



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098259
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08G 64/04* (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01) *C08G 77/448* (2006.01)
C08L 83/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08G 64/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7017471
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월13일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/087121
- (87) 국제공개번호 WO 2017/110598
 국제공개일자 2017년06월29일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2015-250579 2015년12월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1코
- (72) 발명자
야마다 아키
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
이시카와 야스히로
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트계 수지 조성물**

(57) 요약

특정한 반복 단위를 포함하고, 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과, 특정한 반복 단위를 포함하고, 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 60 이상 500 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 와, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 및 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 이외의 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 을 포함하고, 상기 (A-1), (A-2) 및 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 64/186 (2013.01)

C08G 77/448 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과,

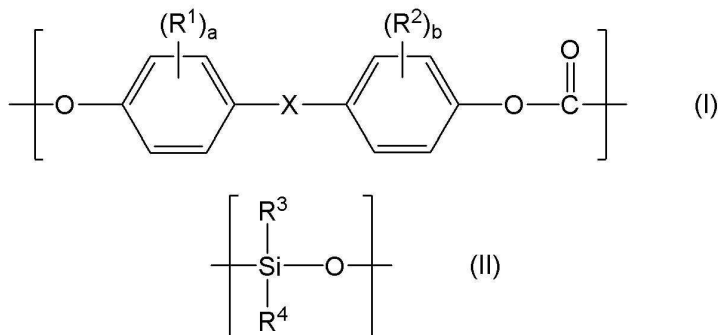
하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 60 이상 500 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 와,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 및 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 이 외의 폴리카보네이트계 수지 (A-3)

을 포함하고,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 10 질량% 이상 인 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[화학식 1]



[식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, 플루오렌디일기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬렌기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. R³ 및 R⁴ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 비율이 70 질량% 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 20 질량% 이상

인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 45 질량% 미만인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율이 10 질량% 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율이 15 질량% 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 10/90 ~ 99/1 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 60/40 ~ 99/1 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 72/28 ~ 99/1 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 20 질량% 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

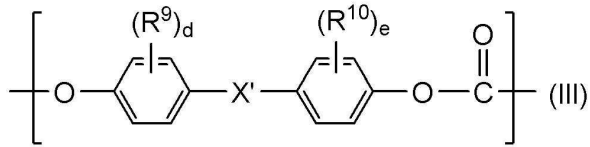
폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 45 질량% 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트계 수지 (A-3) 이 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 반복 단위만으로 이루어지는 폴리카보네이트 수지인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[화학식 2]



[식 중, R⁹ 및 R¹⁰ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X' 는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 20 질량% 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지 조성물의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트계 수지 조성물의 점도 평균 분자량이 18,000 ~ 22,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 50,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 점도 평균 분자량이 19,000 ~ 30,000 인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내충격성, 투명성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (이하, 「PC-POS 공중합체」 라고 약기하는 경우가 있다) 는, 그 높은 내충격성, 내약품성, 및 난연성 등의 우수한 성질로부터 주목받고 있다. 그 때문에, 전기·전자 기기 분야, 자동차 분야 등의 다양한 분야에 있어서 폭넓게 이용이 기대되고 있다. 특히, 휴대 전화, 모바일 퍼스널 컴퓨터, 디지털 카메라, 비디오 카메라, 전동 공구 등의 케이싱, 및 그 밖의 일용품으로의 이용이 넓어지고 있다.

[0003] 통상적으로, 대표적인 폴리카보네이트로는, 원료의 2 가 페놀로서, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [통칭 : 비스페놀 A] 를 사용한 호모폴리카보네이트가 일반적으로 사용되고 있다. 이 호모폴리카보네이트의 난연성이나 내충격성 등의 물성을 개량하기 위해서, 폴리오르가노실록산을 공중합 모노머로서 사용한 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체를 상기 호모폴리카보네이트에 혼합하여, 폴리카보네이트계 수지 조성물로 하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1).

[0004] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 내충격성, 특히 저온하에서의 내충격성을 개선하는 경우에는, 특허문헌 2 에 개시하는 바와 같이, 사슬 길이가 긴 폴리오르가노실록산을 공중합체의 원료로서 사용하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이 방법에서는, 투명성이 저하된다는 문제가 있었다.

[0005] 반대로, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 투명성을 보다 개선하기 위해서는, 비교적 사슬 길이가 짧은 폴리오르가노실록산을 공중합체의 원료로서 사용하는 방법이 알려져 있다 (특허문헌 3, 4 참조). 이 방법에서는, 내충격성이 저하된다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평5-140461호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-246430호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평8-81620호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2011-46911호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 내충격성, 특히 저온 내충격성이 우수함과 함께 투명성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 우수한 내충격성, 특히 저온하에서의 내충격성을 갖는, 사슬 길이가 긴 폴리오르가노실록산 블록을 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 투명성을 개선하기 위해서, 투명성이 높은 호모폴리카보네이트계 수지와 혼합한 경우이더라도, 투명성의 향상 효과에는 아직 개선점이 남는다.

[0009] 본 발명자 등은, 예의 검토한 결과, 단사슬 길이의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체와, 장사슬 길

이의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산과, 그 밖의 폴리카보네이트 수지를 포함하는 특정한 폴리카보네이트계 수지 조성물로 함으로써, 이러한 과제를 해결하는 것을 알아내었다.

[0010]

즉, 본 발명은 하기 [1] ~ [19] 에 관한 것이다.

[0011]

[1] 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과,

[0012]

하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 60 이상 500 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 와,

[0013]

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 및 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 이외의 폴리카보네이트계 수지 (A-3)

[0014]

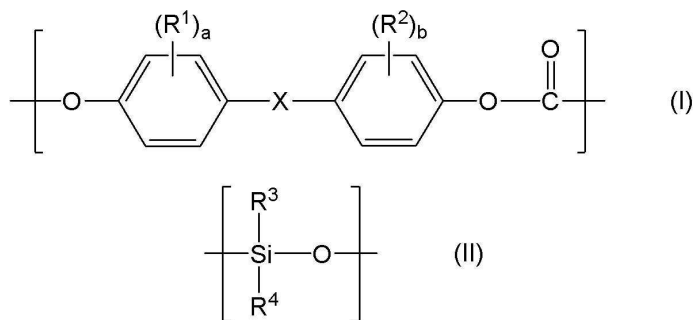
을 포함하고,

[0015]

폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0016]

[화학식 1]



[0017]

[0018]

[식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, 플루오렌디일기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬렌기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]

[0019]

[2] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 비율이 70 질량% 이하인, 상기 [1] 에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0020]

[3] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 20 질량% 이상인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0021]

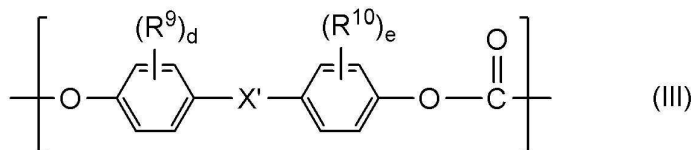
[4] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 45 질량% 미만인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0022]

[5] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율이 10 질량% 이상인, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

- [0023] [6] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율이 15 질량% 이상인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0024] [7] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 10/90 ~ 99/1 인, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0025] [8] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 60/40 ~ 99/1 인, 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0026] [9] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 가, 72/28 ~ 99/1 인, 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0027] [10] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 20 질량% 인, 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0028] [11] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 45 질량% 인, 상기 [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0029] [12] 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 이 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 반복 단위만으로 이루어지는 폴리카보네이트 수지인, 상기 [1] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0030] [화학식 2]



- [0031] .
- [0032] [식 중, R⁹ 및 R¹⁰ 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X' 는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리렌기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]
- [0033] [13] 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 20 질량% 인, 상기 [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0034] [14] 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 상기 [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0035] [15] 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물의 점도 평균 분자량이 18,000 ~ 22,000 인, 상기 [1] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0036] [16] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 상기 [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0037] [17] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 30,000 인, 상기 [1] ~ [16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0038] [18] 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 점도 평균 분자량이 12,000 ~ 50,000 인, 상기 [1] ~ [17] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0039] [19] 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 점도 평균 분자량이 19,000 ~ 30,000 인, 상기 [1] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하면, 저온 내충격성을 포함하는 내충격성, 투명성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 바람직하다고 알려져 있는 규정은 임의로 채용할 수 있으며, 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 말할 수 있다. 또, 본 명세서에 있어서, 「XX ~ YY」의 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.

[0042] 본 발명은, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과,

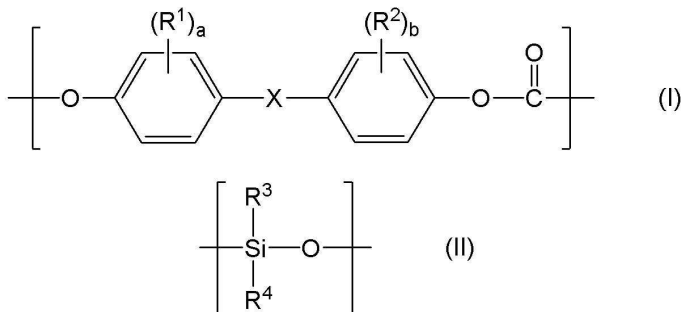
[0043] 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함하고, 상기 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 60 이상 500 미만인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 와,

[0044] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 및 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 이외의 폴리카보네이트계 수지 (A-3)

[0045] 을 포함하고,

[0046] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다 :

[0047] [화학식 3]



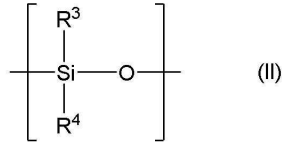
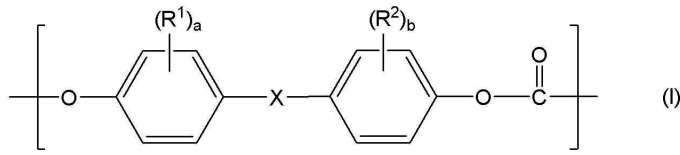
[0048]

[0049] [식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X 는, 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, 플루오렌디일기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬렌기, 탄소수 7 ~ 15 의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. R³ 및 R⁴ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타낸다. a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]

[0050] [폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체]

[0051] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 중에 포함되는 (A-1) 및 (A-2) 성분인 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체는, 상기 서술한 바와 같이, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록을 포함한다 :

[0052] [화학식 4]



[0053]

[0054] 상기 일반식 (I) 중, R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 나타내는 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0055] R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 나타내는 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기 (「각종」이란, 직사슬형 및 모든 분기 사슬형의 것을 포함하는 것을 나타내며, 이하 동일하다.), 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 나타내는 알콕시기로는, 알킬기 부위가 상기 알킬기인 경우를 들 수 있다.

[0056] X 가 나타내는 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있으며, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 바람직하다. X 가 나타내는 알킬리렌기로는, 에틸리렌기, 이소프로필리렌기 등을 들 수 있다. X 가 나타내는 시클로알킬렌기로는, 시클로펜탄디일기나 시클로헥산디일기, 시클로옥탄디일기 등을 들 수 있으며, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬렌기가 바람직하다. X 가 나타내는 시클로알킬리렌기로는, 예를 들어, 시클로헥실리렌기, 3,5,5-트리메틸시클로헥실리렌기, 2-아다만틸리렌기 등을 들 수 있으며, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬리렌기가 바람직하고, 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬리렌기가 보다 바람직하다. X 가 나타내는 아릴알킬렌기의 아릴 부위로는, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트릴기 등의 고리 형성 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기를 들 수 있다. X 가 나타내는 아릴알킬리렌기의 아릴 부위로는, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트릴기 등의 고리 형성 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기를 들 수 있다.

[0057] a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내며, 바람직하게는 0 ~ 2, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.

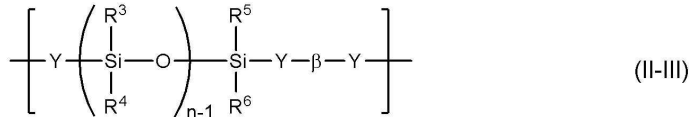
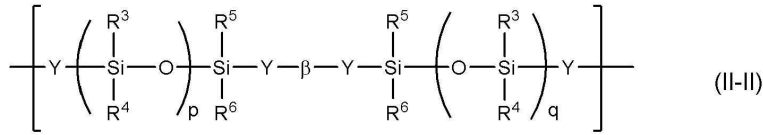
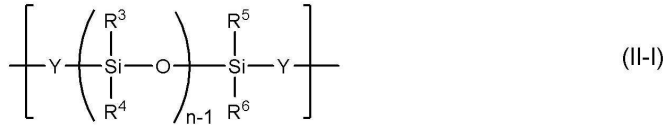
[0058] 그 중에서도, a 및 b 가 0 이고, X 가 단결합 또는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기인 것, 또는 a 및 b 가 0 이고, X 가 탄소수 3 의 알킬렌기, 특히 이소프로필리렌기인 것이 적합하다.

[0059] 상기 일반식 (II) 중, R^3 또는 R^4 가 각각 독립적으로 나타내는 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다. R^3 또는 R^4 가 각각 독립적으로 나타내는 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R^3 또는 R^4 가 각각 독립적으로 나타내는 알콕시기로는, 알킬기 부위가 상기 알킬기인 경우를 들 수 있다. R^3 또는 R^4 가 각각 독립적으로 나타내는 아릴기로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0060] 또한, R^3 및 R^4 가 모두 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내는 것이 바람직하고, 모두 메틸기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 상기 일반식 (II) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 블록은, 보다 구체적으로는, 하기 일반식 (II-I) ~ (II-III) 으로 나타내는 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0062] [화학식 5]



[0063]

[0064] [식 중, R³ ~ R⁶ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내며, 복수의 R³ ~ R⁶ 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

Y 는 -R⁷O-, -R⁷COO-, -R⁷NH-, -R⁷NR⁸-, -COO-, -S-, -R⁷COO-R⁹-O-, 또는 -R⁷O-R¹⁰-O- 를 나타내며, 복수의 Y 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 R⁷ 은, 단결합, 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형 알킬렌기, 지방족기 및 방향족기를 포함하는 2 개의 유기 잔기, 치환 또는 무치환의 아릴렌기, 또는 디아릴렌기를 나타낸다.

R⁸ 은, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타낸다. R⁹ 는, 디아릴렌기를 나타낸다. R¹⁰ 은, 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형 알킬렌기, 또는 디아릴렌기를 나타낸다. β 는, 디이소시아네이트 화합물 유래의 2 개의 기, 또는 디카르복실산 혹은 디카르복실산의 할로겐화물 유래의 2 개의 기를 나타낸다. n 은 폴리오르가노실록산의 평균 사슬 길이를 나타낸다. p 와 q 는 각각 1 이상의 정수이며, p 와 q 의 합은 n-2 이다.]

[0065] R³ ~ R⁶ 이 각각 독립적으로 나타내는 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자들 들 수 있다. R³ ~ R⁶ 이 각각 독립적으로 나타내는 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R³ ~ R⁶ 이 각각 독립적으로 나타내는 알콕시기로는, 알킬기 부위가 상기 알킬기인 경우를 들 수 있다. R³ ~ R⁶ 이 각각 독립적으로 나타내는 아릴기로는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

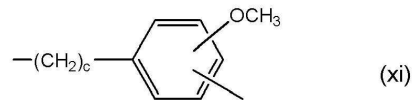
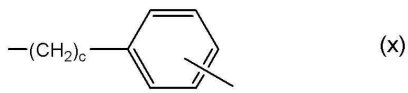
[0066] R³ ~ R⁶ 으로는, 모두, 바람직하게는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기이다.

[0067] 일반식 (II-I), (II-II) 및/또는 (II-III) 중의, R³ ~ R⁶ 이 모두 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0068] Y 가 나타내는 -R⁷O-, -R⁷COO-, -R⁷NH-, -R⁷NR⁸-, -COO-, -S-, -R⁷COO-R⁹-O-, 또는 -R⁷O-R¹⁰-O- 에 있어서의 R⁷ 이 나타내는 직사슬 또는 분기 사슬 알킬렌기로는, 탄소수 1 ~ 8, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기를 들 수 있으며, 고리형 알킬렌기로는, 탄소수 5 ~ 15, 바람직하게는 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬렌기를 들 수 있다.

[0069] R⁷ 이 나타내는 지방족기 및 방향족기를 포함하는 2 개의 유기 잔기는, 방향고리에 알콕시기, 알킬기와 같은 치환기를 추가로 갖고 있어도 되며, 그 구체적 구조로는, 예를 들어, 하기의 일반식 (x) 또는 (xi) 의 구조를 나타낼 수 있다. 또한, 하기 일반식의 경우 알킬렌기가 Si 에 결합하고 있다.

[0070] [화학식 6]



[0071]

[0072] (식 중 c 는 양의 정수를 나타내고, 통상적으로 1 ~ 6 의 정수이다)

[0073] R^7 , R^9 및 R^{10} 이 나타내는 디아릴렌기란, 2 개의 아릴렌기가 직접, 또는 2 개의 유기 기를 개재하여 연결된 기를 말하며, 구체적으로는 $-Ar^1-W-Ar^2-$ 로 나타내는 구조를 갖는 기이다. 여기서, Ar^1 및 Ar^2 는, 아릴렌기를 나타내며, W 는 단결합, 또는 2 개의 유기 기를 나타낸다. W 가 나타내는 2 개의 유기 기는, 예를 들어 이소프로필렌기, 메틸렌기, 디메틸렌기, 트리메틸렌기이다.

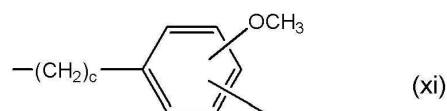
[0074] R^7 , Ar^1 및 Ar^2 가 나타내는 아릴렌기로는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트릴렌기 등의 고리 형성 탄소 수 6 ~ 14 의 아릴렌기를 들 수 있다. 이들 아릴렌기는, 알콕시기, 알킬기 등의 임의의 치환기를 추가로 갖고 있어도 된다.

[0075] R^8 이 나타내는 알킬기로는 탄소수 1 ~ 8, 바람직하게는 1 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 사슬의 것이다. 알케닐기로는, 탄소수 2 ~ 8, 바람직하게는 2 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 사슬의 것을 들 수 있다. 아릴기로는 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 아르알킬기로는, 페닐메틸기, 페닐에틸기 등을 들 수 있다.

[0076] R^{10} 이 나타내는 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형 알킬렌기는, R^7 과 동일하다.

[0077] Y 로는, 바람직하게는 $-R^7O-$ 로서, R^7 이 지방족기 및 방향족기를 포함하는 2 개의 유기 잔기이고, 특히 $-R^7O-$ 는 알킬기를 갖는 페놀계 화합물의 2 개의 잔기이고, 예를 들어 알릴페놀 유래의 2 개의 유기 잔기나 오이게놀 유래의 2 개의 유기 잔기가 보다 바람직하고, 구체적으로는 다음 식으로 나타낸다.

[0078] [화학식 7]



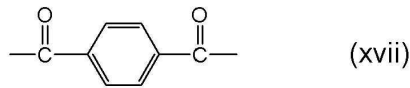
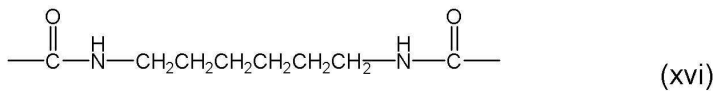
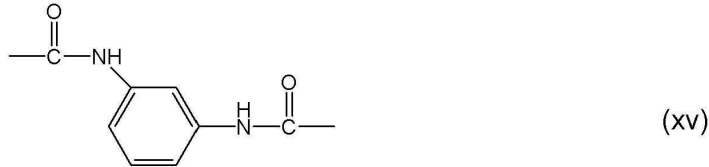
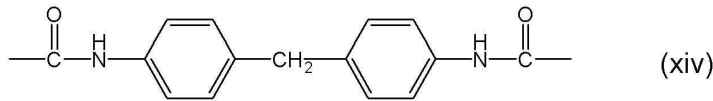
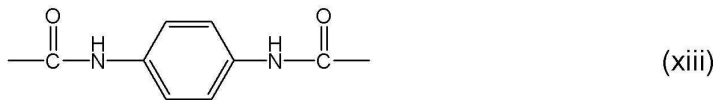
[0079]

[0080] (식 중 c 는 양의 정수를 나타내며, 통상적으로 1 ~ 6 의 정수이다)

[0081] 또한, 식 (II-II) 중의 p 및 q 에 대해서는, $p = q$, 즉, $p = (n - 2)/2$, $q = (n - 2)/2$ 인 것이 바람직하다.

[0082] 또, β 는, 디이소시아네이트 화합물 유래의 2 개의 기 또는 디카르복실산 또는 디카르복실산의 할로겐화물 유래의 2 개의 기를 나타내며, 예를 들어, 이하의 일반식 (xiii) ~ (xvii) 로 나타내는 2 개의 기를 들 수 있다.

[0083] [화학식 8]



[0084]

[0085] [폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1)]

[0086] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 은, 상기 (II) 로 나타내는 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만인 것을 필요로 한다. 즉, 식 (II-I) 및 (II-III) 중의 n 이 20 이상 60 미만이 되고, (II-II) 인 경우에는 p 와 q 의 합에 2 를 더한 수가 상기 범위가 된다. 그 평균 사슬 길이는 핵 자기 공명 (NMR) 측정에 의해 산출된다. 당해 사슬 길이는, 바람직하게는 25 ~ 55, 보다 바람직하게는 30 ~ 45 이다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 평균 사슬 길이가 20 이상 60 미만이면, 우수한 투명성이 얻어진다.

[0087] 상기 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 중에 포함되는 폴리오르가노실록산 양 (상기 식 (II) 로 나타내는 폴리오르가노실록산 블록 함유율. 이하 동일.) 은, 바람직하게는 1 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 10 질량% 이다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 중의 폴리오르가노실록산 양이 상기 범위이면, 우수한 투명성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0088] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 12,000 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 15,000 ~ 25,000, 더욱 바람직하게는 16,000 ~ 19,000 이다. 점도 평균 분자량의 산출 방법은, 후술한다.

[0089] [폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2)]

[0090] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 는, 상기 (II) 로 나타내는 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이가 60 이상 500 미만인 것을 필요로 한다. 즉, 식 (II-I) 및 (II-III) 중의 n 이 60 이상 500 미만이 되고, (II-II) 인 경우에는 p 와 q 의 합에 2 를 더한 수가 상기 범위가 된다. 그 평균 사슬 길이는 핵 자기 공명 (NMR) 측정에 의해 산출된다. 당해 사슬 길이는, 바람직하게는 70 ~ 300, 보다 바람직하게는 80 ~ 200 이다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 사슬 길이가 60 이상 500 미만이면, 우수한 내충격성이 얻어진다.

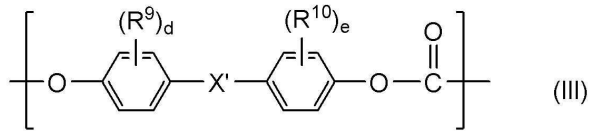
[0091] 상기 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 중에 포함되는 폴리오르가노실록산 양은, 바람직하게는 1 ~ 45 질량%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 35 질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 10 질량% 이다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 중의 폴리오르가노실록산 양이 상기 범위이면, 우수한 내충격성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0092] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 12,000 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 15,000 ~ 25,000, 더욱 바람직하게는 16,000 ~ 19,000 이다. 점도 평균 분자량의 산출 방법은, 후술한다.

[0093] [폴리카보네이트계 수지 (A-3)]

[0094] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 중에는, 또한 (A-1) 및 (A-2) 이외의 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 을 포함한다. 그 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 은 바람직하게는 방향족 폴리카보네이트계 수지이고, 보다 바람직하게는 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 반복 단위만으로 이루어지는 방향족 폴리카보네이트계 수지이다.

[0095] [화학식 9]



[0096]

[0097] [식 중, R⁹ 및 R¹⁰ 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타낸다. X' 는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO- 를 나타낸다. d 및 e 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.]

[0098] R⁹ 및 R¹⁰ 의 구체예로는, 상기 R¹ 및 R² 와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. R⁹ 및 R¹⁰ 으로는, 보다 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기이다. X' 의 구체예로는, 상기 X 와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. d 및 e 는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 0 ~ 2, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.

[0099] 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 12,000 ~ 50,000, 보다 바람직하게는 15,000 ~ 35,000, 더욱 바람직하게는 17,000 ~ 33,000, 특히 바람직하게는 19,000 ~ 30,000 이다. 점도 평균 분자량의 산출 방법은 후술한다.

[0100] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량에 있어서의, 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 10 질량% 이상인 것을 필요로 한다. 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율이 상기 10 질량% 이상이면, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 우수한 투명성 및 내열성을 얻을 수 있다. 상기 3 성분의 합계 중량에 있어서의 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율은 바람직하게는 20 질량% 이상이다. 또, 상기 3 성분의 합계 중량에 있어서의 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 비율은 바람직하게는 45 질량% 미만, 보다 바람직하게는 43 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0101] 또, 본 발명에 있어서의 상기 3 성분 중 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 에 대해서는 이하의 양 범위가 각각 독립적으로 바람직하고, 이 범위이면, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1), 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 및 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 합계 중량이 100 이 되는 범위에서, 각각 임의의 값을 취할 수 있다.

[0102] 상기 3 성분의 합계 중량에 있어서의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 비율이 70 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 의 비율이 70 질량% 이하이면, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 우수한 투명성을 유지함과 함께 우수한 내충격성을 유지할 수 있다.

[0103] 상기 3 성분의 합계 중량에 있어서의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율은 10 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상이다. 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 비율이 10 질량% 이상이면, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 우수한 내충격성을 유지할 수 있다.

[0104] 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 과 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-2) 의 중량비 (A-1)/(A-2) 는, 바람직하게는 10/90 ~ 99/1, 보다 바람직하게는 60/40 ~ 99/1, 더욱 바람직하게는 72/28 ~ 99/1, 특히 바람직하게는 75/25 ~ 99/1 이다. 중량비 (A-1)/(A-2) 가 상기 범위가 됨으로써, 저온 내충격성을 포함하는 우수한 내충격 특성과, 우수한 투명성을 충분히 얻을 수 있다.

[0105] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오르가노실록산 양은, 바람직하게는 1 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 15 질량, 더욱 바람직하게는 2 ~ 10 질량% 이다. 폴리카보네이트계 수지 조성물 중

의 폴리오르가노실록산 양이 1 ~ 20 질량% 이면, 보다 우수한 투명성 및 내충격성을 얻을 수 있다.

[0106] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 점도 평균 분자량 M_v 는 사용되는 용도나 제품에 따라, 목적으로 하는 분자량이 되도록 분자량 조절제 등을 사용함으로써 적절히 조정할 수 있지만, 바람직하게는 12,000 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 15,000 ~ 25,000, 더욱 바람직하게는 18,000 ~ 22,000, 특히 바람직하게는 18,400 ~ 22,000 이다. 점도 평균 분자량이 12,000 이상이면, 충분한 성형품의 강도를 얻을 수 있다. 30,000 이하이면, 열 열화를 일으키지 않는 온도에서 사출 성형이나 압출 성형을 실시할 수 있다.

[0107] 상기 점도 평균 분자량 (M_v) 은, 20 °C 에 있어서의 염화메틸렌 용액 (농도 : g/ℓ) 의 극한 점도 $[\eta]$ 를 측정하고, 하기의 Schnell 식으로부터 산출한 값이다.

수학식 1

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

[0108]

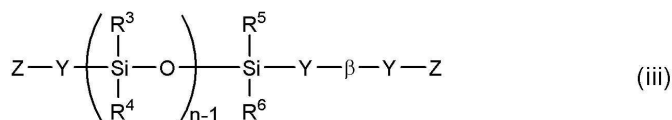
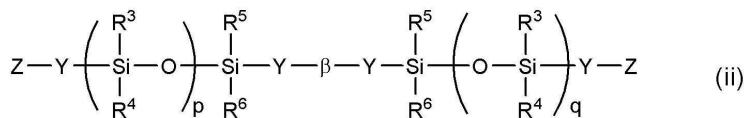
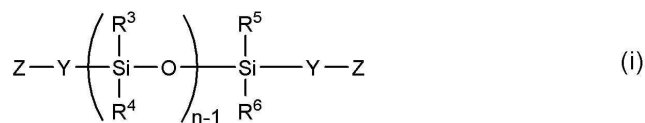
[0109] [폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 제법]

[0110] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 성분 (A-1) 및 (A-2) 에 상당하는 상기 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체는, 계면 중합법 (포스젠법), 피리딘법, 에스테르 교환법 등의 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 특히 계면 중합법의 경우에, PC-POS 공중합체를 포함하는 유기상과, 미반응물이나 촉매 잔류물 등을 포함하는 수상의 분리 공정이 용이해지고, 또 알칼리 세정, 산 세정, 순수 세정에 의한 각 세정 공정에 있어서의 PC-POS 공중합체를 포함하는 유기상과 수상의 분리가 용이해진다. 그 때문에, 효율적으로 PC-POS 공중합체가 얻어진다. PC-POS 공중합체를 제조하는 방법으로서, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2005-60599호 등에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

[0111] 구체적으로는, 후술하는 미리 제조된 방향족 폴리카보네이트 올리고머와, 폴리오르가노실록산을, 비수용성 유기 용매 (염화메틸렌 등) 에 용해시키고, 2 가 폐놀계 화합물 (비스페놀 A 등) 의 알칼리성 화합물 수용액 (수산화나트륨 수용액 등) 을 첨가하고, 중합 촉매로서 제 3 급 아민 (트리에틸아민 등) 이나 제 4 급 암모늄염 (트리메틸벤질암모늄클로라이드 등) 을 사용하고, 말단 정지제 (p-t-부틸페놀 등의 1 가 폐놀) 의 존재하, 계면 중축합 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또, PC-POS 공중합체는, 폴리오르가노실록산과, 2 가 폐놀과, 포스젠, 탄산에스테르 또는 클로로포르메이트를 공중합시킴으로써도 제조할 수 있다.

[0112] 원료가 되는 폴리오르가노실록산으로는, 이하의 일반식 (i), (ii) 및/또는 (iii) 에 나타내는 것을 사용할 수 있다.

[0113] [화학식 10]



[0114]

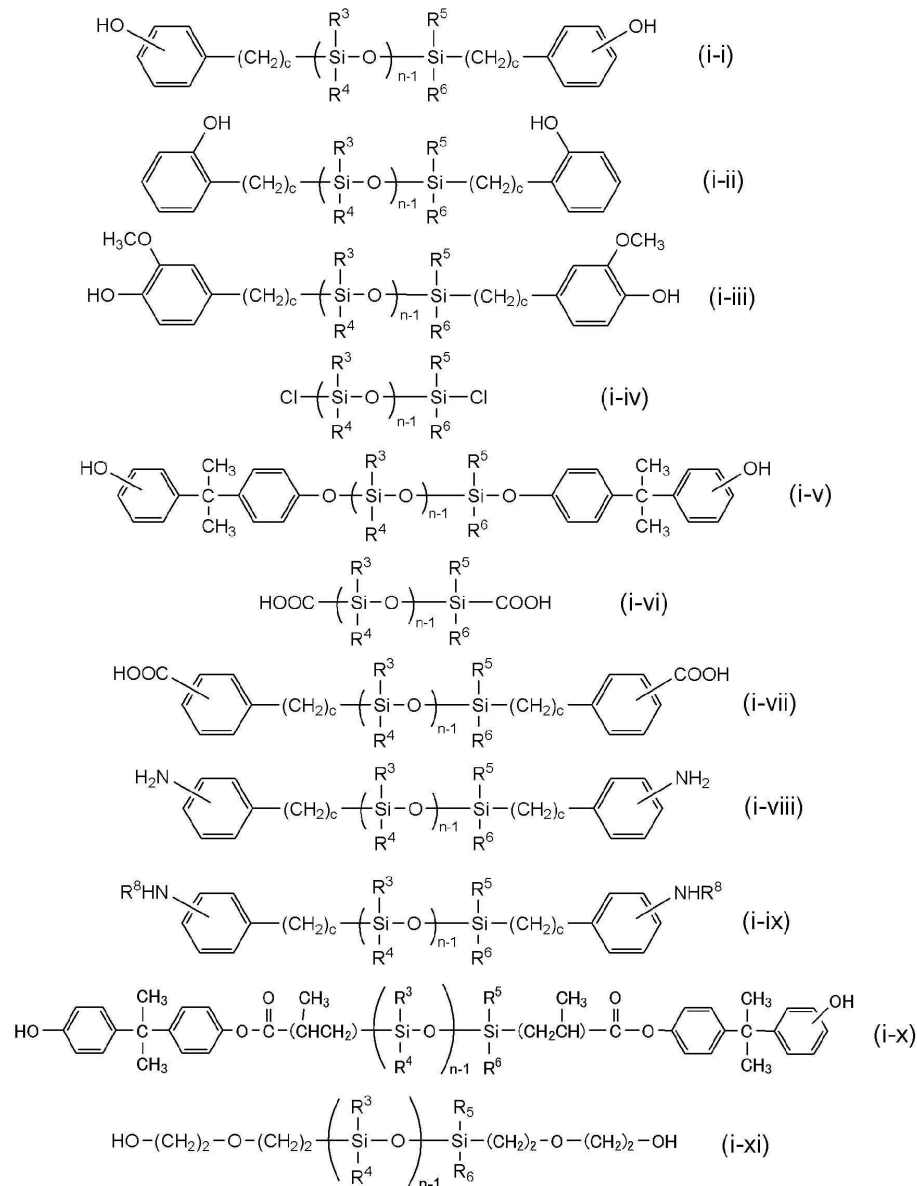
[0115] 식 중, $R^3 \sim R^6$, Y, β , n-1, p 및 q 는 상기한 바와 같고, 구체에 및 바람직한 것도 동일하다.

[0116] Z 는, 수소 원자 또는 할로젠 원자를 나타내며, 복수의 Z 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0117] 예를 들어, 일반식 (i) 로 나타내는 폴리오르가노실록산으로는, 이하의 일반식 (i-i) ~ (i-xi) 의 화합물을 들

수 있다.

[0118] [화학식 11]



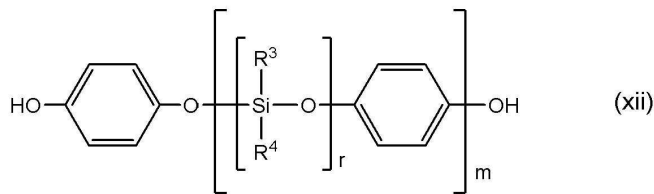
[0119]

[0120] 상기 일반식 (i-i) ~ (i-xi) 중, R³ ~ R⁶, n 및 R⁸ 은 상기 정의한 바와 같고, 바람직한 것도 동일하다. c 는 양의 정수를 나타내며, 통상적으로 1 ~ 6 의 정수이다.

[0121] 이들 중에서도, 중합의 용이함의 관점에 있어서는, 상기 일반식 (i-i) 로 나타내는 페놀 변성 폴리오르가노실록산이 바람직하다. 또, 입수의 용이함의 관점에 있어서는, 상기 일반식 (i-ii) 로 나타내는 화합물 중의 일종인 α, ω-비스[3-(o-하이드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산, 상기 일반식 (i-iii) 으로 나타내는 화합물 중의 일종인 α, ω-비스[3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)프로필]폴리디메틸실록산이 바람직하다.

[0122] 그 외, 폴리오르가노실록산 원료로서 이하의 일반식 (xii) 를 갖는 것을 사용해도 된다.

[0123] [화학식 12]

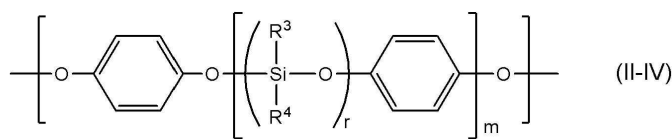


[0124]

[0125] 식 중, R³ 및 R⁴ 는 상기 서술한 것과 동일하다. 일반식 (xii) 로 나타내는 폴리오르가노실록산 블록의 평균 사슬 길이는 (r × m) 이 되고, (r × m) 의 범위는 상기 n 과 동일하다.

[0126] 상기 (xii) 를 폴리오르가노실록산 원료로서 사용한 경우에는, 폴리오르가노실록산 블록 (II) 는 하기 일반식 (II-IV) 로 나타내는 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0127] [화학식 13]



[0128]

[0129] [식 중의 R³, R⁴, r 및 m 은 상기 서술한 바와 같다]

[0130] 상기 폴리오르가노실록산의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 평11-217390호에 기재된 방법에 의하면, 시클로트리실록산과 디실록산을 산성 촉매 존재하에서 반응시켜, α, ω-디하이드로젠오르가노펜타실록산을 합성하고, 이어서, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에, 그 α, ω-디하이드로젠오르가노펜타실록산에 폐놀성 화합물 (예를 들어 2-알릴페놀, 4-알릴페놀, 오이게놀, 2-프로페닐페놀 등) 등을 부가 반응시킴으로써, 미정제 폴리오르가노실록산을 얻을 수 있다. 또, 일본 특허공보 제2662310호에 기재된 방법에 의하면, 옥타메틸시클로테트라실록산과 테트라메틸디실록산을 황산 (산성 촉매) 의 존재하에서 반응시키고, 얻어진 α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산을 상기와 마찬가지로, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에 폐놀성 화합물 등을 부가 반응시킴으로써, 미정제 폴리오르가노실록산을 얻을 수 있다. 또한, α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산은, 그 중합 조건에 따라 그 사슬 길이 n 을 적절히 조정하여 사용할 수도 있고, 시판되는 α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산을 사용해도 된다.

[0131] 상기 하이드로실릴화 반응용 촉매로는, 천이 금속계 촉매를 들 수 있지만, 그 중에서도 반응 속도 및 선택성의 점에서 백금계 촉매가 바람직하게 사용된다. 백금계 촉매의 구체예로는, 염화백금산, 염화백금산의 알코올 용액, 백금의 올레핀 착물, 백금과 비닐기 함유 실록산의 착물, 백금 담지 실리카, 백금 담지 활성탄 등을 들 수 있다.

[0132] 미정제 폴리오르가노실록산을 흡착제와 접촉시킴으로써, 미정제 폴리오르가노실록산 중에 포함되는, 상기 하이드로실릴화 반응용 촉매로서 사용된 천이 금속계 촉매에서 유래하는 천이 금속을, 흡착제에 흡착시켜 제거하는 것이 바람직하다.

[0133] 흡착제로는, 예를 들어, 1000 Å 이하의 평균 세공 (細孔) 직경을 갖는 것을 사용할 수 있다. 평균 세공 직경이 1000 Å 이하이면, 미정제 폴리오르가노실록산 중의 천이 금속을 효율적으로 제거할 수 있다. 이와 같은 관점에서, 흡착제의 평균 세공 직경은, 바람직하게는 500 Å 이하, 보다 바람직하게는 200 Å 이하, 더욱 바람직하게는 150 Å 이하, 보다 더욱 바람직하게는 100 Å 이하이다. 또 동일한 관점에서, 흡착제는 다공성 흡착제인 것이 바람직하다.

[0134] 흡착제로는, 상기의 평균 세공 직경을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 활성 백토, 산성 백토, 활성탄, 합성 제올라이트, 천연 제올라이트, 활성 알루미늄, 실리카, 실리카-마그네시아계 흡착제, 규조토, 셀룰로오스 등을 사용할 수 있으며, 활성 백토, 산성 백토, 활성탄, 합성 제올라이트, 천연 제올라이트, 활성 알루미늄, 실리카 및 실리카-마그네시아계 흡착제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0135] 미정제 폴리오르가노실록산 중에 포함되는 천이 금속을 흡착제에 흡착시킨 후, 흡착제는 임의의 분리 수단에 의

해 폴리오르가노실록산으로부터 분리할 수 있다. 폴리오르가노실록산으로부터 흡착제를 분리하는 수단으로는, 예를 들어 필터나 원심 분리 등을 들 수 있다. 필터를 사용하는 경우에는, 멤브레인 필터, 소결 금속 필터, 유리 섬유 필터 등의 필터를 사용할 수 있지만, 특히 멤브레인 필터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0136] 친이 금속의 흡착 후에 흡착제를 폴리오르가노실록산으로부터 분리하는 관점에서, 흡착제의 평균 입자경은, 통상적으로 1 μm ~ 4 μm , 바람직하게는 1 ~ 100 μm 이다.

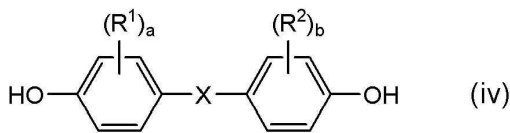
[0137] 상기 흡착제를 사용하는 경우에는, 그 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 미정제 폴리오르가노실록산 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 30 질량부, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 질량부 범위의 양의 다공성 흡착제를 사용할 수 있다.

[0138] 또한, 처리하는 미정제 폴리오르가노실록산의 분자량이 높기 때문에 액체 상태가 아닌 경우에는, 흡착제에 의한 흡착 및 흡착제의 분리를 실시할 때에, 폴리오르가노실록산이 액체 상태가 되는 온도로 가열해도 된다. 또는, 염화메틸렌이나 헥산 등의 용제에 녹여 실시해도 된다.

[0139] 폴리카보네이트 올리고머는, 염화메틸렌, 클로로벤젠, 클로로포름 등의 유기 용제 중에서, 2 가 페놀과 포스겐이나 트리포스겐과 같은 카보네이트 전구체와의 반응에 의해 제조할 수 있다. 또한, 에스테르 교환법을 이용하여 폴리카보네이트 올리고머를 제조할 때에는, 2 가 페놀과 디페닐카보네이트와 같은 카보네이트 전구체와의 반응에 의해 제조할 수도 있다.

[0140] 2 가 페놀로는, 하기 일반식 (iv) 로 나타내는 2 가 페놀을 사용하는 것이 바람직하다.

[0141] [화학식 14]



[0142]

[0143] 식 중, R^1 , R^2 , a, b 및 X 는 상기 서술한 바와 같다.

[0144] 상기 일반식 (iv) 로 나타내는 2 가 페놀로는, 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [비스페놀 A], 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판 등의 비스(하이드록시페닐)알칸계, 4,4'-디하이드록시디페닐, 비스(4-하이드록시페닐)시클로알칸, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰 등을 들 수 있다. 이들 2 가 페놀은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0145] 이들 중에서도, 비스(하이드록시페닐)알칸계 2 가 페놀이 바람직하고, 비스페놀 A 가 보다 바람직하다. 2 가 페놀로서 비스페놀 A 를 사용한 경우, 상기 일반식 (I) 에 있어서, X 가 이소프로필리덴기이고, 또한 a = b = 0 의 PC-POS 공중합체가 된다.

[0146] 비스페놀 A 이외의 2 가 페놀로는, 예를 들어, 비스(하이드록시아릴)알칸류, 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류, 디하이드록시아릴에테르류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류, 디하이드록시디아릴술폰류 등을 들 수 있다. 이들 2 가 페놀은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0147] 비스(하이드록시아릴)알칸류로는, 예를 들어 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)나프틸메탄, 1,1-비스(4-하이드록시-3-t-부틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판 등을 들 수 있다.

[0148] 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류로는, 예를 들어 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로펜탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)노르

보르난, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로도데칸 등을 들 수 있다. 디하이드록시아릴에테르류로는, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐에테르 등을 들 수 있다.

[0149] 디하이드록시디아릴술폰이드류로는, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐술폰이드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰이드 등을 들 수 있다. 디하이드록시디아릴술폰시드류로는, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐술폰시드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰시드 등을 들 수 있다. 디하이드록시디아릴술폰류로는, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰 등을 들 수 있다.

[0150] 디하이드록시디페닐류로는, 예를 들어 4,4'-디하이드록시디페닐 등을 들 수 있다. 디하이드록시디아릴플루오렌류로는, 예를 들어 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 등을 들 수 있다. 디하이드록시디아릴아다만탄류로는, 예를 들어 1,3-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등을 들 수 있다.

[0151] 상기 이외의 2 가 페놀로는, 예를 들어 4,4'- [1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페놀, 10,10-비스(4-하이드록시페닐)-9-안트론, 1,5-비스(4-하이드록시페닐티오)-2,3-디옥사벤젠 등을 들 수 있다.

[0152] 얻어지는 PC-POS 공중합체의 분자량을 조정하기 위해서, 말단 정지제를 사용할 수 있다. 말단 정지제로는, 예를 들어, 페놀, p-크레졸, p-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-쿠밀페놀, p-노닐페놀, m-펜타데실페놀 및 p-tert-아밀페놀 등의 1 가 페놀을 들 수 있다. 이들 1 가 페놀은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

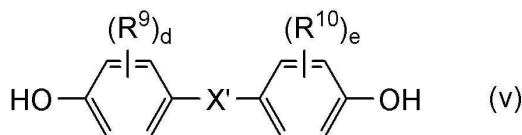
[0153] 상기 계면 중축합 반응 후, 적절히 정지(靜置) 하여 수상과 유기 용매상으로 분리 [분리 공정], 유기 용매상을 세정 (바람직하게는 염기성 수용액, 산성 수용액, 물의 순서로 세정) [세정 공정], 얻어진 유기상을 농축 [농축 공정], 및 건조 [건조 공정] 시킴으로써, PC-POS 공중합체를 얻을 수 있다.

[0154] [폴리카보네이트계 수지 (A-3) 의 제법]

[0155] 상기 방향족 폴리카보네이트계 수지 (A-3) 은, 예를 들어, 반응에 불활성인 유기 용매와 알칼리 수용액의 존재 하, 2 가 페놀계 화합물과 포스겐을 반응시킨 후, 제 3 급 아민 혹은 제 4 급 암모늄염 등의 중합 촉매를 첨가 하여 중합시키는 계면 중합법이나, 2 가 페놀계 화합물을 피리딘 또는 피리딘과 불활성 용매와의 혼합 용액에 용해하고, 포스겐을 도입하여 직접 제조하는 피리딘법 등 종래의 폴리카보네이트의 제조법에 의해 얻을 수 있다. 상기 반응시에, 필요에 따라, 분자량 조절제 (말단 정지제), 분기화제 등이 사용된다.

[0156] 또한, 상기 2 가 페놀계 화합물로는, 하기 일반식 (v) 로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0157] [화학식 15]



[0158]

[0159] [식 중, R⁹, R¹⁰, X', d 및 e 는 상기 정의한 바와 같고, 바람직한 것도 동일하다.]

[0160] 그 2 가 페놀계 화합물의 구체예로는, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1) 및 (A-2) 의 제조 방법에서 상기 서술한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다. 그 중에서도, 비스(하이드록시페닐)알칸계 2 가 페놀이 바람직하고, 비스페놀 A 가 보다 바람직하다.

[0161] <그 밖의 성분>

[0162] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 그 밖의 첨가제를 포함시킬 수 있다. 그 밖의 첨가제로는, 난연제나 난연 보조제, 이형제, 보강제, 충전제, 내충격성 개량용의 엘라스토머, 염료, 안료 등을 들 수 있다.

[0163] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 상기의 각 성분을 상기 비율로, 또한 필요에 따라 사용되는 각종 임의의 성분을 적당한 비율로 배합하고, 혼련함으로써 얻어진다.

[0164] 배합 및 혼련은, 통상적으로 사용되고 있는 기기, 예를 들어, 리본 블렌더, 드럼 텀블러 등으로 예비 혼합하여, 헨셀 믹서, 뱀버리 믹서, 단축 스크루 압출기, 2 축 스크루 압출기, 다축 스크루 압출기 및 코니터를 사용하는

방법으로 실시할 수 있다. 혼련시의 가열 온도는, 통상적으로 240 ~ 320 °C 의 범위에서 적절히 선택된다. 이 용융 혼련으로는, 압출기, 특히, 벤트식 압출기의 사용이 바람직하다.

[0165] [성형품]

[0166] 상기의 용융 혼련한 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물, 또는 얻어진 펠릿을 원료로 하여, 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 프레스 성형법, 진공 성형법 및 발포 성형법 등에 의해 각종 성형체를 제조할 수 있다. 특히, 용융 혼련에 의해 얻어진 펠릿을 사용하여, 사출 성형 및 사출 압축 성형에 의한 사출 성형체의 제조에 적합하게 사용할 수 있다.

[0167] 본 발명의 PC 수지 조성물로 이루어지는 성형품은, 예를 들어, 텔레비전, 라디오 카세트, 비디오 카메라, 비디오 테이프 레코더, 오디오 플레이어, DVD 플레이어, 에어 컨디셔너, 휴대 전화, 디스플레이, 컴퓨터, 레지스터, 전자식 탁상 계산기, 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 전기·전자 기기용 부품의 케이싱 등, 자동차 및 건축(建材)의 부품으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0168] 실시예

[0169] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 예에 있어서의 특성값, 평가 결과는, 이하의 요령에 따라서 구하였다.

[0170] (1) 폴리디메틸실록산 사슬 길이 및 함유량

[0171] NMR 측정에 의해, 폴리디메틸실록산의 메틸기의 적분값비에 의해 산출하였다.

[0172] <폴리디메틸실록산의 사슬 길이의 정량 방법>

[0173] ¹H-NMR 측정 조건

[0174] NMR 장치 : (주) JEOL RESONANCE 제조 ECA500

[0175] 프로브 : 50TH5AT/FG2

[0176] 관측 범위 : -5 ~ 15 ppm

[0177] 관측 중심 : 5 ppm

[0178] 펄스 반복 시간 : 9 초

[0179] 펄스 폭 : 45°

[0180] NMR 시료관 : 5 φ

[0181] 샘플량 : 30 ~ 40 mg

[0182] 용매 : 중클로로포름

[0183] 측정 온도 : 실온

[0184] 적산 횟수 : 256 회

[0185] 알릴페놀 말단 폴리디메틸실록산의 경우

[0186] A : δ-0.02 ~ 0.5 부근에 관측되는 디메틸실록산부의 메틸기의 적분값

[0187] B : δ 2.50 ~ 2.75 부근에 관측되는 알릴페놀의 메틸렌기의 적분값

[0188] 폴리디메틸실록산의 사슬 길이 = (A/6)/(B/4)

[0189] 오이게놀 말단 폴리디메틸실록산의 경우

[0190] A : δ-0.02 ~ 0.5 부근에 관측되는 디메틸실록산부의 메틸기의 적분값

[0191] B : δ 2.40 ~ 2.70 부근에 관측되는 오이게놀의 메틸렌기의 적분값

[0192] 폴리디메틸실록산의 사슬 길이 = (A/6)/(B/4)

[0193] <PC-POS 공중합체 중의 폴리디메틸실록산 함유량의 정량 방법>

- [0194] 예) 알릴페놀 말단 폴리디메틸실록산을 공중합한 PTBP 말단 폴리카보네이트 중의 폴리디메틸실록산 공중합량의 정량 방법
- [0195] NMR 장치 : (주) JEOL RESONANCE 제조 ECA500
- [0196] 프로브 : TH5 5 φ NMR 시료관 대응
- [0197] 관측 범위 : -5 ~ 15 ppm
- [0198] 관측 중심 : 5 ppm
- [0199] 펄스 반복 시간 : 9 초
- [0200] 펄스 폭 : 45°
- [0201] 적산 횟수 : 256 회
- [0202] NMR 시료관 : 5 φ
- [0203] 샘플량 : 30 ~ 40 mg
- [0204] 용매 : 증클로로포름
- [0205] 측정 온도 : 실온
- [0206] A : δ 1.5 ~ 1.9 부근에 관측되는 BPA 부의 메틸기의 적분값
- [0207] B : δ -0.02 ~ 0.3 부근에 관측되는 디메틸실록산부의 메틸기의 적분값
- [0208] C : δ 1.2 ~ 1.4 부근에 관측되는 p-tert-부틸페닐부의 부틸기의 적분값
- [0209] a = A/6
- [0210] b = B/6
- [0211] c = C/9
- [0212] T = a + b + c
- [0213] f = a/T × 100
- [0214] g = b/T × 100
- [0215] h = c/T × 100
- [0216] TW = f × 254 + g × 74.1 + h × 149
- [0217] PDMS (wt%) = g × 74.1/TW × 100
- [0218] (2) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 및 폴리카보네이트계 수지 조성물의 점도 평균 분자량
- [0219] 점도 평균 분자량 (Mv) 은, 우베로데형 점도계를 사용하여, 20 °C 에 있어서의 염화메틸렌 용액 (농도 : g/ℓ) 의 점도를 측정하고, 이로부터 극한 점도 [η] 를 구하고, 다음 식 (Schneil 식) 으로 산출하였다.

수학식 2

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

- [0220]
- [0221] <폴리카보네이트 올리고머의 제조>
- [0222] 5.6 질량% 수산화나트륨 수용액에 나중에 용해되는 비스페놀 A (BPA) 에 대하여 2000 ppm 의 아2티온산나트륨 을 첨가하고, 이것에 비스페놀 A 농도가 13.5 질량% 가 되도록 비스페놀 A 를 용해하고, 비스페놀 A 의 수산화 나트륨 수용액을 조제하였다.
- [0223] 이 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액 40 ℓ/hr, 염화메틸렌 15 ℓ/hr 의 유량으로, 포스젠을 4.0 kg/hr 의 유

량으로 내경 6 mm, 관 길이 30 m 의 관형 (管型) 반응기에 연속적으로 통과시켰다.

- [0224] 관형 반응기는 재킷 부분을 갖고 있으며, 재킷에 냉각수를 통과시켜 반응액의 온도를 40 °C 이하로 유지하였다.
- [0225] 관형 반응기를 나온 반응액은 후퇴날개를 구비한 내용적 40 l 의 배플이 부착된 조형 (槽型) 반응기에 연속적으로 도입되고, 여기에 또한 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액 2.8 l/hr, 25 질량% 수산화나트륨 수용액 0.07 l/hr, 물 17 l/hr, 1 질량% 트리에틸아민 수용액을 0.64 l/hr 첨가하여 반응을 실시하였다.
- [0226] 조형 반응기로부터 넘쳐 나오는 반응액을 연속적으로 배출하고, 정치함으로써 수상을 분리 제거하고, 염화메틸렌상을 채취하였다.
- [0227] 이와 같이 하여 얻어진 폴리카보네이트 올리고머는, 농도 338 g/l, 클로로포르메이트기 농도 0.70 mol/l 였다.
- [0228] <폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 (A-1)>
- [0229] 방해판, 패들형 교반 날개 및 냉각용 재킷을 구비한 50 l 조형 반응기에, 상기 조제예 1 에서 제조한 폴리카보네이트 올리고머 용액 15 l, 염화메틸렌 7.7 l, 폴리디메틸실록산의 평균 사슬 길이 n 이 40 인 o-알틸페놀 말단 변성 폴리디메틸실록산 (PDMS) 390 g 및 트리에틸아민 8.3 ml 를 투입하고, 교반하에서 여기에 수산화나트륨 84 g 을 순수 966 ml 에 녹인 수산화나트륨 수용액 1389 g 을 첨가하고, 20 분간 폴리카보네이트 올리고머와 알틸페놀 말단 변성 PDMS 의 반응을 실시하였다.
- [0230] 이 중합액에, p-t-부틸페놀 (PTBP) 의 염화메틸렌 용액 (PTBP 145 g 을 염화메틸렌 2.0 l 에 용해한 것), 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액 (수산화나트륨 546 g 과 아2티온산나트륨 2.1 g 을 순수 8.0 l 에 용해한 수용액에 비스페놀 A 1029 g 을 용해시킨 것) 을 첨가하고, 40 분간 중합 반응을 실시하였다.
- [0231] 회석을 위해 염화메틸렌 13 l 를 첨가하고 20 분간 교반한 후, 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체 (PC-PDMS 공중합체) 를 포함하는 유기상과 과잉의 비스페놀 A 및 수산화나트륨을 포함하는 수상으로 분리하고, 유기상을 단리하였다.
- [0232] 이렇게 하여 얻어진 PC-PDMS 공중합체의 염화메틸렌 용액을, 그 용액에 대하여 순차, 15 용적% 의 0.03 mol/l 수산화나트륨 수용액, 0.2 몰/l 염산으로 세정하고, 이어서 세정 후의 수상 중의 전기 전도도가 5 μS/cm 이하가 될 때까지 순수로 세정을 반복하였다.
- [0233] 세정에 의해 얻어진 PC-PDMS 공중합체의 염화메틸렌 용액을 농축·분쇄하고, 얻어진 플레이크를 감압하 120 °C 에서 건조시키고, PC-PDMS 공중합체 (A-1) 을 제조하였다.
- [0234] 얻어진 PC-PDMS 공중합체 (A-1) 의 NMR 에 의해 구한 PDMS 블록 부분의 함유량은 6.0 질량%, 점도 수는 47.5, 점도 평균 분자량 Mv 는 17,700 이었다.
- [0235] <폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 (A-2)>
- [0236] 조제예 1 에 있어서, 폴리디메틸실록산의 평균 사슬 길이 n 이 90 인 o-알틸페놀 말단 변성 PDMS 를 사용한 것 이외에는, 조제예 1 과 동일하게 하여, PC-PDMS 공중합체 (A-2) 를 제조하였다.
- [0237] 얻어진 PC-PDMS 공중합체 (A-2) 의 핵 자기 공명 (NMR) 에 의해 구한 PDMS 블록 부분의 함유량은 6.0 질량%, 점도 수는 47.5, 점도 평균 분자량 Mv 는 17,700 이었다.
- [0238] <(A-3) : 방향족 폴리카보네이트 수치>
- [0239] 방향족 호모폴리카보네이트 수치 [이데미즈 흥산 (주) 제조, 타플론 FN1700 (상품명), 점도 평균 분자량 = 17,700]
- [0240] 방향족 호모폴리카보네이트 수치 [이데미즈 흥산 (주) 제조, 타플론 FN1900 (상품명), 점도 평균 분자량 = 19,100]
- [0241] 방향족 호모폴리카보네이트 수치 [이데미즈 흥산 (주) 제조, 타플론 FN2200 (상품명), 점도 평균 분자량 = 21,200]
- [0242] 방향족 호모폴리카보네이트 수치 [이데미즈 흥산 (주) 제조, 타플론 FN2500 (상품명), 점도 평균 분자량 = 23,400]
- [0243] 방향족 호모폴리카보네이트 수치 [이데미즈 흥산 (주) 제조, 타플론 FN3000 (상품명), 점도 평균 분자량 =

29,800]

[0244]

실시에 1 ~ 24, 비교예 1 ~ 9 및 참고예 1 ~ 3

[0245]

표 1 및 2 에 나타내는 비율로 각 성분을 혼합하고, 벤트식 2 축 압출기 (토시바 기계 주식회사 제조, TEM35B) 에 공급하고, 스크루 회전수 150 rpm, 토출량 20 kg/hr, 수지 온도 295 ~ 300 °C 에서 용융 혼련하고, 평가용 펠릿 샘플을 얻었다. 이 평가용 펠릿 샘플을 120 °C 에서 8 시간 건조시킨 후, 사출 성형기 (닛세이 수지공업 주식회사 제조, NEX110, 스크루 직경 36 mmφ) 를 사용하여, 실린더 온도 280 °C, 금형 온도 80 °C 에서, 사출 성형하여 Izod 시험을 실시하기 위한 시험편 (63 × 13 × 3.2 mm 시험편 2 개) 및 HDT 시험편 (126 × 13 × 3.2 mm) 을 제조하였다. 또한 건조시킨 평가용 펠릿 샘플을 사출 성형기 (주식회사 니이가타 머신 테크노 제조, MD50XB, 스크루 직경 30 mmφ) 를 사용하여 전광선 투과율의 측정을 실시하기 위한 시험편 (3 단 플레이트 90 mm × 50 mm, 3 mm 두께 부분 45 mm × 50 mm, 2 mm 두께 부분 22.5 mm × 50 mm, 1 mm 두께 부분 22.5 mm × 50 mm) 을 제조하였다.

[0246]

또한, 참고예 1 ~ 3 은, (A) 성분으로서, (A-1) ~ (A-3) 성분을 각각 단독으로 사용하여 각 시험편을 제조한 경우의 결과를 나타낸다.

표 1

		색시매																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
(A-1)	n=40	53	72	60	23	20	30	50	40	45	45	60	15	60	40	45	45	60	50	47	42	60	60	50	32
(A-2)	n=90	30	8	20	10	20	20	20	20	15	10	10	15	20	20	15	10	10	15	10	15	20	10	15	8
(A-3)	FN1700	17	20	20	67	60	50	30	40	40	45	30	70												
	FN1900														30	30	40	13	22						
	FN2200													17	10	10	5	17	13	20	20				
	FN2500													3						23	23	4	23	33	
	FN3000																							57	
SI점	중량%	4.9	4.8	4.8	2	2.4	3	4.2	3.6	3.6	3.3	4.2	1.8	4.8	3.6	3.6	3.3	4.2	3.9	3.4	3.4	4.8	4.2	3.9	
Mv		17600	17700	17700	17600	17600	17500	17600	17600	17500	17700	17700	17400	18300	18500	18400	18400	18400	18400	19600	19500	19700	19700	21700	
	Q값(10 ⁻² mL/sec)	10	10	10	12	11	11	10	11	12	12	12	12	10	10	10	10	10	10	7	7	7	7	5	
	전광선 투과율(%) (3mm 두께)	87	89	87	87	85	85	86	86	87	87	88	84	86	85	86	87	87	86	86	85	86	87	86	
	Izod값(kJ/m ²)																								
	23°C	78	75	76	78	80	78	77	78	80	80	77	76	81	82	83	83	81	83	87	86	87	87	95	
	-30°C	61	60	67	36	64	67	65	65	67	63	64	53	71	73	72	70	70	71	77	79	77	79	81	
	-40°C	52	40	57	24	24	30	56	53	56	34	55	23	62	62	59	41	60	60	58	63	67	66	36	
HDT	°C	124	129	129	127	128	127	126	126	126	126	124	128	125	126	126	127	125	126	127	127	129	126	130	

[0247]

표 2

		비교예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A-1)	n=40							70	80	90
(A-2)	n=90	60	30	20	15	10	8	30	20	10
(A-3)	FN1700	40	70	80	85	90	92			
	FN2200									
	FN2500									
	FN3000									
Si량	질량%	3.6	1.8	1.2	0.9	0.6	0.5	6	6	6
Mv		17600	17800	17300	17300	17600	17500	17600	17600	17700
Q값	(10 ⁻² mL/sec)	11	11	13	12	13	13	10	10	10
전광선 투과율	(%)	71	75	79	83	83	83	86	87	88
Izod값	(kJ/m ²)									
	23°C	80	76	74	74	73	73	76	75	74
	-30°C	67	56	22	20	20	18	65	62	66
	-40°C	63	24	18	18	15	14	57	55	62
HDT	°C	128	129	129	129	130	130	123	122	122

[0248]

표 3

		참고예		
		1	2	3
(A-1)	n=40	100		
(A-2)	n=90		100	
(A-3)	FN1700			100
Si량	질량%	6	6	0
Mv		17700	17700	17300
Q값	(10 ⁻² mL/sec)	12	13	14
전광선 투과율	(%) (3mm厚)	89	70	90
Izod값	(kJ/m ²)			
	23°C	68	72	73
	-30°C	51	60	13
	-40°C	30	60	10
HDT	°C	121	124	130

[0249]

[0250] [평가 시험]

[0251] <아이조드 (Izod) 충격 강도>

[0252] 전술한 Izod 시험을 실시하기 위한 시험편에 후 가공으로 노치를 부여한 시험편을 사용하여, ASTM 규격 D-256 에 준거하여, -40 °C, -30 °C 및 23 °C 에 있어서의 노치가 부착된 아이조드 충격 강도를 측정하였다.

[0253] <전광선 투과율 (%)>

[0254] 전광선 투과율은, ISO14782 에 준거하여 측정하였다. 측정 장치로는, 닛폰 전색 공업 주식회사 제조의 NDH2000 을 사용하였다. 시험편은, 상기 서술한 투명성의 평가 시험용 시험편을 사용하였다.

[0255] <Q 값 (흐름값) [단위 ; 10⁻² ml/초]>

[0256] 상기 펠릿을 사용하여, JIS K7210 에 준거하여, 고가식 (高架式) 플로우 테스터를 사용하여, 280 °C, 15.7 MPa 의 압력하에서, 직경 1 mm, 길이 10 mm 의 노즐로부터 유출하는 용융 수지량 (× 10⁻² ml/초) 을 측정하였다. Q 값은 단위 시간당 유출량을 나타내고 있으며, 수치가 높을수록 유동성이 좋은 것을 나타낸다.

[0257] <HDT (열 변형 온도)>

[0258] ASTM D648 에 준거하여, 하중 1.83 MPa 로 측정하였다. HDT 는, 내열성의 기준을 나타내는 것이며, 그 판단 기준으로서 120 °C 이상이면, 충분한 내열성을 갖고 있는 것을 나타낸다.

[0259] 산업상 이용가능성

[0260] 본 발명에 의하면, 단사슬 길이의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체와, 장사슬 길이의 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산과, 그 밖의 폴리카보네이트 수지를 포함하는 특정한 폴리카보네이트계 수지 조성물로 함으로써, 저온 내충격성을 포함하는 내충격성, 투명성 및 내열성이 우수한 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공할 수 있다.