



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월19일  
(11) 등록번호 10-1245408  
(24) 등록일자 2013년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 31/04* (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)  
*C08K 3/40* (2006.01) *C08K 5/49* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7012728

(22) 출원일자(국제) 2005년12월02일  
심사청구일자 2010년11월30일

(85) 번역문제출일자 2007년06월05일

(65) 공개번호 10-2007-0085803

(43) 공개일자 2007년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/022154

(87) 국제공개번호 WO 2006/062031  
국제공개일자 2006년06월15일

(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00352723 2004년12월06일 일본(JP)  
JP-P-2005-00255122 2005년09월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100131915 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트 수지 조성물 및 성형체

**(57) 요 약**

고강성, 고유동성 및 고내열성을 갖는 동시에, 난연성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물, 및 이 폴리카보네이트 수지 조성물을 이용한 외관이 양호한 성형체를 제공한다. (A) (a-1) 방향족 폴리카보네이트 수지 60 내지 97질량% 및 (a-2) 지방산 폴리에스터 40 내지 3질량%로 이루어진 수지 혼합물과, 그 100질량부당 (B) 비금속계 무기 총전체 4 내지 50질량부 및 (C) 인산계 화합물 0.01 내지 1질량부를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물이다.

(72) 발명자

쓰보쿠라 유타카

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

미우라 요시아키

일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(A) (a-1) 방향족 폴리카보네이트 수지 60 내지 97질량% 및 (a-2) 폴리락트산, 락트산류와 다른 하이드록시카복실산의 공중합체 또는 이들 모두의 40 내지 3질량%로 이루어진 수지 혼합물과, 그 100질량부당 (B) 비금속계 무기 충전제 4 내지 50질량부 및 (C) 인산계 화합물 0.01 내지 1질량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

(a-1) 성분의 방향족 폴리카보네이트 수지가, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체이거나 또는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 포함하는 방향족 폴리카보네이트 수지인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 폴리카보네이트-폴리다이메틸실록세인 공중합체이고, 폴리다이메틸실록세인의 쇄 길이(n)가 30 내지 120인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

폴리오가노실록세인 양이 (A) 성분의 수지 혼합물 중 0.1 내지 3.2질량%인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

(B) 성분의 비금속계 무기 충전제가 유리 섬유, 유리 플레이크 및 탄소 섬유로부터 선택되는 적어도 1종인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

(C) 성분의 인산계 화합물이 아인산 에스터, 인산 에스터 또는 이들 모두인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

전기 · 전자 기기의 하우징 또는 내부 부품용인 폴리카보네이트 수지 조성물.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 및 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어진 성형체.

## 명세서

## 기술분야

- [0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고강성, 고유동성 및 고내열성을 갖는 동시에, 난연성과의 밸런스가 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0002] 또한, 이 폴리카보네이트 수지 조성물은, OA 기기, 정보·통신 기기, 가정 전화 기기 등의 전기·전자 기기나, 자동차 분야, 건축 분야 등에 이용가능하고, 특히 전기·전자 기기의 하우징 또는 내부 부품용으로서 적합하다.

## 배경 기술

- [0003] 폴리카보네이트/폴리에스터 알로이(alloy)는 내열성, 내약품성이 우수하고, 특히 자동차 부품에 많이 사용되어 왔다. 최근에는 경량화의 관점에서 한층 더 부품의 박육화가 요구되고 있고, 재료의 유동성 향상이 요구되고 있다. 또한, 제품의 박육화에 대응하여, 재료의 고강성화와 고내열성 및 난연성이 요구되고 있다.
- [0004] 폴리카보네이트/폴리에스터 알로이인 폴리카보네이트/폴리락트산 알로이는, 상기의 특성뿐만 아니라, 폴리락트산이 갖는 고유동성의 특성으로 인해 폴리카보네이트(이하, PC로 약기하는 경우가 있다)의 고유동화에 유효하다.
- [0005] 또한, 폴리락트산은 그의 구조상, 폴리카보네이트와 알로이화하여 연소시키더라도 유독 가스의 발생이 적은 것으로 여겨져, 환경면에서도 우수한 폴리카보네이트 알로이를 기대할 수 있다.
- [0006] 종래의 PC/폴리에스터 알로이는 내열성, 내약품성이 우수하지만, 유동성이 부족하여, PC 수지의 고유동화에는 일반적으로 스타이렌계 수지와의 알로이나 가소제의 첨가 등이 행해지고 있다(예컨대, 특허문헌 1 참조). 또한, 전주 광택을 갖고, 유동성과 열적·기계적 물성이 우수한 PC/폴리락트산 알로이가 알려져 있지만, OA 기기 등의 복잡한 형태의 성형품에는 한층 더 유동성 향상이 필요하다(예컨대, 특허문헌 2 참조). 그러나, 이들 알로이는 강성이 부족하고, 난연성도 낮기 때문에 성형품의 용도가 한정되어 있다.
- [0007] 또한, PC/열가소성 폴리에스터 알로이에 유리 섬유를 배합하는 기술이 개시되어 있지만(예컨대, 특허문헌 3 및 4 참조), 단지 방향족 폴리에스터에 관한 기술이며, 지방족 폴리에스터에 관한 기재는 전혀 없다. 또한 그들 기술에서는, 강성은 향상되지만, 유동성이 불충분하거나, 내열성이 저하되어 버리는 경우가 있다.
- [0008] 지방족 폴리에스터에 종횡비 5 이상의 무기 충전제를 가하는 기술이 개시되어 있지만(예컨대, 특허문헌 5 참조), 강성, 내열성, 난연성, 내충격성이 낮기 때문에 성형품의 용도가 한정된다.
- [0009] 또한, 폴리카보네이트 수지는 자기소화성을 갖고 있지만, OA 기기, 정보·통신 기기, 가정 전화 기기 등의 전기·전자 분야에 있어서는, 보다 고도의 난연성을 요구하는 분야가 있어, 각종 난연제의 첨가에 의해 그의 개선이 도모되고 있다.
- [0010] 폴리카보네이트 수지의 난연성을 향상시키는 수법으로서, 할로젠헤 비스페놀 A, 할로젠헤 폴리카보네이트 올리고머 등의 할로젠헤 난연제가 난연 효율의 점에서 산화안티몬 등의 난연 조제와 함께 사용되어 왔다.
- [0011] 그러나, 최근, 안전성, 폐기·소각시의 환경에의 영향의 관점에서, 할로젠헤를 포함하지 않는 난연제에 의한 난연화 방법이 시장으로부터 요구되고 있다.
- [0012] 그 비할로젠헤 난연제로서, 유기 인계 난연제, 특히 유기 인산 에스터 화합물을 배합한 폴리카보네이트 수지 조성물은 우수한 난연성을 나타내는 동시에 가소제로서의 작용도 있고, 수많은 방법이 제안되어 있다.
- [0013] 한편, 폴리락트산을 주성분으로 포함하는 수지에 유리 섬유 및 인계 난연제를 첨가하는 기술이 개시되어 있지만(예컨대, 특허문헌 6 참조), 난연성을 부여하기 위해 인산계 난연제를 다량으로 첨가할 필요가 있어, 내열성, 내충격성, 내수성이 불충분하다. 또한, 폴리락트산에 PC를 배합하는 것, 및 인산계 난연제가 PC/폴리락트산 알로이의 내열성, 안정화에 유효하다는 것은 개시되어 있지 않다.
- [0014] 특허문헌 1: 일본 특허 공고 제1995-68445호 공보
- [0015] 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제1995-109413호 공보
- [0016] 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제1979-94556호 공보
- [0017] 특허문헌 4: 일본 특허 공개 제1994-49344호 공보
- [0018] 특허문헌 5: 일본 특허 공개 제2002-105298호 공보

[0019] 특허문헌 6: 일본 특허 공개 제2004-175831호 공보

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 개시

#### 발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 고강성, 고유동성 및 고내열성을 갖는 동시에, 난연성이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물, 및 이 폴리카보네이트 수지 조성물을 이용한 외관이 양호한 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제를 해결하기 위한 수단

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 특정한 비율의 방향족 폴리카보네이트 수지와 지방산 폴리에스터로 이루어진 수지 혼합물에, 비금속계 무기 충전제와 인산계 화합물을 소정의 비율로 배합한 폴리카보네이트 수지 조성물에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견했다. 본 발명은 이러한 발견에 따라서 완성된 것이다.

즉, 본 발명은, 이하의 폴리카보네이트 수지 조성물 및 성형체를 제공하는 것이다.

1. (A) (a-1) 방향족 폴리카보네이트 수지 60 내지 97질량% 및 (a-2) 지방산 폴리에스터 40 내지 3질량%로 이루어진 수지 혼합물과, 그 100질량부당 (B) 비금속계 무기 충전제 4 내지 50질량부 및 (C) 인산계 화합물 0.01 내지 1질량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

2. (a-1) 성분의 방향족 폴리카보네이트 수지가, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체이거나 또는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 포함하는 방향족 폴리카보네이트 수지인 상기 1에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

3. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 폴리카보네이트-폴리다이메틸실록세인 공중합체이고, 폴리다이메틸실록세인의 쇄 길이(n)가 30 내지 120인 상기 2에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

4. 폴리오가노실록세인 양이 (A) 성분의 수지 혼합물 중 0.1 내지 3.2질량%인 상기 2 또는 3에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

5. (a-2) 성분의 지방산 폴리에스터가 폴리락트산 및/또는 락트산류와 다른 하이드록시카복실산의 공중합체인 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

6. (B) 성분의 비금속계 무기 충전제가 유리 섬유, 유리 플레이크 및 탄소 섬유로부터 선택되는 적어도 1종인 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

7. (C) 성분의 인산계 화합물이 아인산 에스터 및/또는 인산 에스터인 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

8. 전기 · 전자 기기의 하우징 또는 내부 부품용인 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

9. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어진 성형체.

#### 발명의 효과

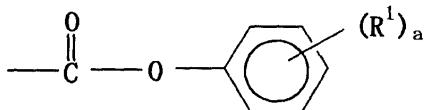
지방족 폴리에스터를 배합함으로써, 매우 높은 유동성, 고내열성 및 고강성을 갖는 동시에, 난연성이 우수한 PC 수지 조성물을 얻을 수 있고, 성형체의 외관이 양호하게 된다. 즉, 비금속계 무기 충전제를 배합함으로써 강성이 향상되는 동시에, 난연성 및 내열성이 향상되고, 또한 소량의 인산계 화합물을 배합함으로써 PC와 지방산 폴리에스터의 반응이나 PC/지방산 폴리에스터 알로이의 열화가 방지되어, 내열성 저하가 없고, 고난연성 및 고강도의 PC 수지 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명의 PC 수지 조성물은 난연성이나 내열성 등이 필요한 박형 성형품, 대형 성형품, 복잡 형상의 성형품에 적용할 수 있다.

또한, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 이용함으로써 내충격성이 향상되는 동시에, 난연성도 향상된다.

#### 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

- [0039] 본 발명의 PC 수지 조성물에 있어서, (A) 성분에 있어서의 (a-1) 성분의 방향족 PC 수지는, 화학식 1로 표시되는 말단기를 갖는 방향족 PC 수지이다.

### 화학식 1



[0040]

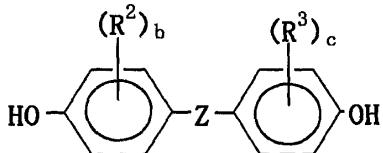
- [0041] 화학식 1에 있어서,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 35의 알킬기이며, 적쇄상의 것이라도 분자상의 것이라도 좋다. 또한, 결합의 위치는, p위치, m위치, o위치의 어느 것이나 좋지만 p위치가 바람직하다. a는 0 내지 5의 정수를 나타낸다. 이 방향족 PC 수지의 점도 평균 분자량은 통상 10,000 내지 40,000이며, 내열성, 난연성 및 내충격성 부여의 면에서, 바람직하게는 13,000 내지 30,000이고, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 24,000이다.

- [0042] 한편, 점도 평균 분자량( $M_v$ )은 우벨로데형 점도계(Ubbelohde viscometer)를 이용하여, 20°C에서의 염화메틸렌 용액의 점도를 측정하고, 이로부터 극한 점도 [ $\eta$ ]를 구하고,  $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$ 의 식에 의해 산출한 값이다.

- [0043] 상기 화학식 1로 표시되는 말단기를 갖는 방향족 폴리카보네이트는, 2가 폐놀과 포스젠 또는 탄산 에스터 화합물을 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 즉, 예컨대 염화메틸렌 등의 용매 중에 있어서, 트라이에틸아민 등의 촉매와 특정한 말단 정지제의 존재하에서, 2가 폐놀과 포스젠과 같은 카보네이트 전구체의 반응에 의해, 또는 2가 폐놀과 다이페닐카보네이트와 같은 카보네이트 전구체의 에스터 교환 반응 등에 의해 제조된다.

- [0044] 여기서, 2가 폐놀로서는, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

### 화학식 2



[0045]

- [0046] 여기서,  $R^2$  및  $R^3$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 폐닐기를 나타내고, 동일하거나 상이할 수 있다. Z는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬리텐기, 탄소수 5 내지 20의 사이클로알킬렌기 또는 탄소수 5 내지 20의 사이클로알킬리텐기, 또는  $-SO_2-$ ,  $-SO-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$  결합을 나타낸다. 바람직하게는, 아이소프로필리텐기이다. b 및 c는 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 0이다.

- [0047] 상기 화학식 2로 표시되는 2가 폐놀로서는, 4,4'-다이하이드록시다이페닐; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)메테인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에테인, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인 등의 비스(4-하이드록시페닐)알케인; 비스(4-하이드록시페닐)사이클로알케인; 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드; 비스(4-하이드록시페닐)설파이드; 비스(4-하이드록시페닐)설폰; 비스(4-하이드록시페닐)설포사이드; 비스(4-하이드록시페닐)케톤 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A)이 바람직하다. 이들 2가 폐놀은 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 이용할 수도 있다.

- [0048] 2가 폐놀로서는, 상기 2가 폐놀 1종을 이용한 호모폴리머일 수도 있고, 2종 이상을 이용한 코폴리머일 수도 있다. 또한, 다작용성 방향족 화합물을 상기 2가 폐놀과 병용하여 얻어지는 열가소성 랜덤 분지 폴리카보네이트일 수도 있다.

- [0049] 탄산 에스터 화합물로서는, 다이페닐카보네이트 등의 다이아릴카보네이트나 다이메틸카보네이트, 다이에틸카보네이트 등의 다이알킬카보네이트를 들 수 있다.

- [0050] 말단 정지제로서는, 화학식 1로 표시되는 말단기가 형성되는 폐놀 화합물, 즉, 하기 화학식 3으로 표시되는 폐놀 화합물을 사용하면 바람직하다.

## 화학식 3



[0051]

[0052] (식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 35의 알킬기를 나타내고, a는 0 내지 5의 정수를 나타낸다)

[0053]

이 폐놀 화합물로서는, 폐놀, p-크레졸, p-tert-뷰틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-큐밀페놀, p-노닐페놀, 도코실페놀, 테트라코실페놀, 헥사코실페놀, 옥타코실페놀, 트라이아콘틸페놀, 도트라이아콘틸페놀, 테트라트라이아콘틸페놀, p-tert-펜틸페놀 등을 들 수 있다. 이들은 1종일 수도 있고, 2종 이상을 혼합한 것일 수도 있다. 또한, 이를 알킬페놀에는, 필요에 따라 다른 폐놀 화합물 등을 병용하더라도 지장이 없다.

[0054]

한편, 상기의 방법에 의해서 제조되는 방향족 폴리카보네이트는, 실질적으로 분자의 편밀단 또는 양밀단에 상기 화학식 1로 표시되는 말단기를 갖는 것이다.

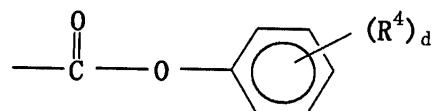
[0055]

본 발명에 있어서, 상기 (a-1) 성분의 방향족 폴리카보네이트 수지는, 방향족 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(이하, 방향족 PC-POS 공중합체로 약기하는 경우도 있다)인 것이, 내열성, 난연성 및 내충격성의 향상의 관점에서 바람직하다. 이러한 관점에서, 방향족 PC-POS 공중합체로서는, POS가 폴리다이메틸실록세인이고, 폴리다이메틸실록세인의 쇄 길이(n)가 30 내지 120인 폴리카보네이트-폴리다이메틸실록세인 공중합체가 바람직하다. 또한, 폴리오가노실록세인 양이 (A) 성분의 수지 혼합물 중 0.1 내지 3.2질량%인 것이 바람직하다.

[0056]

방향족 PC-POS 공중합체는, 하기 화학식 4로 표시되는 말단기를 갖고, 예컨대 일본 특허 공개 제1975-29695호 공보, 일본 특허 공개 제1991-292359호 공보, 일본 특허 공개 제1992-202465호 공보, 일본 특허 공개 제1996-81620호 공보, 일본 특허 공개 제1996-302178호 공보 및 일본 특허 공개 제1998-7897호 공보에 개시되어 있는 공중합체를 들 수 있고, R<sup>4</sup>로 나타내어지는 탄소수 1 내지 35의 알킬기는 적쇄상의 것이라도 분지상의 것이라도 좋고, 결합의 위치는 p위치, m위치, o위치의 어느 것이나 좋지만 p위치가 바람직하다.

## 화학식 4



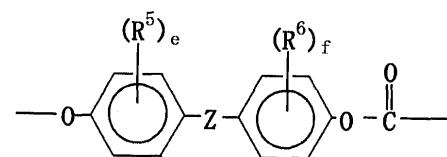
[0057]

[0058] (식 중, R<sup>4</sup>는 탄소수 1 내지 35의 알킬기를 나타내고, d는 0 내지 5의 정수를 나타낸다)

[0059]

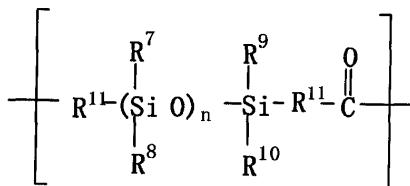
방향족 PC-POS 공중합체로서, 바람직하게는 화학식 5로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 폴리카보네이트부와 화학식 6으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 폴리오가노실록세인부(세그먼트)를 분자내에 갖는 공중합체를 들 수 있다.

## 화학식 5



[0060]

## 화학식 6



[0061]

[0062] 여기서,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, 동일하거나 상이할 수 있다.  $\text{R}^7$  내지  $\text{R}^{10}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기이다.  $\text{R}^7$  내지  $\text{R}^{10}$ 은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.  $\text{R}^{11}$ 은 지방족 또는 방향족을 포함하는 2가의 유기 잔기를 나타내고, 바람직하게는 o-알릴페놀 잔기, p-하이드록시스테이렌 잔기 또는 오이게놀 잔기이다.

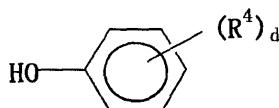
[0063]

$\text{Z}$ 는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬리덴기, 탄소수 5 내지 20의 사이클로알킬렌기 또는 탄소수 5 내지 20의 사이클로알킬리덴기, 또는  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  결합을 나타낸다. 바람직하게는, 아이소프로필리덴기이다.  $\text{e}$  및  $\text{f}$ 는 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 0이다.  $\text{n}$ 은 1 내지 500의 정수이고, 바람직하게는 5 내지 200, 보다 바람직하게는 15 내지 300, 더욱 바람직하게는 30 내지 150이다.

[0064]

방향족 PC-POS 공중합체는, 예컨대 미리 제조된 폴리카보네이트부를 구성하는 폴리카보네이트 올리고머(이하, PC 올리고머로 약칭한다)와, 폴리오가노실록세인부(세그먼트)를 구성하는 말단에 o-알릴페놀기, p-하이드록시스테이렌기, 오이게놀 잔기 등의 반응성기를 갖는 폴리오가노실록세인(반응성 PORS)을, 염화메틸렌, 클로로벤젠, 클로로폼 등의 용매에 용해시키고, 2가 폐놀의 가성 알칼리 수용액을 가하고, 촉매로서 제3급 아민(트라이에틸아민 등)이나 제4급 암모늄염(트라이메틸벤질암모늄클로라이드 등)을 이용하여, 화학식 7로 표시되는 폐놀 화합물로 이루어지는 일반적인 말단 정지제의 존재하에서, 계면 중축합 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

## 화학식 7



[0065]

[0066] (식 중,  $\text{R}^4$ 는 탄소수 1 내지 35의 알킬기를 나타내고,  $d$ 는 0 내지 5의 정수를 나타낸다)

[0067]

[0067] 이 폐놀 화합물로서는, 상기 화학식 3의 예시 화합물과 같은 것을 들 수 있다. 상기 폴리오가노실록세인부(세그먼트)는, 방향족 PC-POS 공중합체에 대하여 0.2 내지 10질량%인 것이 바람직하고, 본 발명의 PC 수지 조성물 중 0.1 내지 5질량%인 것이 바람직하다.

[0068]

방향족 PC-POS 공중합체의 제조에 사용되는 PC 올리고머는, 예컨대 염화메틸렌 등의 용매 중에서, 2가 폐놀과 포스젠 또는 탄산 에스터 화합물 등의 카보네이트 전구체를 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 여기서, 2가 폐놀로서는, 상기 화학식 2의 예시 화합물과 같은 것을 이용할 수 있고, 그 중에서도 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A)이 바람직하다.

[0069]

상기 PC 올리고머는, 예컨대 염화메틸렌 등의 용매 중에 있어서, 2가 폐놀과 포스젠과 같은 카보네이트 전구체의 반응에 의해, 또는 2가 폐놀과 다이페닐카보네이트와 같은 카보네이트 전구체의 에스터 교환 반응 등에 의해 제조된다.

[0070]

또한, 탄산 에스터 화합물로서는, 다이페닐카보네이트 등의 다이아릴카보네이트나 다이메틸카보네이트, 다이에틸카보네이트 등의 다이알킬카보네이트를 들 수 있다.

[0071]

방향족 PC-POS 공중합체의 제조에 제공되는 PC 올리고머는, 상기 2가 폐놀 1종을 이용한 호모폴리머일 수도 있고, 또는 2종 이상을 이용한 코폴리머일 수도 있다. 또한, 다작용성 방향족 화합물을 상기 2가 폐놀과 병용하여 얻어지는 열가소성 랜덤 분지 폴리카보네이트일 수도 있다.

[0072]

그 경우, 분지제(다작용성 방향족 화합물)로서, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인,  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-

하이드록시페닐)-1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, 1-[α-메틸-α-(4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α', α'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 플로로글루신, 트라이멜리트산, 이사틴비스(o-크레졸) 등을 사용할 수 있다.

[0073] 방향족 PC-POS 공중합체는, 상기한 바와 같이 하여 제조할 수 있지만, 일반적으로 방향족 폴리카보네이트가 부생(副生)하고, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 포함하는 방향족 폴리카보네이트로서 제조된다.

[0074] 한편, 상기 방법에 의해 제조되는 방향족 PC-POS 공중합체는, 실질적으로 문자의 한쪽 또는 양쪽에 상기 화학식 4로 표시되는 방향족 말단기를 갖는 것이다.

[0075] 본 발명의 PC 수지 조성물에 있어서, (A) 성분에 있어서의 (a-2) 성분의 지방산 폴리에스터로서는, 폴리락트산 또는 락트산류와 하이드록시카복실산의 공중합체를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0076] 폴리락트산은, 통상 락타이드라고 일컬어지는 락트산의 환상 2량체로부터 개환 중합에 의해 합성되고, 그의 제조방법은 미국특허 제1,995,970호 명세서, 미국특허 제2,362,511호 명세서, 미국특허 제2,683,136호 명세서 등에 개시되어 있다.

[0077] 또한, 락트산과 그 밖의 하이드록시카복실산의 공중합체는, 통상 락타이드와 하이드록시카복실산의 환상 에스터 중간체로부터 개환 중합에 의해 합성되고, 그의 제조방법은 미국특허 제3,635,956호 명세서, 미국특허 제3,797,499호 명세서 등에 개시되어 있다.

[0078] 개환 중합에 의하지 않고, 직접 탈수 중축합에 의해 락트산계 수지를 제조하는 경우에는, 락트산류와 필요에 따라 다른 하이드록시카복실산을, 바람직하게는 유기 용매, 특히 폐널에터계 용매의 존재하에서 공비(共沸) 탈수 축합하고, 특히 바람직하게는, 공비에 의해 추출한 용매로부터 물을 제거하여, 실질적으로 무수 상태로 한 용매를 반응계로 되돌리는 방법에 의해서 중합함으로써 본 발명에 적합한 중합도의 락트산계 수지가 얻어진다.

[0079] 원료인 락트산류로서는, L-락트산, D-락트산, 그의 혼합물 또는 락트산의 2량체인 락타이드 중 어느 것이나 사용할 수 있다.

[0080] 또한, 락트산류와 병용할 수 있는 다른 하이드록시카복실산류로서는, 글리콜산, 3-하이드록시뷰티르산, 4-하이드록시뷰티르산, 4-하이드록시발레르산, 5-하이드록시발레르산, 6-하이드록시카프로산 등이 있고, 또한 하이드록시카복실산의 환상 에스터 중간체, 예컨대 글리콜산의 2량체인 글리콜라이드나 6-하이드록시카프로산의 환상 에스터인 ε-카프로락톤을 사용할 수도 있다.

[0081] 락트산계 수지의 제조에 있어서, 적당한 분자량 조절제, 분지제, 그 밖의 개질제 등을 배합할 수도 있다.

[0082] 또한, 락트산류 및 공중합체 성분으로서의 하이드록시카복실산류는, 어느 것이나 단독 또는 2종 이상을 사용할 수 있고, 또한 얻어진 락트산계 수지를 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0083] 본 발명에서 이용하는 (a-2) 성분의 지방산 폴리에스터로서는, 천연물 유래의 폴리락트산이 유동성과 열적·기계적 물성의 관점에서 우수하고, 분자량이 큰 것이 바람직하고, 중량 평균 분자량이 3만 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 본 발명에 있어서의 (A) 성분의 수지 혼합물에 있어서, (a-1) 성분의 폴리카보네이트 수지와 (a-2) 성분의 지방산 폴리에스터의 함유 비율은, 질량비로 97:3 내지 60:40의 범위, 바람직하게는 95:5 내지 50:50의 범위이다.

[0085] (a-1) 성분과 (a-2) 성분의 함유 비율이 상기 범위내이면, 본 발명의 PC 수지 조성물은 기계적 강도, 열 안정성 및 성형 안정성이 양호하다.

[0086] 본 발명의 PC 수지 조성물에 있어서, (B) 성분의 비금속계 무기 충전제는, 고강성 및 난연성 부여를 위해 배합하는 것이다. 비금속계 무기 충전제로서는, 유리 섬유, 유리 플레이크 및 탄소 섬유로부터 선택되는 적어도 1종이 적합하다. 유리 섬유로서는, 소재로서 알칼리 함유 유리나 저알칼리 유리, 무알칼리 유리를 이용하여 제조한 것이 바람직하고, 그 섬유의 형태는, 로빙(roving), 밀드 섬유(milled fiber), 쟁드 스트랜드(chopped strand) 등 어느 쪽의 형태이더라도 좋다. 또한, 이 유리 섬유의 직경은 3 내지 30 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 그 길이는 1 내지 6mm인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 유리 섬유의 직경이 3 $\mu\text{m}$  이상이면 PC 수지 조성물이 고강성의 것으로 되고, 30 $\mu\text{m}$  이하이면 성형체의 외관이 양호하게 된다. 이 유리 섬유의 길이에 관해서는, 수지 성분과의 혼련에 있어서, 혼련기에 공급한 유리 섬유가 과단하기 때문에, 수지 조성물 펠렛 중에 있어서는 그 섬유 길이가 0.01 내지 2mm, 바람직하게는 0.05 내지 1mm가 되도록 충전하는 것이 좋다.

[0087] 이 유리 섬유는, 수지 성분과의 접착성을 향상시키기 위해, 표면 처리제로 처리한 후, 추가로 수속제를 이용하

여 수속 처리한 것을, 상기 (A) 성분의 수지 혼합물에 배합하여, 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 이 유리 섬유의 표면 처리제로서는, 예컨대 아미노실레인계, 에폭시실레인계, 바이닐실레인계, 아크릴실레인계 등의 실레인계 커플링제나, 티타네이트계, 알루미늄계, 크로뮴계, 지르코늄계, 봉소계 등의 커플링제를 들 수 있다. 이들 중에는, 실레인계 커플링제 및 티타네이트계 커플링제가 특히 적합하게 사용된다. 표면 처리 방법은, 일반적인 수용액법이나 유기 용매법, 스프레이법 등에 따르면 좋다. 그리고, 이 표면 처리 후의 수속 처리에 이용되는 수속제로서는, 우레탄계, 아크릴계, 아크릴로나이트릴-스타이렌계 공중합체계, 에폭시계 등의 수속제를 들 수 있다. 이들 수속제에 의한 유리 섬유의 수속 처리 방법에 관해서는, 침지 도장(dip coating), 롤러 도장(roller coating), 블라스트 도장(blast coating), 플로우 도장(flow coating), 스프레이 도장(spray coating) 등의 공지된 방법에 따를 수 있다.

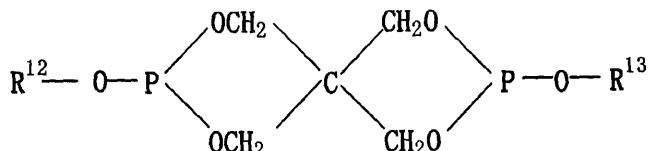
[0088] 유리 플레이크는, 상기 유리 섬유와 같은 소재로 제조할 수 있고, 마찬가지의 표면 처리를 행할 수 있다. 유리 플레이크의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 두께는 유리 섬유의 직경과 마찬가지로 3 내지  $30\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 성형체의 치수 정밀도가 요구되는 경우에는 유리 플레이크를 이용하는 것이 바람직하고, 유리 섬유나 탄소 섬유와 병용하는 것이 바람직하다.

[0089] 탄소 섬유로서는, 셀룰로스 섬유나, 아크릴 섬유, 리그닌, 석유 피치 또는 석탄 피치를 원료로 하여 소성된 것이 적합하게 사용된다. 이 탄소 섬유에 있어서도, 소성 조건에 따라 내염질(耐炎質), 탄소질, 흑연질 등의 타입이 있지만, 어느 쪽의 타입이라도 좋다. 또한, 탄소 섬유의 형태는, 로빙, 밀드 섬유, 출드 스트랜드의 어느 쪽의 것이더라도 좋다. 그리고, 섬유 직경은 5 내지  $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 섬유 길이는 수지 성분과의 혼련 조성물 펠렛 중에서의 길이가 0.01 내지 10mm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한, 이 탄소 섬유는, 미리 에폭시 수지나 우레탄 수지에 의해 표면 처리하여 둔 것이 수지 성분과의 친화성이 우수하므로 바람직하다.

[0090] (B) 성분의 비금속계 무기 충전제의 배합량은, (A) 성분의 수지 혼합물 100질량부에 대하여, 4 내지 50질량부이고, 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 이 배합량이 4질량부 이상이면 강성 및 난연성이 향상되고, 50질량부 이하이면 PC 수지 조성물의 유동성이 양호하며, 또한 외관 및 강도가 양호한 성형체가 얻어진다.

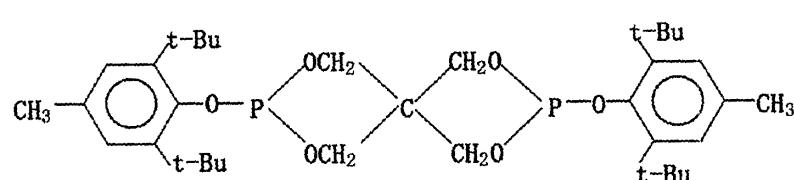
[0091] 본 발명의 PC 수지 조성물에 있어서 이용되는 (C) 성분의 인산계 화합물로서는, 아인산 에스터, 인산 에스터가 적합하며, 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 아인산 에스터로서는, 하기 화학식 8로 표시되는 것을 들 수 있다.

### 화학식 8



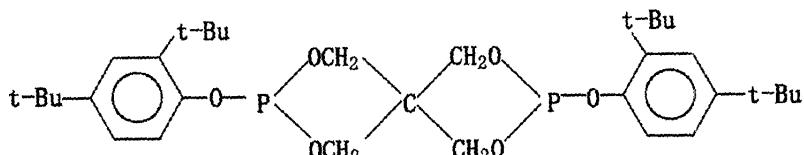
[0092] [0093] (식 중,  $\text{R}^{12}$  및  $\text{R}^{13}$ 은 각각 수소, 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 한편, 사이클로알킬기 및 아릴기는 알킬기로 치환될 수 있다). 구체적으로는, 하기 화학식 9[아데카스탑(Adekastab) PEP-36: 아사히텐카 공업(주)제], 및 10 내지 13의 화합물을 예시할 수 있다.

### 화학식 9

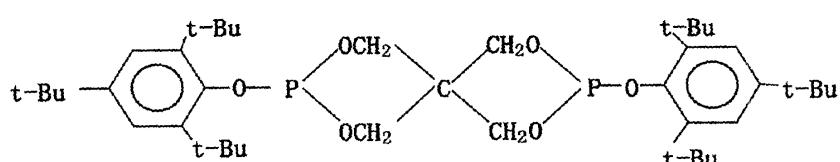


[0094]

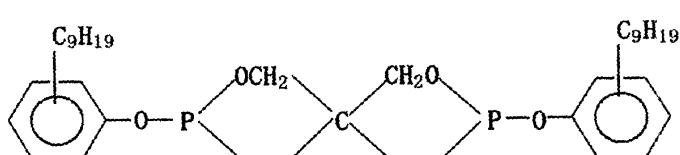
## 화학식 10



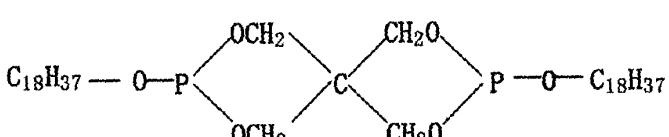
## 화학식 11



## 화학식 12



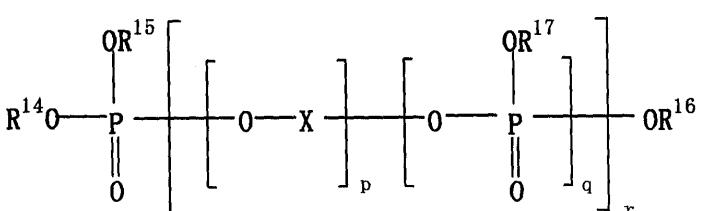
## 화학식 13



[0099] 또한, 상기 이외의 포스파이트계 화합물로서는, 트라이(2,4-다이-t-부틸페닐)포스파이트, 트라이노닐페닐포스파이트, 트라이페닐포스파이트, 트라이데실포스파이트, 트라이옥타데실포스파이트 등을 예시할 수 있다. 아인산 에스터로서는, 펜타에리트리톨 구조를 포함하는 것이나 알킬에스터 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0100] 인산 에스터로서는, 예컨대 하기 화학식 14로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

## 화학식 14



[0102] (식 중, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 유기기를 나타내고, X는 2가 이상의 유기기를 나타내고, p는 0 또는 1이고, q는 1 이상의 정수이며, r은 0 이상의 정수를 나타낸다)

[0103] 상기 화학식 14에 있어서, 유기기란, 치환 또는 비치환된 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 등을 말한다. 치환되어 있는 경우의 치환기로서는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴사이오기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기를 조합시킨 기인 아릴알콕시알킬기 등, 또는 이들 치환기를 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등에 의해 결합하여 조합한 아릴설폰일아릴기 등을 치환기로 한 것 등을 들 수 있다.

[0104] 또한, 상기 화학식 14에 있어서, 2가 이상의 유기기 X로서는, 상기 유기기로부터, 탄소 원자에 결합되어 있는 수소 원자를 1개 이상 제거하여 형성되는 2가 이상의 기를 의미한다. 예컨대, 알킬렌기, (치환) 페닐렌기, 다

핵 폐놀류인 비스페놀류로부터 유도되는 것이다. 바람직한 것으로서는, 비스페놀 A, 하이드로퀴논, 레조시놀, 다이하이드록시다이페닐, 다이하이드록시나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0105] 인산 에스터는, 모노머, 올리고머, 폴리머 또는 이들의 혼합물이더라도 좋다. 구체적으로는, 트라이메틸포스페이트, 트라이에틸포스페이트, 트라이뷰틸포스페이트, 트라이옥틸포스페이트, 트라이뷰톡시에틸포스페이트, 트라이페닐포스페이트, 트라이크레실포스페이트, 크레실다이페닐포스페이트, 옥틸다이페닐포스페이트, 트라이(2-에틸헥실)포스페이트, 다이아이소프로필페닐포스페이트, 트라이자일렌일포스페이트, 트리스(아이소프로필페닐)포스페이트, 트라이뷰틸포스페이트, 비스페놀 A 비스포스페이트, 하이드로퀴논비스포스페이트, 레조신비스포스페이트, 레조시놀 다이페닐포스페이트, 트라이옥시벤젠티라이포스페이트, 크레실다이페닐포스페이트 등을 들 수 있다. 인산 에스터로서는, 인산모노알킬·다이알킬에스터가 바람직하다.

[0106] 적합하게 이용할 수 있는 시판의 할로젠 비함유 인산 에스터 화합물로서는, 예컨대 아사히텐카공업(주)제의 AX-71[모노·다이알콕시형 인산 에스터], 다이하치화학공업(주)제의 TPP[트라이페닐포스페이트], TXP[트라이자일렌일포스페이트], PFR[레조시놀(다이페닐포스페이트)], PX200[1,3-페닐렌-테트라카스(2,6-다이메틸페닐)포스페이트], PX201[1,4-페닐렌-테트라카스(2,6-다이메틸페닐)포스페이트], PX202[4,4'-바이페닐렌-테트라카스(2,6-다이메틸페닐)포스페이트] 등을 들 수 있다.

[0107] (C) 성분의 인산계 화합물의 배합량은, (A) 성분의 수지 혼합물 100질량부에 대하여, 0.01 내지 1질량부이고, 바람직하게는 0.02 내지 0.6질량부, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.4질량부이다. 이 배합량이 0.01질량부 이상이면 PC와 폴리락트산의 반응 및 열화가 방지되어, 내열성의 저하가 없고, 난연성·고강도가 얻어진다. 또한, 이 배합량이 1질량부 이하이면 효과와 경제성의 밸런스가 양호하다.

[0108] 본 발명의 PC 수지 조성물에는, 난연성을 한층 더 향상시키기 위해 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을, 충격 강도를 향상시키기 위해 엘라스토머 등을 필요에 따라 첨가할 수 있다.

[0109] 본 발명의 PC 수지 조성물은, 상기 (a-1) 성분, (a-2) 성분, (B) 성분 및 (C) 성분과, 또한 필요에 따라 그 밖의 성분을 배합하여, 용융 혼련함으로써 얻을 수 있다.

[0110] 이러한 배합 및 혼합은 통상 이용되고 있는 방법, 예컨대 리본 블렌더(ribbon blender), 헨셀 믹서(Henschel mixer), 밴버리 믹서(Banbury mixer), 드럼 텁블러(drum tumbler), 단축 스크류 압출기, 2축 스크류 압출기, 코너더(cokneader), 다축 스크류 압출기 등을 이용하는 방법에 의해 행할 수 있다.

한편, 용융 혼련시에 있어서의 가열 온도는, 통상 220 내지 260°C의 범위에서 선택된다.

[0111] 본 발명은, 상기 열가소성 수지 조성물로 이루어진 성형체도 제공한다. 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 성형온도도, 통상 240 내지 320°C의 범위에서 선택된다.

### 실시예

[0112] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이를 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.

[0113] 제조예 1[PC-PDMS1; PC-PDMS(폴리다이메틸실록세인) 공중합체의 제조]

[0114] (1) PC 올리고머의 제조

[0115] 400L의 5질량% 수산화나트륨 수용액에 60kg의 비스페놀 A를 용해시켜, 비스페놀 A의 수산화나트륨 수용액을 조제했다. 이어서, 실온으로 유지한 이 비스페놀 A의 수산화나트륨 수용액을 138L/시간의 유량으로, 또한 염화메틸렌을 69L/시간의 유량으로, 내경 10mm, 관 길이 10m의 관형 반응기에 오리피스 판을 통해서 도입하고, 이것에 포스젠을 병류하여 10.7kg/시간의 유량으로 취입하여 3시간 연속적으로 반응시켰다.

[0116] 여기서 이용한 관형 반응기는 2중관으로 되어 있고, 자켓 부분에는 냉각수를 통해서 반응액의 배출 온도를 25°C로 유지했다. 또한, 배출액의 pH는 10 내지 11이 되도록 조정했다.

[0117] 이렇게 하여 얻어진 반응액을 정치함으로써 수상을 분리, 제거하여 염화메틸렌상(220리터)을 채취하여, PC 올리고머(농도 317g/리터)를 얻었다. 얻어진 PC 올리고머의 중합도는 2 내지 4이며, 클로로폼에이트기의 농도는 0.7몰/L였다.

[0118] (2) 반응성 PDMS의 제조

[0119] 1,483g의 옥타메틸사이클로테트라실록세인, 96g의 1,1,3,3-테트라메틸다이실록세인 및 35g의 86질량% 황산을 혼합하고, 실온에서 17시간 교반했다. 그 후, 오일상을 분리하고, 25g의 탄산수소나트륨을 가하여 1시간 교반했다.

[0120] 여과한 후, 150°C, 3torr(400Pa)에서 진공 증류하여, 저비점물을 제거하고 오일을 얻었다. 60g의 2-알릴페놀과 0.0014g의 염화백금-알콜레이트 치체로서의 백금의 혼합물에, 상기에서 얻은 오일 294g을 90°C의 온도에서 첨가했다. 이 혼합물을 90 내지 115°C의 온도로 유지하면서 3시간 교반했다.

[0121] 생성물을 염화메틸렌으로 추출하고, 80질량%의 수성 메탄올로 3회 세정하여, 과잉의 2-알릴페놀을 제거했다. 그 생성물을 무수 황산나트륨으로 건조하고, 진공 중에서 115°C의 온도까지 용체를 증류 제거했다.

[0122] 얻어진 말단 페놀의 반응성 PDMS는 NMR의 측정에 의해, 다이메틸실란옥시 단위의 반복수는 30이었다.

[0123] (3) 폴리카보네이트-폴리다이메틸실록세인 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지(PC-PDMS 공중합체)의 제조

[0124] 상기 (2)에서 얻은 반응성 PDMS 138g을 염화메틸렌 2L에 용해시켜, 상기 (1)에서 얻은 PC 올리고머 10L를 혼합했다. 거기에, 수산화나트륨 26g을 물 1L에 용해시킨 것과, 트라이에틸아민 5.7mL를 가하여, 500rpm으로 실온에서 1시간 교반, 반응시켰다.

[0125] 반응 종료 후, 상기 반응계에 5.2질량%의 수산화나트륨 수용액 5L에 비스페놀 A 600g을 용해시킨 것, 염화메틸렌 8L 및 p-tert-뷰틸페놀 96g을 가하고, 500rpm으로 실온에서 2시간 교반, 반응시켰다.

[0126] 반응 후, 염화메틸렌 5L를 가하고, 또한 물 5L로 수세, 0.03몰/L 수산화나트륨 수용액 5L로 알칼리 세정, 0.2몰/L 염산 5L로 산 세정, 및 물 5L로 수세 2회를 순차적으로 행하고, 최후에 염화메틸렌을 제거하여, 플레이크상의 PC-PDMS 공중합체를 얻었다.

[0127] 얻어진 PC-PDMS 공중합체를 120°C에서 24시간 진공 건조했다. 점도 평균 분자량은 17,000이며, PDMS 함유율은 4.0질량%였다. 한편, PDMS 함유율은 하기의 방법에 의해 구했다.

[0128]  $^1\text{H-NMR}$ 에서 1.7ppm에 보이는 비스페놀 A의 아이소프로필의 메틸기의 피크와, 0.2ppm에 보이는 다이메틸실록세인의 메틸기의 피크의 강도비를 기초로 하여 구했다.

[0129] 제조예 2[PC-PDMS2; PC-PDMS 공중합체의 제조]

[0130] 제조예 1(2)에 있어서, 1,1,3,3-테트라메틸다이실록세인의 사용량을 37.6g으로 한 것 이외에는 제조예 1(2)와 마찬가지로 하여 반응성 PDMS를 수득했다. 이 반응성 PDMS의 다이메틸실란옥시 단위의 반복수는 120이었다.

[0131] 이 반응성 PDMS를 이용하여, 제조예 1(3)과 마찬가지로 하여 PC-PDMS 공중합체를 얻어, 마찬가지의 측정을 한 바, 점도 평균 분자량은 17,000이며, PDMS 함유율은 4.0질량%였다.

[0132] 제조예 3[PC-PDMS3; PC-PDMS 공중합체의 제조]

[0133] 제조예 1(2)에 있어서, 1,1,3,3-테트라메틸다이실록세인의 사용량을 18.1g으로 한 것 이외에는 제조예 1(2)와 마찬가지로 하여 반응성 PDMS를 수득했다. 이 반응성 PDMS의 다이메틸실란옥시 단위의 반복수는 150이었다.

[0134] 이 반응성 PDMS를 이용하여, 제조예 1(3)과 마찬가지로 하여 PC-PDMS 공중합체를 얻어, 마찬가지의 측정을 한 바, 점도 평균 분자량은 17,000이며, PDMS 함유율은 4.0질량%였다.

[0135] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 7

[0136] 표 1 내지 3에 나타내는 비율로 각 성분을 배합하고, 벤트식 2축 압출 성형기[기종명: TEM35, 도시바기계(주)제]에 공급하여, 240°C에서 용융 혼련하여 펠렛화했다. 수득된 펠렛을 80 내지 120°C에서 5시간 건조한 후, 성형 온도 260°C, 금형 온도 80°C에서 사출 성형하여 시험편을 수득했다. 수득된 시험편을 이용하여, 성능을 하기 각종 평가 시험에 의해 평가했다. 결과를 표 1 내지 3에 나타낸다.

[0137] 이용한 배합 성분 및 성능 평가 방법을 다음에 나타낸다.

[0138] [배합성분]

[0139] (a-1) 성분:

- [0140] PC: 방향족 폴리카보네이트 수지; 타플론(Teflon) A1900[이데미쓰고산(주)제, 점도 평균 분자량=19,500]
- [0141] PC-PDMS1: 점도 평균 분자량=17,000, PDMS 함유율=4.0질량%, PDMS 쇄 길이(n)=30(제조예 1 참조)
- [0142] PC-PDMS2: 점도 평균 분자량=17,000, PDMS 함유율=4.0질량%, PDMS 쇄 길이(n)=120(제조예 2 참조)
- [0143] PC-PDMS3: 점도 평균 분자량=17,000, PDMS 함유율=4.0질량%, PDMS 쇄 길이(n)=150(제조예 3 참조)
- [0144] (a-2) 성분:
- [0145] PLA-1: 폴리락트산; 레이시아(Laysia) H-400[미쓰이화학(주)제, 분자량 MFR(190°C, 21.2N)=3]
- [0146] PLA-2: 폴리락트산; 레이시아 H-100[미쓰이화학(주)제, 분자량 MFR(190°C, 21.2N)=8]
- [0147] PBT: 폴리뷰틸렌테레프탈레이트; 터프펫(Tufpet) N1000[미쓰비시레이온(주)제]
- [0148] (B) 성분:
- [0149] GF: 유리 섬유; MA 409C[아사히 화이버글래스(주)제, 섬유 직경=13 $\mu$ m, 섬유 길이=13mm]
- [0150] 유리 플레이크: REFG 101[니폰 시트 글래스(주)제, 평균 긴 직경=1400 $\mu$ m]
- [0151] CF: 탄소 섬유; HTAC-6SRS[도호레이온(주)제, 섬유 직경=6 $\mu$ m, 섬유 길이=13mm]
- [0152] (C) 성분
- [0153] 인산 화합물 1: 웬타에리트리톨형 아인산 에스터; 아데카스탑 PEP-36[아사히덴카공업(주)제]
- [0154] 인산 화합물 2: 폐녹시형 아인산 에스터; 이르가포스(Irgafos) 168[치바 스페셜티 케미칼즈(주)제]
- [0155] 인산 화합물 3: 모노 · 다이알콕시형 인산 에스터; AX-71[아사히덴카공업(주)제]
- [0156] [성능 평가 방법]
- [0157] (1) IZOD(아이조드 충격강도):
- [0158] ASTM D256에 준거하여, 시험편으로서 두께 3.18mm의 것을 이용하여, 23°C에서 측정했다. 단위: kJ/m<sup>2</sup>
- [0159] (2) 굴곡 탄성율
- [0160] ASTM D-790에 준거하여, 시험편으로서 두께 4mm의 것을 이용하여, 23°C에서 측정했다. 단위: MPa
- [0161] (3) HDT(열 변형 온도)
- [0162] ASTM D648에 준거하여, 하중 1.83MPa에서 측정했다. 이 값은 내열성의 기준이 되는 것으로, 수지 조성물의 사용 목적으로 따르지만, 통상 100°C 이상이 실용상 바람직한 범위이다. 단위: °C
- [0163] (4) 유동성(SFL): 성형 온도 260°C, 금형 온도 80°C, 두께 2mm, 폭 10mm, 사출 압력 7.85MPa에서 측정했다. 단위: cm
- [0164] (5) 성형품 외관: 80×40×3mm 사각판을 성형하여, 육안 관찰했다.
- [0165] 유동 불균일이 적은 것을 ○, 유동 불균일이 확인되는 것을 △로 했다.
- [0166] (6) 산소 지수(LOI)
- [0167] ASTM D2863에 준거하여 측정했다. 단위: %
- [0168] (7) 난연성: UL94 규격, 시험편 두께 1.5mm, 언더라이터즈 라보라토리 서브젝트(Underwriters Laboratory Subject) 94에 따라서, 수직 연소 시험을 행했다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
배합비율(질량부)	(A)	PC	80	80				40	72.5
		PC-PDMS1			80				
		PC-PDMS2				80		40	7.5
		PC-PDMS3					80		
	(a-2)	PLA-1	20	20	20	20	20	20	20
		PLA-2							
		PBT							
	(B)	GF	20	20	20	20	20	20	20
		유리 플레이크							
		CF							
	(C)	인산 화합물 1	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		인산 화합물 2		0.3					
		인산 화합물 3							
(A) 중의 PDMS량[질량%]			0	0	3.2	3.2	3.2	2.0	0.3
평가	IZOD 충격 강도 [kJ/m <sup>2</sup> ]		10	6	14	16	16	14	12
	굴곡 탄성율 [MPa]		6300	6300	6400	6400	6200	6400	6400
	HDT(고하중)		130	121	128	126	124	128	128
	유동성 SFL [cm]		30	34	30	32	34	32	30
	성형품 외관		○	○	○	○	○	○	○
	산소 지수 LOI [%]		34	33	38	39	34	40	36
	난연성 UL94 1.5mm		V-2	V-2	V-1	V-1	V-2	V-0	V-1

[0169]

표 2

			실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
배합비율(질량부)	(A)	PC	77.5	62	42	70		90	60
		PC-PDMS1			20		70		
		PC-PDMS2	2.5						30
		PC-PDMS3							
	(a-2)	PLA-1	20			30	30		
		PLA-2		38	38			10	10
		PBT							
	(B)	GF	20	20	20	50	50		
		유리 플레이크		10	10				
		CF						5	5
	(C)	인산 화합물 1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3	0.2	0.2
		인산 화합물 2							
		인산 화합물 3		0.2	0.2				
(A) 중의 PDMS량[질량%]			0.1	0	0.8	0	1.2	0	1.2
평가	IZOD 충격 강도 [kJ/m <sup>2</sup> ]		8	7	11	4	5	18	18
	굴곡 탄성율 [MPa]		6300	6600	6800	9500	10200	5400	5500
	HDT (고하중)		122	118	120	132	131	137	138
	유동성 SFL [cm]		34	56	58	22	24	26	27
	성형품 외관		○	○	○	△	△	○	○
	산소 지수 LOI [%]		35	27	32	29	34	32	36
	난연성 UL94 1.5mm		V-1	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0

[0170]

표 3

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
배합비율(질량부)	(A)	(a-1)	PC	98	15	80	80	80	
			PC-PDMS1						30
			PC-PDMS2						
			PC-PDMS3						
	(a-2)	PLA-1	2	85	20	20	20		70
		PLA-2							
		PBT						20	
	(B)	GF	20	20	3	60	20	20	50
		유리 플레이크							
		CF							
	(C)	인산 화합물 1	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
		인산 화합물 2							
		인산 화합물 3							
(A) 총의 PDMS량[질량%]			0	0	0	0	0	0	1.2
평가	IZOD 충격 강도 [kJ/m <sup>2</sup> ]	12	1	8	5	5	6	5	
	굴곡 탄성을 [MPa]	5700	6700	3100	11200	5800	5300	11300	
	HDT (고하중)	136	82	123	135	89	92	96	
	유동성 SFL [cm]	15	90	35	16	45	17	57	
	성형품 외관	플로우 마크	○	○	플로우 마크	○	플로우 마크	△	
	산소 지수 LOI [%]	35	25	28	32	29	28	30	
	난연성 UL94 1.5mm	V-2	NG	V-2	NG	NG	NG	V-2	

[0171]

[0172] 표 1 내지 3으로부터, 이하의 것이 밝혀졌다. 한편, 비교예 1 내지 6은 실시예 1과의 비교 대비이다.

[0173]

(1) 실시예 1 내지 14

[0174]

실시예 1 내지 14의 PC 수지 조성물은 강성, 내열성 및 유동성이 양호하고, 외관 및 난연성이 우수한 성형체가 얻어지는 특성을 갖는다. 또한, 실시예 1과 실시예 2의 비교 대비로부터, 페녹시형 아인산 에스터를 배합하는 것보다도 펜타에리트리톨형 아인산 에스터를 배합한 쪽이 내열성이 우수하다. 또한, 실시예 1과 실시예 3, 실시예 1과 실시예 4, 실시예 11과 실시예 12의 비교 대비로부터, PC 수지로서 PC-PDMS 공중합체, 특히 쇄 길이가 30 내지 120인 PC-PDMS 공중합체를 이용하면 더욱 높은 난연성이 얻어진다.

[0175]

(2) 비교예 1

[0176]

폴리락트산의 배합량이 적으면 유동성이 낮고, 성형 외관이 나쁘다.

[0177]

(3) 비교예 2

[0178]

폴리락트산의 배합량이 지나치게 많으면 난연성 및 내열성이 저하되는 동시에 충격 강도의 저하가 현저하다.

[0179]

(4) 비교예 3

[0180]

유리 섬유의 배합량이 적으면 강성이 향상되지 않을 뿐만 아니라 난연성이 낮다.

[0181]

(5) 비교예 4

[0182]

유리 섬유의 배합량이 지나치게 많으면 유동성이 낮게 되어, 성형 외관이 저하된다.

[0183]

(6) 비교예 5

[0184]

(C) 성분의 인산계 화합물을 첨가하지 않으면 내열성과 난연성이 크게 저하된다.

[0185]

(7) 비교예 6

[0186]

방향족 PC 수지 대신에 방향족 폴리에스터 수지인 PBT를 배합하면 내열성, 난연성 및 유동성이 낮고, 외관이 나쁘다. 또한, 강성의 향상이 적다.

### 산업상 이용 가능성

[0187]

본 발명에 의하면, 매우 높은 유동성, 고내열성 및 고강성을 갖는 동시에, 난연성이 우수한 PC 수지 조성물을 얻을 수 있고, 이 PC 수지 조성물은, OA 기기, 정보·통신 기기, 가정 전화 기기 등의 전기·전자 기기나, 자동차 분야, 건축 분야 등에 이용가능하다.