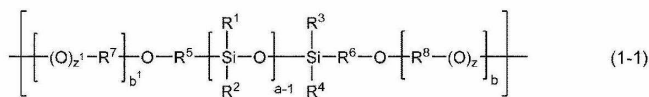
[0031] [6]

[0032] 상기 b가 10 이상인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0033] [7]

[0034] 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0035] [화학식 4]



[0036]

[0037] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R⁷은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타

내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z¹은 0 또는 1을 나타낸다. b¹은 2~200의 정수를 나타낸다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

- [0038] [8]
- [0039] 상기 R¹~R⁴가 모두 메틸기인, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0040] [9]
- [0041] 상기 R⁶이 트라이메틸렌기인, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0042] [10]
- [0043] 상기 R⁸이 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 또는 트라이메틸렌기이며, 상기 z가 1인, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0044] [11]
- [0045] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0046] [12]
- [0047] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 상기 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0048] [13]
- [0049] 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는, JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 항복 응력이 45MPa 이상인, 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0050] [14]
- [0051] 시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단책(短冊)상의 성형편의 굽힘 강도가 85MPa 이상인, 상기 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0052] [15]
- [0053] 시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단책상의 성형편의 굽힘 탄성률이 2450MPa 이상인, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0054] [16]
- [0055] 상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대한, 상기 무기 충전제(B)의 함유량이 0.1질량부 이상 100질량부 이하인, 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0056] [17]
- [0057] 상기 무기 충전제(B)가 탭크를 포함하고,
- [0058] 상기 무기 충전제(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 0.5질량부 이상 100질량부 이하인, 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0059] [18]

- [0060] 상기 무기 충전제(B)가 유리 섬유를 포함하고,
- [0061] 상기 무기 충전제(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 0.5질량부 이상 100질량부 이하인, 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0062] [19]
- [0063] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 용융 중합법에 의해 얻어지는 공중합체인, 상기 [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0064] [20]
- [0065] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 다이올 모노머(a1)을 이용하여 얻어지는 공중합체인, 상기 [1]~[19] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0066] [21]
- [0067] 상기 [1]~[20] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체.

발명의 효과

- [0068] 본 발명에 의하면, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체를 얻을 수 있는 폴리카보네이트계 수지 조성물, 및 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 폴리카보네이트계 수지 성형체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 그 성형체에 대하여 상세히 설명한다. 본 명세서에 있어서, 바람직하다고 여겨지고 있는 규정은 임의로 채용할 수 있고, 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 말할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「XX~YY」의 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.

- [0070] 하나의 기술적 사항에 관해서, 「x 이상」 등의 하한치가 복수 존재하는 경우, 또는 「y 이하」 등의 상한치가 복수 존재하는 경우, 당해 상한치 및 하한치로부터 임의로 선택하여 조합할 수 있는 것으로 한다.

- [0071] 1. 폴리카보네이트계 수지 조성물

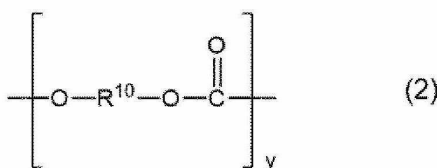
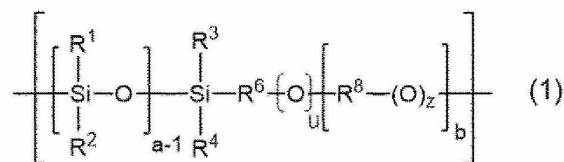
- [0072] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와, 무기 충전제(B)를 함유한다.

- [0073] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 의하면, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체를 얻을 수 있다.

- [0074] <폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)>

- [0075] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는다.

- [0076] [화학식 5]



- [0077]
- [0078] [식 중, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의

알킬렌기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R⁸은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

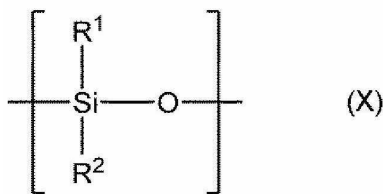
[0079] 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 폴리카보네이트 블록(A-2)와 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 폴리오가노실록세인 구조 부위의 친화성을 높일 수 있다. 그 결과, 성분간의 분리를 줄일 수 있기 때문에, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체가 얻어진다고 추정된다.

[0080] 또한, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조 시에 있어서, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이 유래하는 모노머가 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 그 밖의 원료 성분과의 상용성이 향상된다. 그 결과, 상기 모노머의 반응률을 높여, 폴리오가노실록세인 구조를 높은 랜덤성으로 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 혼입시킬 수 있다고 추정하고 있다. 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 공중합할 수 없었던 미반응 폴리오가노실록세인 및 폴리오가노실록세인이 과잉으로 혼입된 공중합체를 적게 할 수 있고, 그 결과, 그들 성분이 원인으로 생기는 성분간의 분리를 줄일 수 있기 때문에, 인장 특성 및 강성의 균형이 향상된 성형체가 얻어진다고 추정된다.

[0081] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 구성 단위의 하나인 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함한다.

[0082] 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 주쇄 상에 있어서, 가장 근접하는 2개의 폴리카보네이트 결합 사이에 존재하는 구조 단위이며, 하기 일반식(X)로 표시되는 반복 단위를 적어도 하나 포함한다.

[0083] [화학식 6]

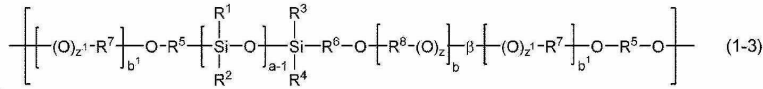
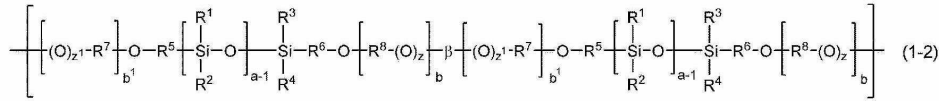
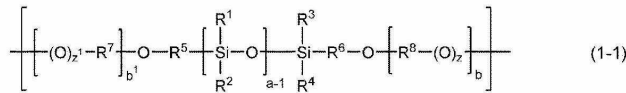


[0084]

[0085] [식 중, R¹ 및 R²는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0086] 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 일반식(1-1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0087] [화학식 7]



[0088]

[0089] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R⁷은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z¹은 0 또는 1을 나타낸다. b¹은 2~200의 정수를 나타낸다. β는, 다이아이소시아네이트 화합물 유래의 2가의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2가의 기를 나타낸다.]

[0090]

식 중, R¹~R⁴로 나타나는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. R¹~R⁴로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다(본 명세서에 있어서의 「각종」이란, 직쇄상 및 모든 분기쇄상의 것을 포함하는 것을 나타내고, 이하 마찬가지로이다.). R¹~R⁴로 나타나는 탄소수 1~10의 알콕시기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일한 알콕시기를 들 수 있다. R¹~R⁴로 나타나는 탄소수 6~12의 아릴기로서는, 페닐기 및 나프틸기를 들 수 있다. R¹~R⁴로 나타나는 탄소수 7~22의 알킬아릴기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일하고, 아릴기 부위가 상기 아릴기와 동일한 알킬아릴기를 들 수 있다.

[0091]

R¹~R⁴로서는, 모두 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 탄소수 7~22의 아릴알킬기인 것이 바람직하고, 모두 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 모두 메틸기인 것이 더 바람직하다.

[0092]

R⁵, R⁶, R⁷, 또는 R⁸로 나타나는 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 및 나프틸렌기를 들 수 있다. R⁵, R⁶, R⁷, 또는 R⁸로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 다이메틸렌기, 트라이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기, 각종 뷰틸렌기를 들 수 있다. 각종 뷰틸렌기는 바람직하게는 테트라메틸렌기이다. R⁵, R⁶, R⁷, 또는 R⁸로 나타나는 알킬아릴렌기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬렌기와 동일하고, 아릴렌기 부위가 상기 아릴렌기와 동일한 알킬아릴렌기를 들 수 있다. 단, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-(당해 기는, -C(=O)O- 및 -OC(=O)-의 어느 것이어도 된다.), -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. R¹¹¹로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R¹¹¹로 나타나는 탄소수 6~10의 아릴기로서는 페닐기, 및 나프틸기를 들 수 있다.

[0093]

R⁵, R⁶, R⁷, 및 R⁸은, 모두 탄소수 1~10의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하며, 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe- 혹은 -CHMeCH₂-) 또는 트라이메틸렌기인 것이 더

바람직하다. R⁵ 및 R⁶은, 더 바람직하게는 트라이메틸렌기이다. R⁷ 및 R⁸은, 더 바람직하게는 다이메틸렌기이다.

[0094] 본 명세서에 있어서, 「-Me」는, 메틸기(-CH₃기)를 나타낸다.

[0095] z 및 z¹은, 각각 1인 것이 바람직하고, z 및 z¹이 모두 1인 것이 보다 바람직하다.

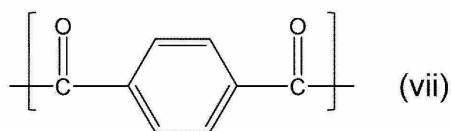
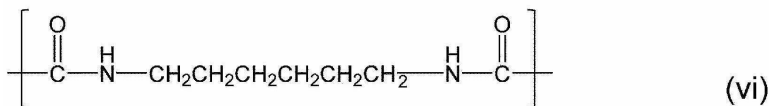
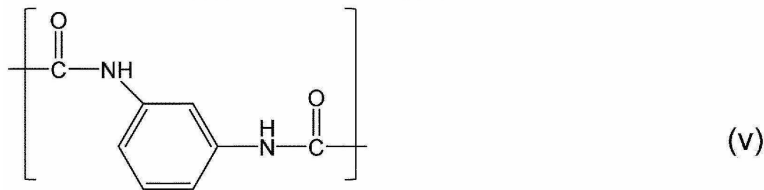
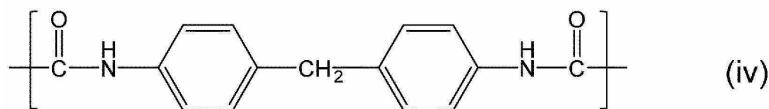
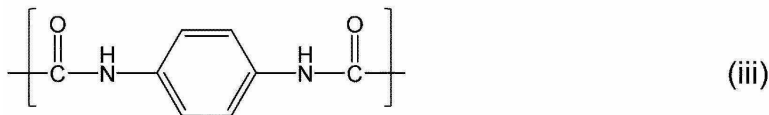
[0096] R¹~R⁸, z, z¹, a, b, 및 b¹이 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도, 상이해도 된다.

[0097] 일반식(1)에 있어서, R¹~R⁴가 모두 메틸기이고, R⁶이 트라이메틸렌기이고, R⁸이 다이메틸렌기이며, z가 1인 것이 더 바람직하고, R¹~R⁴가 모두 메틸기이고, R⁶이 트라이메틸렌기이고, R⁸이 다이메틸렌기이고, z가 1이며, u가 1인 것이 더 바람직하다.

[0098] 일반식(1-1)~(1-3)에 있어서, R¹~R⁴가 모두 메틸기이고, R⁵ 및 R⁶이 모두 트라이메틸렌기이고, R⁷ 및 R⁸이 모두 다이메틸렌기이며, z 및 z¹이 모두 1인 것이 더 바람직하다.

[0099] β로 나타나는 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2가의 기 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠 화물 유래의 2가의 기로서는, 예를 들면, 이하의 일반식(iii)~(vii)로 표시되는 2가의 기를 들 수 있다.

[0100] [화학식 8]



[0101]

[0102] a는 폴리오가노실록세인의 반복 단위수를 나타내고, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 35 이상이며, 그리고 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 300 이하, 더 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 70 이하, 더 바람직하게는 65 이하, 더 바람직하게는 50 이하의 정수이다.

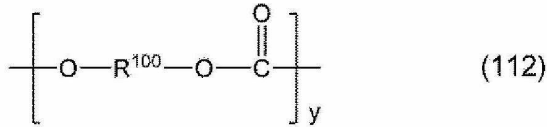
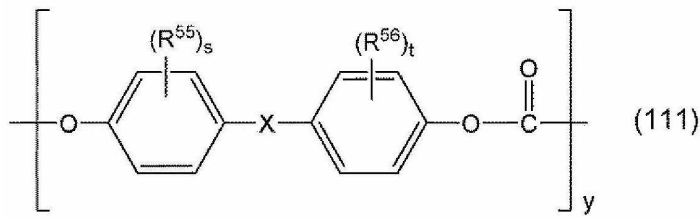
[0103] a의 평균치인 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 35 이상이며, 그리고 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 300 이하, 더 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 70 이하, 더 바람직하게는 65 이하, 더 바람직하게는 50 이하이다. 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수가 상기 범위에 있으면, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 높은 전광선 투과율을 가져, 고투명한 공중합체가 되기 때문에 바람직하다.

[0104] b 및 b¹은 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 반복 단위수를 나타내고, 각각 독립적으로 바람직하게는 2 이상,

보다 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 12 이상이며, 그리고 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 45 이하, 더 바람직하게는 40 이하, 더 바람직하게는 38 이하의 정수이다.

- [0105] b 및 b^1 의 평균치인 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 12 이상이며, 그리고 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 45 이하, 더 바람직하게는 40 이하, 더 바람직하게는 38 이하이다. 상기 범위이면 원료의 입수 용이성 때문에 바람직하다. 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 10 이상이면, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 한층 향상시킬 수 있기 때문에 보다 바람직하고, 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 100 이하이면, 폴리오가노실록세인의 점도 및 용점의 상승에 의한 취급성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 보다 바람직하고, 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 50 이하이면, 수지 중의 폴리오가노실록세인 블록 함유량을, 물성 개량 효과를 유지할 수 있는 양으로 보전할 수 있기 때문에 보다 바람직하다.
- [0106] 상기 일반식(1), 또는 일반식(1-1)~(1-3)에 있어서, z 및 z^1 은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, 바람직하게는 1이다.
- [0107] 상기 일반식(1)에 있어서, u 는 0 또는 1을 나타내고, 바람직하게는 1이다.
- [0108] 상기 일반식(2) 중의 R^{10} 이 나타내는 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들면, 에틸렌기, n -프로필렌기, 아이소프로필렌기, n -뷰틸렌기, 아이소뷰틸렌기, n -펜틸렌기, n -헥실렌기, n -헵틸렌기, n -옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, n -노닐렌기, n -데실렌기, n -운데실렌기, n -도데실렌기, n -트라이데실렌기, n -테트라데실렌기, n -펜타데실렌기, n -헥사데실렌기, n -헵타데실렌기, 및 n -옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 단, 이들은, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.
- [0109] 상기 일반식(2) 중의 R^{10} 이 나타내는 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로데트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 및 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다. 단, 이들은, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.
- [0110] 상기 일반식(2) 중의 R^{10} 이 나타내는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A라고도 한다.), 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인(비스페놀 C라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인(비스페놀 Z라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인(비스페놀 3MZ라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인(비스페놀 HTG라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 하이드로퀴논, 레조시놀(레조신이라고도 한다.) 및 카테콜에서 유래하는 2가의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 이와 같은 2가의 방향족 탄화수소기는, 예를 들면, 제조 시에 상기 화합물을 사용함으로써 유도된다. 단, 이들은, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.
- [0111] 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하고, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위를, 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위 100몰% 중, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더 바람직하게는 98몰% 이상, 더 바람직하게는 99몰% 이상, 더 바람직하게는 100몰% 이상 포함한다.

[0113] [화학식 9]



[0114]

[식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R¹⁰⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

[0116] R⁵⁵ 또는 R⁵⁶으로 나타나는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.

[0117] R⁵⁵ 또는 R⁵⁶으로 나타나는 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R⁵⁵ 또는 R⁵⁶으로 나타나는 알콕시로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일한 알콕시기를 들 수 있다.

[0118] X로 나타나는 탄소수 1~8의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 및 헥사메틸렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1~5의 알킬리덴기가 바람직하다. X로 나타나는 탄소수 2~8의 알킬리덴기로서는, 에틸리덴기, 및 아이소프로필리덴기 등을 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기로서는, 사이클로펜테인다이일기, 사이클로헥세인다이일기, 및 사이클로옥테인다이일기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기가 바람직하다. X가 나타내는 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기 등을 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기로서는, 사이클로헥실리덴기, 3,5,5-트라이메틸사이클로헥실리덴기, 및 2-아다만틸리덴기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬리덴기가 바람직하고, 탄소수 5~8의 사이클로알킬리덴기가 보다 바람직하다. X로 나타나는 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기로서는, 아릴 부위가, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 또는 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기이며, 알킬렌 부위가 상기 알킬렌과 동일한 아릴알킬렌기를 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기로서는, 아릴 부위가, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 또는 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기이며, 알킬리덴 부위가 상기 알킬리덴과 동일한 아릴알킬리덴기를 들 수 있다.

[0119] s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0~2, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다. 그 중에서도, s 및 t가 0이며, X가 단일 결합 또는 탄소수 1~8의 알킬렌기이면 바람직하고, 또한 s 및 t가 0이며, X가 알킬리덴기이면 바람직하고, 특히 s 및 t가 0이며, X가 아이소프로필리덴기이면 적합하다.

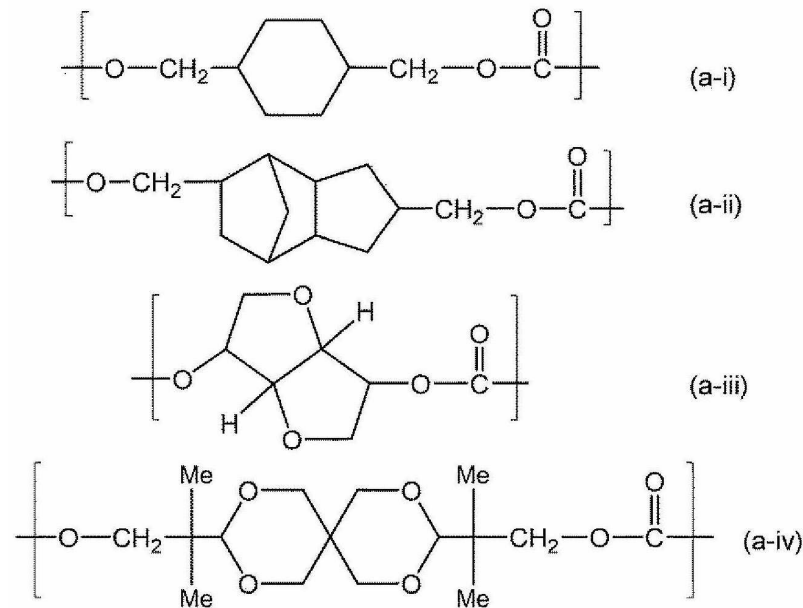
[0120] R¹⁰⁰으로 나타나는, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 2~40의 알킬렌기, 탄소수 4~40의 사이클로알킬렌기, 및 탄소수 4~40의 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 포화 헤테로환식기 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 2~18이고, 보다 바람직하게는 2~10이며, 더 바람직하게는 3~6이다. 상기 사이클로알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 4~20이고, 보다 바람직하게는 5~20이다. 상기 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 포화 헤테로환식기의 탄소수는, 바람직하게는 4~20이고, 보다 바람직하게는 5~20이다.

단, 이들 기는, 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.

[0121] 상기 탄소수 2~40의 알킬렌기로서는, 에틸렌기, n-프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-뷰틸렌기, 아이소뷰틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, n-노닐렌기, n-데실렌기, n-운데실렌기, n-도데실렌기, n-트라이데실렌기, n-테트라데실렌기, n-펜타데실렌기, n-헥사데실렌기, n-헵타데실렌기, 및 n-옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 4~40의 사이클로알킬렌기로서는, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로테트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 및 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 4~40의 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 헤테로환식기로서는, 상기 사이클로알킬렌기 골격 중에 산소 또는 질소 원자를 함유하는 것을 들 수 있다.

[0122] 상기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 구체적으로는, 하기 일반식(a-i)~(a-xiii)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하고, (a-i), (a-ii) 및 (a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하며, (a-v)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 더 바람직하다. 이와 같은 바람직한 구조 단위를 포함함으로써, 보다 높은 투명성이 얻어진다.

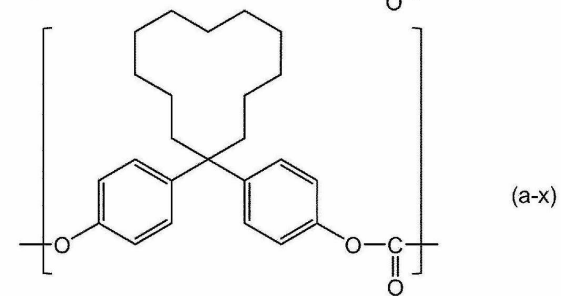
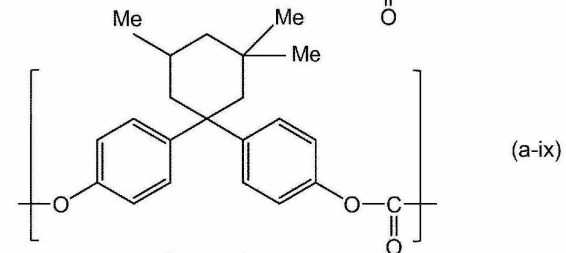
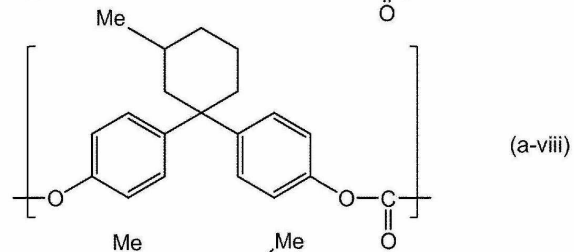
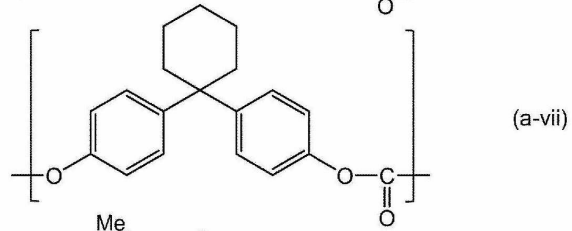
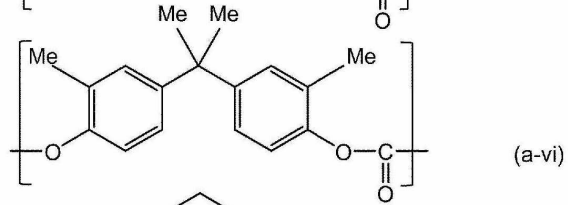
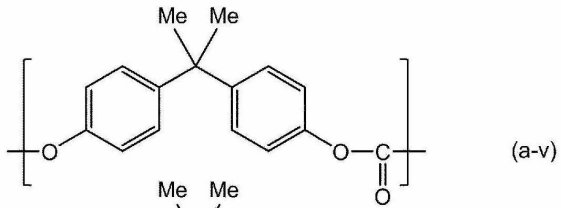
[0123] [화학식 10]



[0124]

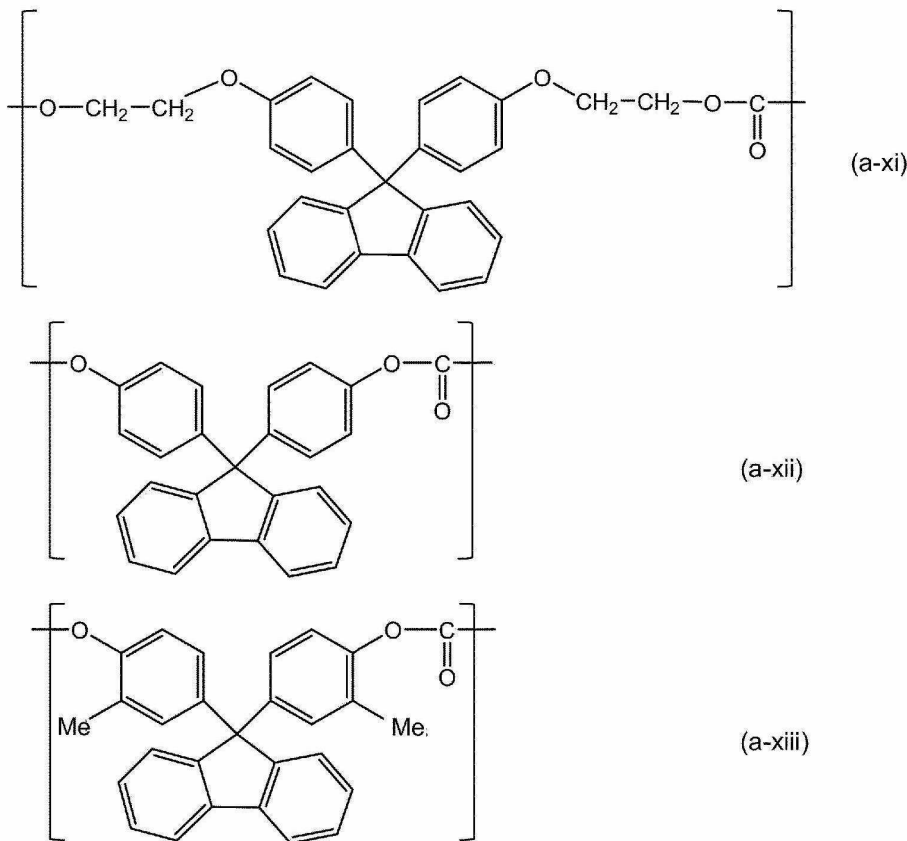
[0125]

[화학식 11]



[0126]

[0127] [화학식 12]



[0128]

[0129] 일반식(2)로 표시되는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구조 단위는, 예를 들면, 제조 시에 당해 화합물을 사용함으로써 유도된다.

[0130] y는, 보다 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 40 이상이며, 그리고 보다 바람직하게는 200 이하, 더 바람직하게는 100 이하이다. y는 20 이상으로 함으로써 공중합체 중의 저분자량 성분의 증가를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. y를 40 이상으로 함으로써 공중합체의 인성이 높아지기 때문에 바람직하다. y를 200 이하로 함으로써 성형 시에 적당한 유동성이 얻어지기 때문에 바람직하고, 100 이하이면 제조 시의 반응 혼합물이 적당한 유동성을 가지므로, 생산성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0131] 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 바람직하게는 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함한다. 본 명세서에 있어서의 주성분이란, 모든 구조에 대한 함유량이 50질량% 이상인 것을 의미한다. 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0132] 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0133] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 그리고 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더 바람직하게는 20

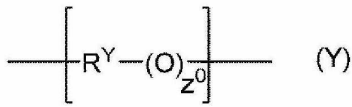
질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하이다.

[0134] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 중에 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 상기 범위이면, 보다 우수한 내충격성 및 투명성을 얻을 수 있다.

[0135] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 폴리카보네이트 블록(A-2)의 함유량은, 바람직하게는 40질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이며, 그리고 바람직하게는 99.9질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.5질량% 이하, 더 바람직하게는 99.0질량% 이하, 더 바람직하게는 97.0질량% 이하이다.

[0136] 본 명세서에 있어서, 「폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」이란, 폴리카보네이트 블록(A-2), 상기 일반식(X)로 표시되는 구조 단위, 하기 일반식(Y)로 표시되는 구조 단위, 및 필요에 따라서 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)가 포함하는 후술하는 말단 정지제에서 유래하는 말단 구조의 합계 질량에 대한, 상기 일반식(X)로 표시되는 구조 단위의 합계 질량의 백분율이다. 후술하는 「폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」 및 「폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」에 대해서도 마찬가지이다.

[0137] [화학식 13]



[0138]

[0139] [식 중, R^Y는 R⁷ 또는 R⁸이다. R^Y가 R⁸인 경우는 z⁰은 z이며, R^Y가 R⁷인 경우는 z⁰은 z¹이다. R⁷, R⁸, z, 및 z¹은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0140] 본 명세서의 기재에 있어서, 「함유량」과 「함유율」은 교환해서 이용할 수 있다.

[0141] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0142] 본 명세서에 있어서의 점도 평균 분자량(Mv)은, 20℃에 있어서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 극한 점도 [η]를 측정하고, 하기 Schnell의 식으로부터 산출한 값이다.

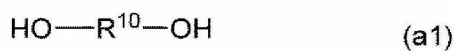
[0143] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$

[0144] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 예를 들면, 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 원료 모노머로서 이용하는 것에 의해, 제조할 수 있다.

[0145] <<다이올 모노머(a1)>>

[0146] 상기 다이올 모노머(a1)은, 하기 일반식(a1)로 표시되는 구조를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 다이올 모노머(a1)로서, 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물을 이용할 수 있다.

[0147] [화학식 14]



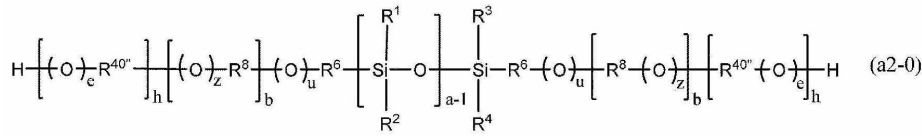
[0148]

[0149] 상기 일반식(a1)에 있어서의 R¹⁰은 상기한 대로이고, 바람직한 것도 마찬가지이다.

[0150] <<폴리오가노실록세인(a2)>>

[0151] 폴리오가노실록세인(a2)는, 하기 일반식(a2-0)으로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0152] [화학식 15]



[0153]

[0154] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b, 및 u는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. 단, 복수 존재하는 R¹, R², R⁶, 및 R⁸은 각각 동일해도 상이해도 된다. R^{40'}는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽에 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 구조를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~40의 탄화수소기를 나타낸다. e 및 h는 0 또는 1을 나타낸다.]

[0155] R^{40'}로 나타나는 탄화수소기는, 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기, 및 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 탄화수소기와, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 2가의 구조가, 적어도 2개 연결된 반복 연쇄 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0156] 상기 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 메틸렌, 및, R¹⁰이 나타내는 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0157] 상기 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, R¹⁰이 나타내는 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0158] 상기 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, R¹⁰이 나타내는, 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

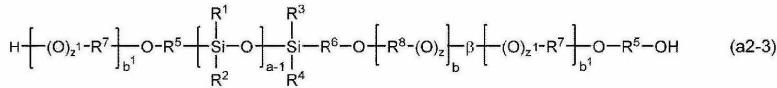
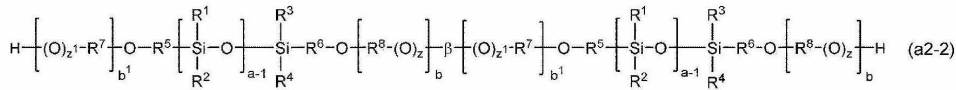
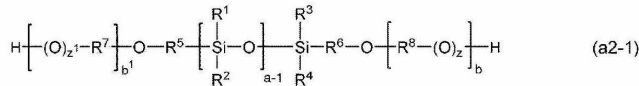
[0159] 상기 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 2가의 구조로서는, -O-, -(C=O)-, -O(C=O)- (당해 2가의 구조는, -O(C=O)- 또는 -(C=O)O-의 어느 것이어도 된다.), -O(C=O)O-, -NR-, -NR-(C=O)- (당해 2가의 구조는, -NR-(C=O)- 또는 -(C=O)-NR-의 어느 것이어도 된다.), -N=CR- (당해 2가의 구조는, -N=CR- 또는 -CR=N-의 어느 것이어도 된다.), -SH, -S-, -S-S- 및 -(S=O)-를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자, 탄소수 1~20의 1가의 지방족 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 1가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 그들은 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0160] 상기 반복 연쇄 구조는, 폴리에터, 폴리아세탈, 폴리락톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리실라이드, 폴리실폰, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 폴리에터, 폴리아크릴레이트, 및 폴리카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리에터를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 폴리에터로서는, 폴리알킬렌 에터가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리트라이메틸렌 글라이콜, 폴리테트라메틸렌 글라이콜이 바람직하다. 상기의 구조는, 다이올 모노머 (a1)과의 친화성을 보다 높여, 보다 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0161] 또한, 상기 반복 연쇄 구조는, -OH, -NH₂, 및 -NRH로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가져도 된다. R은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0162] 폴리오가노실록세인(a2)는, 바람직하게는 하기 일반식(a2-1)~(a2-3)으로 표시되는 어느 하나의 구조를 갖는 모노머이다.

[0163] [화학식 16]



[0164]

[0165] 상기 식 중, R¹~R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, z, z¹, β, a, b, 및 b¹은 상기와 동일한 의미를 나타낸다. 바람직한 것도 마찬가지이고, 바람직한 것의 조합은 마찬가지로 바람직하다.

[0166] 폴리오가노실록세인(a2)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 일본 특허공개 평11-217390호 공보에 기재된 방법에 의하면, 사이클로트라이실록세인과 다이실록세인을 산성 촉매 존재하에서 반응시켜, α, ω-다이하이드로젠 오가노펜타실록세인을 합성하고, 이어서, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에, 해당 α, ω-다이하이드로젠 오가노펜타실록세인에 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머 혹은 폴리머(예를 들면, 폴리알킬렌 에터, 폴리에스터, 폴리카보네이트 등)를 부가 반응시킴으로써, 폴리오가노실록세인을 얻을 수 있다. 또한, 일본 특허 제2662310호 공보에 기재된 방법에 의하면, 옥타메틸사이클로테트라실록세인과 테트라메틸다이실록세인을 황산 등의 산성 촉매의 존재하에서 반응시키고, 얻어진 α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인을 상기와 마찬가지로, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머 혹은 폴리머를 부가 반응시킴으로써, 폴리오가노실록세인을 얻을 수 있다. 한편, α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인은, 그 중합 조건에 의해 그 평균 반복수 a를 적절히 조정하여 이용할 수도 있고, 시판 중인 α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인을 이용해도 된다. 또한, 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머는, 그 중합 조건에 의해 그 평균 반복수 b를 적절히 조정하여 이용할 수도 있고, 시판 중인 편말단 알릴기 변성 올리고머를 이용해도 된다. 편말단 알릴기 변성 올리고머 중, 편말단 알릴기 변성 폴리에틸렌 글라이콜은, 일본 특허 제5652691호 등을 참고로 해서 제조할 수 있다. 또한, 시판 중인 알릴기 변성 폴리에틸렌 글라이콜은 니치유 주식회사제의 유니옥스 PKA-5001, 유니옥스 PKA-5002, 유니옥스 PKA-5003, 유니옥스 PKA-5004, 유니옥스 PKA-5005 등을 들 수 있다.

[0167] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 계면 중합법 또는 용융 중합법(에스터 교환법)에 의해 원료 모노머를 중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 계면 중합법에 의해 제조하는 경우에는, 예를 들면, 일본 특허 공개 2014-80462호 공보 등에 기재된 방법을 채용할 수 있다. 바람직하게는 염기성 촉매의 존재하에, 원료 모노머인 폴리오가노실록세인(a2)와, 다이올 모노머(a1)과, 탄산 에스터 화합물을 용융 중합법에 의해 반응시키는 것에 의해, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 제조할 수 있다. 이때, 말단 정지제를 추가로 가하여 중합 반응을 행해도 된다.

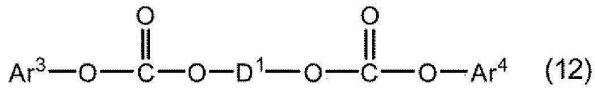
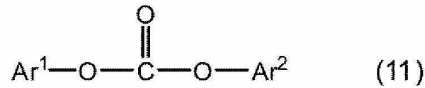
[0168] 용융 중합법은, 계면 중합법에서 필요로 하는 염화 메틸렌 등의 용매를 필요로 하지 않기 때문에, 환경면 및 경제적으로 유리하다. 게다가, 계면 중합법에서 카보네이트원으로서 사용되는 독성이 높은 포스젠을 이용하지 않기 때문에, 제조면에서도 유리하다.

[0169] (탄산 에스터 화합물)

[0170] 탄산 에스터 화합물로서는, 탄산 다이아릴 화합물, 탄산 다이알킬 화합물 및 탄산 알킬아릴 화합물을 들 수 있다.

[0171] 탄산 다이아릴 화합물로서는, 하기 일반식(11)로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(12)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0172] [화학식 17]

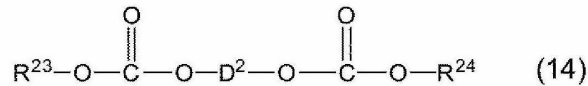
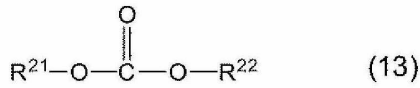


[0173]

[0174] [식(11) 중, Ar¹ 및 Ar²는 각각 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 된다. 식(12) 중, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 되며, D¹은 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0175] 탄산 다이알킬 화합물로서는, 하기 일반식(13)으로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(14)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0176] [화학식 18]

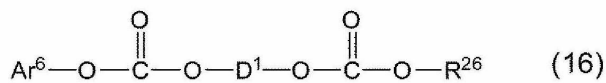
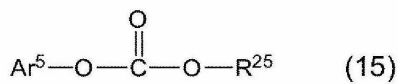


[0177]

[0178] [식(13) 중, R²¹ 및 R²²는 각각 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 된다. 식(14) 중, R²³ 및 R²⁴는 각각 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 상이해도 되며, D²는 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0179] 탄산 알킬아릴 화합물로서는, 하기 일반식(15)로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(16)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0180] [화학식 19]



[0181]

[0182] [식(15) 중, Ar⁵는 아릴기, R²⁵는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타낸다. 식(16) 중, Ar⁶는 아릴기, R²⁶는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기, D¹은 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0183] 탄산 다이아릴 화합물로서는, 다이페닐 카보네이트, 다이톨릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 비스(m-크레질) 카보네이트, 다이나프틸 카보네이트, 비스(다이페닐) 카보네이트, 및 비스페놀 A 비스페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0184] 탄산 다이알킬 화합물로서는, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디사이클로헥실 카보네이트, 및 비스페놀 A 비스메틸 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0185] 탄산 알킬아릴 화합물로서는, 메틸 페닐 카보네이트, 에틸 페닐 카보네이트, 부틸 페닐 카보네이트, 사이클로헥실 페닐 카보네이트, 및 비스페놀 A 메틸 페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.

- [0186] 바람직한 탄산 에스터 화합물은, 다이페닐 카보네이트이다.
- [0187] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에는, 1종 또는 2종 이상의 탄산 에스터 화합물을 이용할 수 있다.
- [0188] (말단 정지제)
- [0189] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에 있어서는, 필요에 따라서 말단 정지제를 이용할 수 있다. 말단 정지제로서는, 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서의 공지된 말단 정지제를 이용하면 되고, 예를 들면, 그 구체적 화합물로서는, 페놀, p-크레졸, p-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-큐밀페놀, p-노닐페놀, 및 p-tert-아밀페놀 등을 들 수 있다. 이들 1가 페놀은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0190] (분기제)
- [0191] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에 있어서는, 분기제를 이용할 수도 있다. 분기제로서는, 플로로글루신, 트라이멜리트산, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인, 1- [α -메틸- α -(4'-하이드록시페닐)에틸] -4- [α' , α' -비스(4"-하이드록시페닐)에틸] 벤젠, α , α' , α'' -트리스(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠, 및 이사틴비스(o-크레졸) 등을 들 수 있다.
- [0192] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 수순에 의해, 용융 중합법으로 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 제조할 수 있다.
- [0193] 다이올 모노머(a1)과, 폴리오가노실록세인(a2)와, 탄산 에스터 화합물을 에스터 교환 반응시킨다. 다이올 모노머에 대한 탄산 에스터 화합물은, 바람직하게는 0.9~1.2배물이고, 보다 바람직하게는 0.98~1.02배물이다.
- [0194] 상기의 에스터 교환 반응에 있어서, 말단 정지제의 존재량이, 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)의 합계량에 대해서, 0.05~10몰%의 범위에 있으면, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 수산기 말단이 충분히 봉지되기 때문에, 내열성 및 내수성이 우수한 폴리카보네이트 수지가 얻어진다는 관점에서 바람직하다. 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)의 합계량에 대한 말단 정지제의 존재량은, 보다 바람직하게는 1~6몰%이다. 말단 정지제는, 미리 반응계에 전량 첨가해 두어도 되고, 또한 미리 반응계에 일부 첨가해 두고, 반응의 진행에 수반하여 잔부를 첨가해도 된다.
- [0195] 다이올 모노머(a1), 폴리오가노실록세인(a2), 및 탄산 에스터 화합물과 함께, 산화 방지제를 동시에 반응기에 투입하여, 산화 방지제 존재하에서 에스터 교환 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0196] 에스터 교환 반응을 행함에 있어서 반응 온도는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면 100~330℃의 범위여도 되고, 바람직하게는 180~300℃의 범위이며, 보다 바람직하게는 200~240℃의 범위이다. 또한, 반응의 진행에 맞추어 점차로 180에서 300℃까지 온도를 올려가는 방법이 바람직하다. 에스터 교환 반응의 온도가 100℃ 이상이면, 반응 속도가 충분히 빨라지고, 한편 330℃ 이하이면, 부반응이 많이 생기지 않고, 생성되는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 착색되는 등의 문제가 생기기 어렵다.
- [0197] 반응 압력은, 사용하는 모노머의 증기압 및/또는 반응 온도에 따라서 설정된다. 반응이 효율 좋게 행해지도록 설정되면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 반응 초기에 있어서는, 1~50atm(760~38,000torr)까지의 대기압(상압) 또는 가압 상태로 하고, 반응 후기에 있어서는, 감압 상태로 하고, 최종적으로는 $1.33\sim 1.33\times 10^4$ Pa(0.01~100torr)로 하는 것이 바람직하다.
- [0198] 반응 시간은, 목표하는 분자량이 될 때까지 행하면 되고, 예를 들면, 0.2~10시간이다.
- [0199] 상기의 에스터 교환 반응은, 예를 들면 불활성 용제의 부존재하에서 행해지지만, 필요에 따라서, 얻어지는 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대해서, 1~150질량부의 불활성 용제의 존재하에 있어서 행해도 된다. 불활성 용제로서는, 다이페닐 에터, 할로젠화 다이페닐 에터, 벤조페논, 폴리페닐 에터, 다이클로로벤젠, 및 메틸나프탈렌 등의 방향족 화합물; 및; 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인, 사이클로옥테인, 및 사이클로데케인 등의 사이클로알케인 등을 들 수 있다.
- [0200] 필요에 따라서 불활성 가스 분위기하에서 행해도 되고, 불활성 가스로서는, 예를 들면 아르곤, 이산화 탄소, 일산화 이질소, 질소 등의 가스; 클로로플루오로탄화수소, 에테인, 프로페인 등의 알케인; 에틸렌이나 프로필렌 등의 알켄 등, 각종의 것을 들 수 있다.

- [0201] 용융 중합법에 있어서는, 촉매로서 염기성 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 염기성 촉매로서는, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물 등의 금속 촉매, 합질소 화합물, 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 등의 유기 촉매 및 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 혹은 조합하여 이용할 수 있다.
- [0202] 염기성 촉매로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의, 유기산염, 무기염, 산화물, 수산화물, 수소화물, 및 알콕사이드; 4급 암모늄 하이드록사이드; 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 등이 바람직하게 이용된다. 염기성 촉매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0203] 알칼리 금속 화합물로서는, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 세슘, 수산화 리튬, 탄산수소 나트륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 세슘, 탄산 리튬, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 아세트산 세슘, 아세트산 리튬, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 세슘, 스테아르산 리튬, 수소화 붕소 나트륨, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 세슘, 벤조산 리튬, 인산수소 이나트륨, 인산수소 이칼륨, 인산수소 이리튬, 페닐 인산 이나트륨, 비스페놀 A의 이나트륨염, 이칼륨염, 이세슘염, 이리튬염, 페놀의 나트륨염, 칼륨염, 세슘염, 리튬염 등을 들 수 있다.
- [0204] 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘, 수산화 스트론튬, 수산화 바륨, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 스트론튬, 탄산 바륨, 이아세트산 마그네슘, 이아세트산 칼슘, 이아세트산 스트론튬, 이아세트산 바륨 등을 들 수 있다.
- [0205] 합질소 화합물로서는, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 트라이메틸벤질암모늄 하이드록사이드 등의 알킬, 아릴기 등을 갖는 4급 암모늄 하이드록사이드류를 들 수 있다. 또한, 트라이에틸아민, 다이메틸벤질아민, 트라이페닐아민 등의 3급 아민류, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등의 이미다졸류를 들 수 있다. 또, 암모니아, 테트라메틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐암모늄 테트라페닐보레이트 등의 염기 혹은 염기성 염 등을 들 수 있다.
- [0206] 금속 화합물로서는 아연 알루미늄 화합물, 저마늄 화합물, 유기 주석 화합물, 안티모니 화합물, 망가니즈 화합물, 타이타늄 화합물, 지르코늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0207] 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염의 구체예로서는, 예를 들면 테트라페닐포스포늄 하이드록사이드, 테트라나프틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라(클로로페닐)포스포늄 하이드록사이드, 테트라(바이페닐)포스포늄 하이드록사이드, 테트라톨릴포스포늄 하이드록사이드, 테트라메틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라에틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 등의 테트라(아릴 또는 알킬)포스포늄 하이드록사이드류, 테트라메틸포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 메틸트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 벤질트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 바이페닐트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라톨릴포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트, 테트라(p-t-부틸페닐)포스포늄 다이페닐 포스페이트, 트라이페닐부틸포스포늄 페놀레이트, 트라이페닐부틸포스포늄 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.
- [0208] 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염은, 합질소 유기 염기성 화합물과 조합하는 것이 바람직하고, 예를 들면 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트의 조합이 바람직하다.
- [0209] 염기성 촉매의 사용량은, 다이올 모노머(a1) 1몰에 대해, 바람직하게는 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 더 바람직하게는 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 몰의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0210] 반응 후기에 촉매 실활제를 첨가할 수도 있다. 사용하는 촉매 실활제로서는, 공지된 촉매 실활제가 유효하게 사용된다. 촉매 실활제로서는, 예를 들면, 설포산의 암모늄염, 및 설포산의 포스포늄염을 들 수 있다.
- [0211] 촉매 실활제의 사용량은 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 중합 촉매를 이용한 경우, 그 촉매 1몰당 바람직하게는 0.5~50몰, 보다 바람직하게는 0.5~10몰, 더 바람직하게는 0.8~5몰이다.
- [0212] 촉매 실활제를 첨가하고, 중합 반응을 종료시킨 후에 산화 방지제를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0213] 용융 중합법에 있어서의 반응은, 연속식, 및 배치식 중 어느 것으로 행해도 된다. 용융 중합에 이용되는 반응장치는, 앵커형 교반 날개, 맥스 블렌드 교반 날개, 혹은 헬리컬 리본형 교반 날개 등을 장비한 중형 반응

장치, 또는 패들 날개, 격자 날개, 혹은 안경 날개 등을 장비한 횡형 반응 장치 중 어느 것이어도 된다. 또 스크루를 장비한 압출기형이어도 된다. 연속식의 경우는, 이러한 반응 장치를 적절히 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0214] <폴리카보네이트계 수지(S)>

[0215] 폴리카보네이트계 수지(S)는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 이외의 폴리카보네이트계 수지(P)(이하, 폴리카보네이트계 수지(P)라고 하는 경우가 있다)를 포함해도 된다.

[0216] 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 함유량은, 내충격성, 인장 특성 및 내약품성의 균형을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상, 더 바람직하게는 99질량% 이상이다. 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 성질을 갖는 수지 조성물을 얻는 관점에서, 예를 들면 100질량% 이하이다.

[0217] 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 7.0질량% 이하이다.

[0218] 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 7.0질량% 이하이다.

[0219] 폴리카보네이트계 수지(S)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0220] <폴리카보네이트계 수지(P)>

[0221] 폴리카보네이트계 수지(P)로서는, 특별히 제한은 없고 여러 가지 공지된 폴리카보네이트계 수지를 사용할 수 있다.

[0222] 폴리카보네이트계 수지(P)는, 바람직하게는, 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)을 포함하지 않고, 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지이다.

[0223] 폴리카보네이트계 수지(P)가 포함하는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위로서는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)가 포함하는 일반식(2)로 표시되는 구조 단위와 동일한 것을 들 수 있다. 바람직한 형태도 동일하다.

[0224] 폴리카보네이트계 수지(P)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트계 수지(P)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리카보네이트계 수지(P)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0225] 폴리카보네이트계 수지(P)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0226] <무기 충전제(B)>

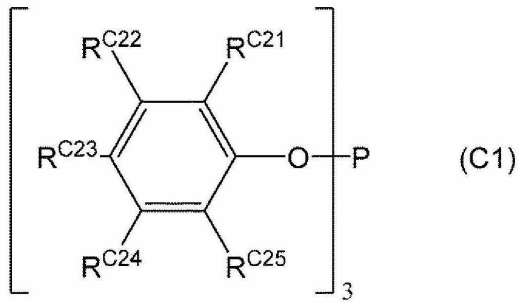
[0227] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 폴리카보네이트계 수지(S)와 무기 충전제(B)를 함유한다. 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 무기 충전제(B)를 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 0.1질량부 이상 100질량부 이하 포함하는 것이 바람직하다. 무기 충전제(B)의 함유량이 0.1질량부 이상이면, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시킬 수 있다. 무기 충전제(B)의 함유량이 100질량부 이하이면, 예를 들면 성형성 및 내충격성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0228] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 무기 충전제(B)의 함유량은, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 보다 바람직하게는 0.5질량부 이상, 더 바람직하게는 1.0질량부 이상, 더 바람직하게는 2.0질량부 이상, 더 바람직하게는 3.0질량부 이상, 더 바람직하게는 4.0질량부 이상이며, 성형성 및 내충격성을 보다 향상시키는 관점에서, 보다 바람직하게는 50질량부 이하, 더 바람직하게는 20질량부 이하, 더 바람직하게는 15질량부 이하, 더 바람직하게는 12질량부 이하이다.
- [0229] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 무기 충전제를, 무기 충전제(B)로서 포함할 수 있다.
- [0230] 무기 충전제(B)로서는, 예를 들면, 유리재(예를 들면, 유리 섬유, 유리 비즈, 유리 플레이크, 유리 파우더 등), 탄소 섬유, 알루미늄 섬유, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 돌로마이트, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화 타이타늄, 산화 철, 산화 아연, 산화 마그네슘, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 아황산 칼슘, 텔크, 클레이, 마이카, 아스베스토스, 규산 칼슘, 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 카본 블랙, 그래파이트, 철분, 납분, 알루미늄분, 및 백색 안료 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있고, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 유리 섬유 및 텔크로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0231] 백색 안료로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 산화 타이타늄, 산화 아연, 및 황화 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다. 이들 백색 안료 중에서도, 산화 타이타늄이, 색조를 보다 백색으로 하는 관점에서 바람직하다.
- [0232] 산화 타이타늄으로서, 그 표면이 폴리올로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 피복은, 폴리카보네이트계 수지 조성물 중에 있어서의 산화 타이타늄의 분산성을 향상시키고, 또한 폴리카보네이트의 분자량 저하를 방지할 수 있다.
- [0233] 산화 타이타늄의 유기 화합물에 의한 표면 처리로서, 폴리올 외에 유기 규소 화합물, 알칸올아민류, 고급 지방산류 등에 의한 표면 피복을 들 수 있다. 또, 예를 들면 폴리올로 표면을 피복하기 전에, 그 산화 타이타늄 표면을 알루미늄, 규소, 마그네슘, 지르코니아 타이타늄, 주석 등의 원소를 포함하는 적어도 1종의 원소의 함수산화물 및/또는 산화물이 피복해도 된다.
- [0234] 산화 타이타늄을 폴리올로 피복할 때에 사용하는 폴리올로서는, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인, 다이트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올프로페인 에톡실레이트, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 트라이메틸올프로페인과 트라이메틸올에테인이 바람직하다.
- [0235] 폴리올로 표면을 피복하는 방법으로서, 습식법과 건식법을 들 수 있다. 습식법은 폴리올과 저비점 용매의 혼합액에 산화 타이타늄을 가하고, 교반 후, 저비점 용매를 제거하는 방법으로 행한다. 건식법은 폴리올과 산화 타이타늄을 웬셀 믹서, 텀블러 등의 혼합기 중에서 혼합하거나, 혹은 폴리올을 용매에 용해시키거나, 혹은 분산시킨 혼합 용액을 산화 타이타늄에 분무하는 방법으로 행한다. 이와 같은 폴리올에 의한 표면을 피복하는 것에 의해, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 물성 저하를 억제하고, 산화 타이타늄의 수지 조성물 중에서의 분산성을 향상시켜, 실버 스트리크 등의 성형 불량을 억제할 수 있다.
- [0236] 산화 타이타늄의 제조 방법은, 염소법, 황산법의 어느 쪽으로 제조된 것도 사용 가능하다. 또한, 산화 타이타늄의 결정 구조는, 루틸형, 아나타제형의 어느 쪽이어도 사용 가능하지만, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 열안정성, 내광성 등의 관점에서 루틸형이 보다 바람직하다.
- [0237] 텔크로서는, 열가소성 수지의 첨가제로서 시판되고 있는 것을 임의로 이용할 수 있다. 텔크는, 마그네슘의 함수 규산염이며, 주성분인 규산과 산화 마그네슘 외에, 미량의 산화 알루미늄, 산화 칼슘, 산화 철을 포함하는 경우가 있고, 이들을 포함하고 있어도 된다. 또한, 평균 입경은 바람직하게는 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 1 μm 이상이며, 바람직하게는 50 μm 이하, 보다 바람직하게는 20 μm 이하의 범위이다. 어스펙트비는 예를 들면 2 이상 20 이하의 범위이다. 이들 평균 입자경, 어스펙트비는 성형 시의 유동성, 성형체에 요구되는 내충격성, 강성 등에 따라 다른 함유 성분 등을 종합적으로 고려해서 결정된다. 또한, 텔크로서는, 지방산 등에 의해 표면 처리된 텔크, 지방산 등의 존재하에 분쇄된 텔크 등도 이용할 수 있다.
- [0238] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물에 있어서, 무기 충전제(B)로서 유리 섬유를 배합한 경우에는, 성형체의 강성을 보다 향상시킬 수 있다. 유리 섬유로서는, 소재로서 함알칼리 유리, 저알칼리 유리, 또는 무알칼리 유리를 이용하여 제조한 것이 바람직하고, 그 섬유의 형태는, 로빙, 밀드 파이버, 촛드 스트랜드 등의 어느 형태여도 된다. 또한, 유리 섬유의 단면이, 편평상이어도 된다. 유리 섬유의 직경은, 3 μm 이상 30 μm 이하인

것이 바람직하고, 길이는 1mm 이상 6mm 이하인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 유리 섬유는 직경이 3 μ m 이상이면, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 강성을 보다 높게 할 수 있고, 30 μ m 이하이면 성형체의 외관이 양호해진다.

- [0239] 유리 섬유의 섬유 길이는, 예를 들면 0.01mm 이상 8mm 이하, 바람직하게는 0.1mm 이상 6mm 이하이다. 또한, 섬유경은, 예를 들면 0.1 μ m 이상 30 μ m 이하 정도, 바람직하게는 0.5 μ m 이상 25 μ m 이하이다. 이들 유리 섬유는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0240] 수지와의 친화성을 높이기 위해서, 아미노실레인계, 에폭시실레인계, 바이닐실레인계, 메타크릴실레인계 등의 실레인계 커블링제, 크로뮴 착화합물 혹은 붕소 화합물 등으로 표면 처리된 유리 섬유를 이용해도 되고, 추가로 수축제를 이용하여 수축 처리를 한 것이어도 된다. 이와 같은 유리 섬유로서는, 아사히 파이버 글라스(주)제의 MA-409C(평균 섬유경 13 μ m), TA-409C(평균 섬유경 23 μ m); 닛폰 덴시 가라스(주)제의 T-511(평균 섬유경 12~14 μ m) 등을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0241] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물이 무기 충전제(B)로서 산화 타이타늄을 포함하는 경우, 무기 충전제(B)의 함유량은, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점, 및 백색 정도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5질량부 이상, 보다 바람직하게는 1.0질량부 이상, 더 바람직하게는 2.0질량부 이상이며, 성형성 및 내충격성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 50질량부 이하, 보다 바람직하게는 40질량부 이하이다.
- [0242] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물이 무기 충전제(B)로서 텔크를 포함하는 경우, 무기 충전제(B)의 함유량은, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점, 및 치수 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5질량부 이상, 보다 바람직하게는 1.0질량부 이상, 더 바람직하게는 2.0질량부 이상, 더 바람직하게는 3.0질량부 이상, 더 바람직하게는 4.0질량부 이상이며, 성형성 및 내충격성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100질량부 이하, 보다 바람직하게는 50질량부 이하, 더 바람직하게는 20질량부 이하, 더 바람직하게는 15질량부 이하, 더 바람직하게는 12질량부 이하, 더 바람직하게는 10질량부 이하, 더 바람직하게는 8.0질량부 이하이다.
- [0243] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물이 무기 충전제(B)로서 유리 섬유를 포함하는 경우, 무기 충전제(B)의 함유량은, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점, 및 치수 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5질량부 이상, 보다 바람직하게는 1.0질량부 이상, 더 바람직하게는 2.0질량부 이상, 더 바람직하게는 3.0질량부 이상, 더 바람직하게는 4.0질량부 이상, 더 바람직하게는 6.0질량부 이상, 더 바람직하게는 8.0질량부 이상이며, 성형성 및 내충격성을 보다 향상시키는 관점, 및 외관을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100질량부 이하, 보다 바람직하게는 50질량부 이하, 더 바람직하게는 20질량부 이하, 더 바람직하게는 15질량부 이하, 더 바람직하게는 12질량부 이하이다.
- [0244] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리카보네이트계 수지(S) 및 무기 충전제(B)의 합계 함유량은, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 전체를 100질량%로 했을 때, 인장 특성 및 강성의 균형을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상, 더 바람직하게는 99질량% 이상이다. 폴리카보네이트계 수지(S) 및 무기 충전제(B)의 합계 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 성질을 갖는 수지 조성물을 얻는 관점에서, 예를 들면 100질량% 이하이다.
- [0245] <산화 방지제(C)>
- [0246] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 산화 방지제(C)를 적절히 함유해도 된다.
- [0247] 산화 방지제(C)는, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제조 시 및 성형 시의 수지의 분해를 억제할 수 있다. 산화 방지제(C)로서는 공지된 것을 이용할 수 있고, 바람직하게는 인계 산화 방지제 및 페놀계 산화 방지제로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다.
- [0248] 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체의, 고온 성형 시의 산화 열화를 억제하는 관점에서, 인계 산화 방지제는, 아릴기를 갖는 인계 산화 방지제인 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식(C1)로 표시되는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0249] [화학식 20]



[0250]

[0251]

식(C1) 중, R^{C21}~R^{C25}는 수소 원자, 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기, 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이며, 동일해도 상이해도 된다. 단, 산화 방지제로서의 효과의 점에서, R^{C21}~R^{C25} 모두가 수소 원자가 되는 경우는 없고, R^{C21}~R^{C25} 중 적어도 2개는 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이다. 바람직하게는, R^{C21}~R^{C25} 중 어느 2개가 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이고 나머지가 수소 원자인 화합물이며, 보다 바람직하게는, R^{C21}~R^{C25} 중 어느 2개가 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이고 나머지가 수소 원자인 화합물 중, R^{C21} 또는 R^{C25}의 적어도 한쪽이 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기인 화합물이다.

[0252]

탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 데실기, 각종 도데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 장기 내습열성 및 장기 내열성을 부여하는 관점에서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 및 각종 옥틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 및 tert-뷰틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하며, tert-뷰틸기가 더 바람직하다.

[0253]

탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 열분해가 일어나기 어려워 장기 내습열성 및 장기 내열성의 향상 효과가 우수하다는 관점에서, R^{C21}~R^{C25}는, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 또는 tert-뷰틸기가 더 바람직하며, 수소 원자 또는 tert-뷰틸기가 보다 더 바람직하다.

[0254]

특히 바람직하게는, R^{C21} 및 R^{C23}이 tert-뷰틸기이며, R^{C22}, R^{C24} 및 R^{C25}가 수소 원자인, 트리스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐) 포스파이트이다.

[0255]

인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트라이페닐 포스파이트, 다이페닐 노닐 포스파이트, 다이페닐 (2-에틸헥실) 포스파이트, 트리스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐) 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 다이페닐 아이소옥틸 포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-다이-tert-뷰틸페닐)옥틸 포스파이트, 다이페닐 아이소데실 포스파이트, 다이페닐 모노(트라이데실) 포스파이트, 페닐 다이아이소데실 포스파이트, 페닐 다이(트라이데실) 포스파이트, 트리스(2-에틸헥실) 포스파이트, 트리스(아이소데실) 포스파이트, 트리스(트라이데실) 포스파이트, 다이뷰틸 하이드로젠 포스파이트, 트라이라우릴 트라이싸이오포스파이트, 테트라키스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐)-4,4'-바이페닐렌 다이포스포나이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 도데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴 다이페놀 트라이데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 테트라데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 펜타데실 포스파이트, 4,4'-뷰틸리덴비스(3-메틸-6-tert-뷰틸페닐)다이(트라이데실) 포스파이트, 비스(2,6-다이-tert-뷰틸-4-메틸페닐)펜타에리트릴 다이포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트릴 다이포스파이트, 다이스테아릴-펜타에리트릴 다이포스파이트, 페닐 비스페놀 A 펜타에리트릴 다이포스파이트, 테트라페닐 다이프로필렌 글라이콜 다이포스파이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-다이-트라이데실포스파이트-5-tert-뷰틸페닐)뷰테인, 3,4,5,6-다이벤조-1,2-옥사포스페인, 트라이페닐포스핀, 다이페닐뷰틸포스핀, 다이페닐옥타데실포스핀, 트리스(p-톨릴)포스핀, 트리스(p-노닐페닐)포스핀, 트리스(나프틸)포스핀, 다이페닐(하이드록시메틸)포스핀, 다이페닐(아세톡시메틸)포스핀, 다이페닐(β-에틸카복시에틸)포스핀, 트리스(p-클로로페닐)포스핀, 트리스(p-플루오로페닐)포스핀, 벤질다이페닐포스핀,

다이페닐(β -사이아노에틸)포스핀, 다이페닐(p-하이드록시페닐)포스핀, 다이페닐(1,4-다이하이드록시페닐)-2-포스핀, 페닐나프틸벤질포스핀, 비스(2,4-다이큐밀페닐)펜타에리트리톨 다이포스파이트 등을 들 수 있다.

[0256] 구체적으로는, 인계 산화 방지제로서, 「Irgafos 168」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irgafos 12」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irgafos 38」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「ADK STAB 329K」((주)ADEKA제, 상표), 「ADK STAB PEP-36」((주)ADEKA제, 상표), 「ADK STAB PEP-8」((주)ADEKA제, 상표), 「Sandstab P-EPQ」(클라리언트 사제, 상표), 「Weston 618」(GE사제, 상표), 「Weston 619G」(GE사제, 상표) 및 「Weston 624」(GE사제, 상표), 「Doverphos S-9228PC」(Dover Chemical사제) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0257] 페놀계 산화 방지제는, 바람직하게는 힌더드 페놀이다. 페놀계 산화 방지제의 구체예로서는, 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥세인다이올-비스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트 다이에틸 에스터, 트리스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)아이소사이아누레이트, 3,9-비스[1,1-다이메틸-2-[β -(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피온일옥시]에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스파이로(5,5)운데케인 등을 들 수 있다.

[0258] 구체적으로는, 페놀계 산화 방지제로서는, 「Irganox 1010」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 1076」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 1330」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 3114」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 3125」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「BHT」(다케다 약품공업(주)제, 상표), 「Cyanox 1790」(사이아나미드사제, 상표) 및 「Sumilizer GA-80」(스미토모 화학(주)제, 상표) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0259] 산화 방지제(C)는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 산화 방지제(C)의 함유량은, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.001질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01질량부 이상, 더 바람직하게는 0.04질량부 이상, 더 바람직하게는 0.08질량부 이상이며, 바람직하게는 1.0질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.50질량부 이하, 더 바람직하게는 0.25질량부 이하, 더 바람직하게는 0.15질량부 이하이다. 산화 방지제(C)를 복수종 이용하는 경우는 합계량이 상기 범위가 된다.

[0260] <첨가제>

[0261] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 무기 충전제(B) 및 산화 방지제(C) 이외의 첨가제를 적절히 함유해도 된다.

[0262] 첨가제로서는, 예를 들면, 무기 충전제(B) 이외의 각종 필러, 열안정제, 가소제, 광안정제, 중합 금속 불활성화제, 난연제, 활제, 대전 방지제, 계면활성제, 향균제, 자외선 흡수제, 이형제 등을 들 수 있다.

[0263] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제조 방법은, 폴리카보네이트계 수지(S)와, 무기 충전제(B)와, 임의의 첨가제를 혼합하는 공정을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리카보네이트계 수지(S)와 무기 충전제(B)와 임의의 첨가물을 혼합기 등을 이용하여 혼합하고, 용융 혼련을 행함으로써 제조할 수 있다. 용융 혼련은, 통상 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 뱀버리 믹서, 드럼 텀블러, 단축 스크루 압출기, 2축 스크루 압출기, 코니더, 다축 스크루 압출기 등을 이용하는 방법에 의해 행할 수 있다. 용융 혼련 시의 가열 온도는, 예를 들면 150℃~300℃, 바람직하게는 220~300℃ 정도의 범위에서 적절히 선정된다.

[0264] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 항복 응력은, 얻어지는 성형체의 인장 특성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 45MPa 이상, 보다 바람직하게는 50MPa 이상, 더 바람직하게는 55MPa 이상, 더 바람직하게는 70MPa 이상, 더 바람직하게는 75MPa 이상, 더 바람직하게는 80MPa 이상이다. 얻어지는 성형체의 인장 특성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 인장 항복 응력은 높으면 높을수록 바람직하기 때문에, 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 내충격성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 200MPa 이하, 보다 바람직하게는 150MPa 이하, 더 바람직하게는 120MPa 이하, 더 바람직하게는 100MPa 이하이다.

[0265] 상기 인장 항복 응력은 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정할 수 있고, 구체

적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

- [0266] 상기 성형편의 성형 조건으로서는, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초이다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 성형편을 얻는다.
- [0267] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단축상의 성형편의 굽힘 강도는, 얻어지는 성형체의 강성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 85MPa 이상, 보다 바람직하게는 100MPa 이상, 더 바람직하게는 110MPa 이상, 더 바람직하게는 120MPa 이상이다. 얻어지는 성형체의 강성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 굽힘 강도는 높으면 높을수록 바람직하기 때문에, 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 내충격성 및 인장 특성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 300MPa 이하, 보다 바람직하게는 200MPa 이하, 더 바람직하게는 160MPa 이하이다.
- [0268] 상기 굽힘 강도는 시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0269] 상기 성형편의 성형 조건으로서는, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초이다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 성형편을 얻는다.
- [0270] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단축상의 성형편의 굽힘 탄성률은, 얻어지는 성형체의 강성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 2450MPa 이상, 보다 바람직하게는 3000MPa 이상, 더 바람직하게는 3450MPa 이상, 더 바람직하게는 3500MPa 이상이다. 얻어지는 성형체의 강성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 굽힘 탄성률은 높으면 높을수록 바람직하기 때문에, 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 내충격성 및 인장 특성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10000MPa 이하, 보다 바람직하게는 5000MPa 이하, 더 바람직하게는 4500MPa 이하이다.
- [0271] 상기 굽힘 탄성률은 시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서 측정할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0272] 상기 성형편의 성형 조건으로서는, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초이다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 성형편을 얻는다.
- [0273] 2. 성형체
- [0274] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 것이다. 당해 성형체는, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 용융 혼련물, 또는 용융 혼련을 거쳐 얻어진 펠릿을 원료로 해서, 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 블로 성형법, 프레스 성형법, 진공 성형법 및 발포 성형법 등에 의해 제조할 수 있다. 특히, 얻어진 펠릿을 이용하여, 사출 성형법 또는 사출 압축 성형법에 의해 성형체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0275] 성형체의 두께는 용도에 따라서 임의로 설정할 수 있고, 특히 성형체의 투명성이 요구되는 경우에는, 0.2~4.0mm가 바람직하고, 0.3~3.0mm가 보다 바람직하며, 0.3~2.0mm가 더 바람직하다. 성형체의 두께가 0.2mm 이상이면, 휨이 생기는 경우가 없어, 양호한 기계 강도가 얻어진다. 또한 성형체의 두께가 4.0mm 이하이면, 높은 투명성이 얻어진다.
- [0276] 성형체에는, 필요에 따라서 하드 코트막, 방담막, 대전 방지막, 반사 방지막의 피막을 형성해도 되고, 2종류 이상의 복합 피막으로 해도 된다.
- [0277] 그 중에서도, 내후성이 양호하여, 경시(經時)적인 성형체 표면의 마모를 막을 수 있기 때문에, 하드 코트막의 피막이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 하드 코트막의 재질은 특별히 한정되지 않고, 아크릴레이트계 하드 코트제, 실리콘계 하드 코트제, 무기계 하드 코트제 등의 공지된 재료를 이용할 수 있다.
- [0278] 본 발명에 따른 성형체는, 예를 들면, 1) 선루프, 도어 바이저, 리어 윈도, 사이드 윈도 등의 자동차용 부품, 2) 건축용 유리, 방음벽, 카포트, 선룸, 그레이팅류 등의 건축용 부품, 3) 철도 차량, 선박용의 창, 4) 텔레비전, 라디오 카세트, 비디오 카메라, 비디오 테이프 레코더, 오디오 플레이어, DVD 플레이어, 전화기, 디스플레이, 컴퓨터, 레지스터, 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 각종 부품, 외관 또는 하우징의 각 부품 등의 전기 기기용 부품, 5) 휴대전화, PDA, 카메라, 슬라이드 프로젝터, 시계, 전자계산기, 계측기, 표시 기기 등의 정밀 기계 등의 케이스 또는 커버류 등의 정밀 기기용 부품, 6) 비닐 하우스, 온실 등의 농업용 부품, 7) 조명 커버나 블라인드, 인테리어 기구류 등의 가구용 부품 등에 적합하게 이용할 수 있다.

[0279] 실시예

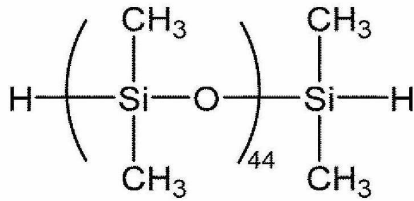
[0280] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서는, 폴리다이메틸실록세인을 PDMS로 약기하는 경우가 있다.

[0281] 1. 말단 변성 폴리오가노실록세인의 제조

[0282] 제조예 1: PDMS-1의 제조

[0283] 질소 분위기하, 아래 식:

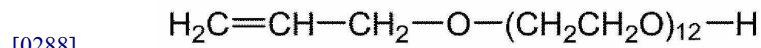
[0284] [화학식 21]



[0285]

[0286] 으로 표시되는 평균 반복 단위수가 45인 폴리오가노실록세인(100g)에, 아래 식:

[0287] [화학식 22]



[0289] 으로 표시되는, 평균 옥시에틸렌쇄 길이가 12인 폴리에틸렌 글라이콜을 폴리오가노실록세인에 대해서 2배물량(35.3g) 가했다. 여기에, 용매로서 톨루엔 338g을 가한 후, 80℃로 보온하고 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체의 톨루엔 용액을, 백금 원자의 질량이 실록세인(-SiMe₂O)_n-에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 반응 온도 110℃에서 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 톨루엔 및 백금 촉매를 제거하여, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 얻었다.

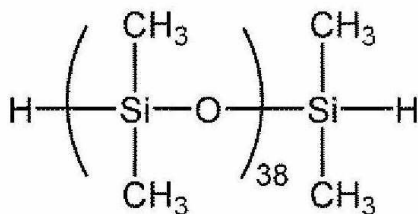
[0290] 제조예 2: PDMS-2의 제조

[0291] 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌쇄 길이를 38로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조하여, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-2를 얻었다.

[0292] 제조예 3: PDMS-3의 제조

[0293] 질소 분위기하, 아래 식:

[0294] [화학식 23]

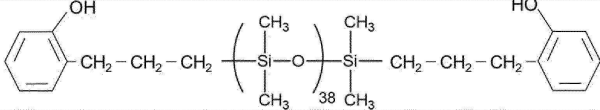


[0295]

[0296] 으로 표시되는, 평균 반복 단위수가 39인, 폴리오가노실록세인에, 2-알릴페놀을, 폴리오가노실록세인에 대해 2배물량 가한 후, 100℃로 보온하고 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체의 톨루엔 용액을 백금 원자의 질량이 실록세인(-SiMe₂O)_n-에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 반응 온도 100℃에서 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 백금 촉매를 제거하여, 알릴페놀 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-3을 얻었다.

[0297] 제조예 1~3에서 얻어진 PDMS-1~PDMS-3의 구조식을 표 1에 나타낸다.

표 1

표 1	
제조예 1	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_{44}-\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
제조예 2	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{38}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_{44}-\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{38}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
제조예 3	

[0298]

[0299] <폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수, 및 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수의 측정 방법>

[0300] 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수는, NMR 측정에 의해, 폴리다이메틸실록세인의 메틸기의 적분치비에 의해 산출했다. 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수는, NMR 측정에 의해, 폴리에틸렌 글라이콜의 다이메틸렌기의 적분치비에 의해 산출했다.

[0301] ¹H-NMR 측정 조건

[0302] NMR 장치: 주식회사 JEOL RESONANCE제 ECA-500

[0303] 프로브: 50TH5AT/FG2

[0304] 관측 범위: -5~15ppm

[0305] 관측 중심: 5ppm

[0306] 펄스 반복 시간: 9초

[0307] 펄스 폭: 45°

[0308] NMR 시료관: 5 φ

[0309] 샘플량: 30~40mg

[0310] 용매: 증류로로폼

[0311] 측정 온도: 23℃

[0312] 적산 횟수: 256회

[0313] 2. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인(PC-POS) 공중합체의 제조

[0314] 제조예 4: PC-POS 공중합체 1의 제조

[0315] 이하의 원료와 조건에서, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조했다.

[0316] 교반 장치, 유출(溜出) 폐놀을 포착하는 트랩, 감압 장치를 구비한 10L의 스테인리스제 반응기에, 다이올 모노머로서 BisP-A(2,489.9g) 및 탄산 다이에스터 화합물로서 DPC(2,500g)(각 원료의 몰 비율: BisP-A/DPC=100/107), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 179.7g 투입하고 150℃에서 이들 원료 모노머를 완전히 용융시키고 반응기 내부를 질소로 치환했다. 촉매로서 0.01mol/L의 수산화 나트륨 1.64mL(전체 다이올 모노머 mol수에 대해 1.5×10⁻⁶배량)를 투입하여 중합을 개시하고, 60분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도 180℃ 및 반응기 내의 기압 200mmHg(26.6kPa)까지 승온 및 감압하고 폐놀 유출량이 0.2L가 될 때까지 반응 조건을 유지했다. 그 후 60분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도 200℃ 및 반응기 내의 기압 10mmHg(1.3kPa)까지 승온 및 감압하고 1.0L의 폐놀을 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다.

- [0317] 다음으로, 120분 정도에 걸쳐서 반응기의 내온을 240℃까지 승온하고 페놀이 1.5L 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다. 계속해서 120분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도를 280℃ 및 반응기 내의 기압을 1mmHg(0.1kPa) 이하까지 조정하여, 페놀을 2L 이상 유출시키고, 소정의 교반 토크가 될 때까지 반응을 계속시켰다. 그 후, 질소를 도입하여 상압까지 복압하고, 실험체로서 p-톨루엔설폰산 부틸 0.037g(NaOH의 물수에 대해 10배량)을 투입했다. 하기 산화 방지제 1 및 산화 방지제 2를 각각, 얻어지는 폴리머에 대해 0.05질량부가 되도록 투입하고, 충분히 교반했다. 그 후, 질소 압력에 의해 반응기 저부로부터 수지 스트랜드를 발출하고 그들을 펠리타이저로 커팅함으로써 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다.
- [0318] 얻어진 PC-POS 공중합체 1의 분석치를 표 2에 나타낸다.
- [0319] 제조에 이용한 원료는 이하와 같다.
- [0320] · BisP-A: 비스페놀 A[이데미쓰 고산(주)제]
- [0321] · DPC: 탄산 다이페닐[미쓰이 화학 파인(주)제]
- [0322] · 0.01mol/L의 수산화 나트륨 수용액[후지필름 와코 준야쿠(주)제]
- [0323] · 산화 방지제(C)
- [0324] 산화 방지제 1: 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐) 포스파이트[BASF 재팬(주)제, Irgafos 168]
- [0325] 산화 방지제 2: 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트][BASF 재팬(주)제, Irganox 1010]
- [0326] 제조예 5: PC-POS 공중합체 2의 제조
- [0327] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1 대신에 PDMS-2를 179.7g 사용한 것 이외에는, 제조예 4와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, PC-POS 공중합체 2를 얻었다.
- [0328] 얻어진 PC-POS 공중합체 2의 분석치를 표 2에 나타낸다.
- [0329] 제조예 6: PC-POS 공중합체 3의 제조
- [0330] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1 대신에 PDMS-3을 179.7g 사용한 것 이외에는, 제조예 4와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, PC-POS 공중합체 3을 얻었다.
- [0331] 얻어진 PC-POS 공중합체 3의 분석치를 표 2에 나타낸다.
- [0332] 2. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 물성 측정
- [0333] (1) 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 포함되는 폴리다이메틸실록세인 함유량의 정량 방법
- [0334] NMR 장치: (주)JEOL RESONANCE제 ECA-500
- [0335] 프로브: TH5 5φ NMR 시료관 대응
- [0336] 관측 범위: -5~15ppm
- [0337] 관측 중심: 5ppm
- [0338] 펄스 반복 시간: 9초
- [0339] 펄스 폭: 45°
- [0340] 적산 횟수: 256회
- [0341] NMR 시료관: 5φ
- [0342] 샘플량: 30~40mg
- [0343] 용매: 중클로로폼
- [0344] 측정 온도: 23℃
- [0345] A: δ 7.3~7.5 부근에 관측되는 페닐부의 메타위의 적분치

- [0346] B: δ 3.3~4.5 부근에 관측되는 PEG부의 메틸렌기의 적분치
- [0347] C: δ 1.50~2.00 부근에 관측되는 비스페놀 A부의 메틸기의 적분치
- [0348] D: δ -0.02~0.4 부근에 관측되는 다이메틸실록세인부의 메틸기의 적분치
- [0349] E: δ 0.52 부근에 관측되는 다이메틸실록세인 말단부의 메틸렌기의 적분치
- [0350] $a=A/2$
- [0351] $b=B/4$
- [0352] $c=(C-e \times 2)/6$
- [0353] $d=D/6$
- [0354] $e=E/2$
- [0355] $T=a+b+c+d$
- [0356] $f=a/T \times 100$
- [0357] $g=b/T \times 100$
- [0358] $h=c/T \times 100$
- [0359] $i=d/T \times 100$
- [0360] $TW=f \times 93+g \times 44+h \times 254+i \times 74.1$
- [0361] $PDMS(wt\%)=(i \times 74.1)/TW \times 100$
- [0362] (2) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 점도 평균 분자량의 측정 방법
- [0363] 우벨로데형 점도계를 이용하여, 20℃에 있어서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 점도를 측정하고, 이로부터 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하여, 다음 식(Schne11의 식)으로 점도 평균 분자량(Mv)을 산출했다.
- [0364] $[\eta]=1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$

표 2

			단위	PC-POS 공중합체		
				1	2	3
투입 조건	다이올 모노머(a1)	BisP-A	몰 비율	100	100	100
	탄산 다이에스터	DPC		107	107	107
	폴리오가노실록세인(a2)	PDMS-1	질량%*	6		
		PDMS-2			6	
PDMS-3					6	
PC-POS 공중합체		폴리다이메틸실록세인 함유량	질량%	4.6	3.1	5.3
		점도 평균 분자량	Mv	20,100	20,050	20,150

- [0365]
- [0366] * 얻어지는 PC-POS 공중합체의 질량(이론치)에 대한, 투입 폴리오가노실록세인(a2)의 질량%를 나타낸다.
- [0367] 얻어지는 PC-POS 공중합체의 질량(이론치)은 [다이올 모노머(a1)의 투입 질량+탄산 다이에스터의 투입 질량+폴리오가노실록세인 질량(a2)의 투입 질량-생성 페놀의 질량(이론치, 탄산 다이에스터의 2배몰양의 페놀)]으로부터 산출했다.
- [0368] 3. 사용한 원료(수지 및 첨가제)
- [0369] 실시예 및 비교예에 있어서 이하의 원료를 사용했다.
- [0370] (1) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)(단, 산화 방지제(C)를 함유한다)
- [0371] · PC-POS 공중합체 1: 상기 제조예 4

- [0372] · PC-POS 공중합체 2: 상기 제조예 5
- [0373] (2) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 이외의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(단, 산화 방지제(C)를 함유한다)
- [0374] · PC-POS 공중합체 3: 상기 제조예 6
- [0375] (3) 무기 충전제(B)
- [0376] · 충전제 1: 유리 섬유(닛폰 덴시 가라스(주)제, T511)
- [0377] · 충전제 2: 텔크(후지 텔크 공업(주)제, FH105)
- [0378] 4. 실시예 1~3 및 비교예 1~2
- [0379] (1) 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제작
- [0380] 표 3에 나타내는 비율로 각 성분을 혼합하여, 2축 압출 성형기[DSM Xplore사제: Micro 15cc Twin Screw Compounder]에 공급하고, 배럴 온도 280℃, 스크루 회전수 50rpm으로 용융 혼련하여, 폴리카보네이트계 수지 조성물을 각각 얻었다.
- [0381] 여기에서, 표 3에 나타내는 각 성분의 배합량의 단위는 질량부이다.
- [0382] (2) 평가용 성형편의 제작
- [0383] 사출 성형기[DSM Xplore사제: 10cc Injection Moulding Machine]를 이용하여, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초인 조건에서, 상기 (1)에서 얻어진 폴리카보네이트계 수지 조성물을 사출 성형하여, 인장 특성 및 강성을 평가하기 위한 성형편(성형체)을 각각 성형했다.
- [0384] (3) 평가
- [0385] 상기 (2)에서 얻어진 평가용 성형편을 이용하여, 하기의 각 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0386] · 인장 특성(인장 항복 응력)
- [0387] 인장 시험기[INSTRON사제: 5567]를 사용하여, 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서, 얻어진 JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 항복 응력을 측정했다. 수치가 클수록, 인장 특성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0388] · 강성(굽힘 강도, 굽힘 탄성률)
- [0389] 굽힘 시험기[INSTRON사제: 5567]를 사용하여, 시험 속도 100mm/분, 측정 온도 23℃, 지점간 거리 60mm의 조건에서, 얻어진 길이 80mm, 폭 10mm, 두께 4mm의 단축상의 성형편의 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률을 각각 측정했다. 수치가 클수록, 강성이 양호한 것을 나타낸다.

표 3

표 3

			실시예 1	실시예 2	비교예 1	실시예 3	비교예 2
PC-POS 공중합체(A)	PC-POS 공중합체 1	질량부	100			100	
	PC-POS 공중합체 2	질량부		100			
PC-POS 공중합체(A) 이외의 PC-POS 공중합체	PC-POS 공중합체 3	질량부			100		100
무기 충전제(B)	충전제 1	질량부	10	10	10		
	충전제 2	질량부				5	5
산화 방지제(C)	산화 방지제 1	질량부	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	산화 방지제 2	질량부	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
평가 결과	인장 항복 응력	MPa	87	87	72	56	43
	굽힘 강도	MPa	133	145	107	90	83
	굽힘 탄성률	MPa	3,600	4,000	3,400	2,500	2,400

[0390]