



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월09일
 (11) 등록번호 10-1816500
 (24) 등록일자 2018년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *C08G 64/18* (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7004621
 (22) 출원일자(국제) 2011년07월14일
 심사청구일자 2013년05월20일
 (85) 번역문제출일자 2013년02월25일
 (65) 공개번호 10-2013-0100274
 (43) 공개일자 2013년09월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/066154
 (87) 국제공개번호 WO 2012/026236
 국제공개일자 2012년03월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-189952 2010년08월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US6001929A
 KR1020080093039A
 KR100366266 B1*
 JP10273585 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1번 1고
 (72) 발명자
이시카와 야스히로
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1
다케우치 노리타다
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1
젼바 세이이치
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트계 수지 조성물**

(57) 요약

유리 섬유를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물의 내충격성의 향상.

(A-1) ; 주사슬이 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위 및 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위 (오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 65 ~ 600) 를 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 5 ~ 100 질량 %, 및 (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트 0 ~ 95 질량% 로 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 혼합물 100 질량부와, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유 3 ~ 20 질량부를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물이다.

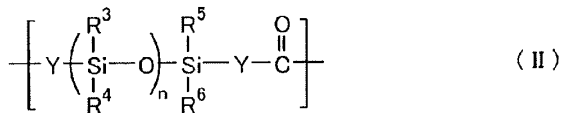
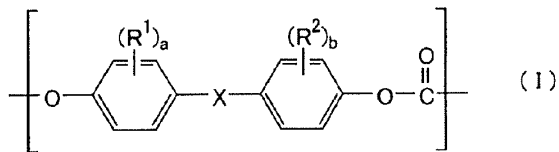
명세서

청구범위

청구항 1

(A) : (A-1) ; 주사슬이 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위 및 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 5 ~ 100 질량%, 및 (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트 0 ~ 95 질량% 로 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 혼합물 100 질량부와, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유 3 ~ 20 질량부를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[화학식 1]



[식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, 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 나타내고, R³ ~ R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 혹은 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, Y 는 지방족 또는 방향족을 함유하는 유기 잔기를 나타낸다. n 은 평균 반복수로서, 65 ~ 600 의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위에 있어서, Y 가 알릴페놀 또는 오이게놀 유래의 유기 잔기인 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위에 있어서, X 가 이소프로필리텐기이며, 또한 a=b=0 인 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위에 있어서, R³ ~ R⁶ 이 모두 메틸기인 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리올레핀이 폴리올레핀 왁스인 폴리카보네이트계 수지 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 내충격성이 우수한 유리 섬유 강화 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다. 상세하게는, 특정 사슬 길이를 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체와, 특정 집속제로 처리된 유리 섬유로 이루어지는, 내충격성이 우수한 유리 섬유 강화 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 기계적 강도, 전기적 특성, 투명성 등이 우수하여, 엔지니어링 플라스틱으로서, 전기·전자 기기 분야, 자동차 분야 등 여러 분야에 있어서 폭넓게 이용되고 있다. 폴리카보네이트 수지의 내충격성 및 치수 안정성을 향상시키기 위하여, 유리 섬유를 첨가한 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지가 알려져 있다. 그러나, 유리 섬유를 첨가하면, 폴리카보네이트 수지의 내충격성이 대폭 저하된다는 문제가 있다.

[0003] 종래, 유리 섬유를 첨가한 폴리카보네이트 수지의 내충격성을 개선하는 방법에 대하여, 여러 가지 검토되고 있다. 예를 들어, 폴리카보네이트 수지에 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체를 배합하는 방법이 개시되어 있다 (특허문헌 1 및 2). 그러나, 상기 방법으로는 내충격성 향상 효과는 여전히 충분한 것은 아니어서, 그 개선이 요망되고 있다.

[0004] 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 에폭시 수지를 함유하는 수축제로 처리된 유리 섬유를 폴리카보네이트 수지에 첨가하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 3). 그러나, 유리 섬유량이 수지 100 질량부에 대하여 25 질량부 이하인 경우에는, 내충격 강도의 향상 효과는 여전히 충분한 것은 아니어서, 그 개선이 요망되고 있다. 그리고, 특허문헌 3의 실시예에서는, 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유와 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산으로 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 에폭시 수지 및 우레탄 수지를 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유와 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산으로 이루어지는 수지 조성물보다 내충격 강도가 열등한 것이 나타내어져 있다.

[0005] 한편, 폴리카보네이트 수지와 폴리에스테르 수지의 혼합 수지에 대하여, 폴리올레핀 왁스를 함유하는 피복제로 처리된 유리 섬유를 첨가함으로써, 폴리카보네이트 수지 조성물의 아이조드 충격 강도를 개선할 수 있다는 것이 알려져 있다 (특허문헌 4). 그러나, 그 폴리카보네이트 수지로는, 비스페놀 A로부터 유도된 호모폴리카보네이트가 개시되어 있을 뿐이다.

[0006] 또한, 방향족 폴리카보네이트 수지에, 그 폴리카보네이트 수지와 밀착성이 낮은 피복제로 미리 피복된 유리 섬유를 배합하고, 추가로 유기 알칼리 금속염이나 유기 인 화합물을 배합하여 이루어지는 폴리카보네이트 수지 조성물이 알려져 있다 (특허문헌 5, 6). 여기서 사용되고 있는 유리 섬유는 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리올레핀 왁스로 이루어지는 피복제로 미리 처리된 유리 섬유이다. 그러나, 사용되는 폴리카보네이트 수지로서, 본원 발명에서 사용하는 특정 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체는 개시되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소55-160052호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평2-173061호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평7-26149호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평10-273585호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2002-309076호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2002-277597호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 유리 섬유를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물에 있어서, 보다 우수한 내충격성을 얻는 것을 목적으로 한다.

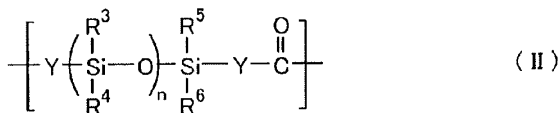
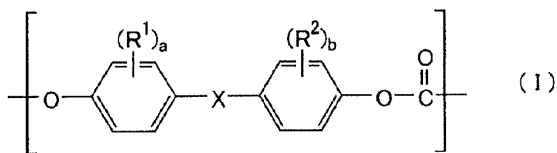
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 폴리오르가노실록산 부분의 사슬 길이가 특정 값을 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체와, 폴리올레핀을 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유를 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

[0010] 즉, 본 발명은,

[0011] (A) : (A-1) ; 주사슬이 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위 및 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 5 ~ 100 질량%, 및 (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트 0 ~ 95 질량% 로 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 혼합물 100 질량부와, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유 3 ~ 20 질량부를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] [식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, 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 나타내고, R³ ~ R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 혹은 탄소수 6 ~ 12 의 아틸기를 나타내고, Y 는 지방족 또는 방향족을 함유하는 유기 잔기를 나타낸다. n 은 평균 반복수로서, 65 ~ 600 의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다]

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 폴리오르가노실록산 부분의 사슬 길이가 특정 값을 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체와, 폴리올레핀을 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유를 사용함으로써, 보다 내충격성이 높은 유리 섬유 강화 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 은, 일반식 (II) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 19,000 인 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도 (23 ℃) 및 그 비교예이다.

도 2 는, 일반식 (II) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 19,000 인 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도 (-10 ℃) 및 그 비교예이다.

도 3 은, 일반식 (II) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 21,000 인 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도 (23 ℃) 및 그 비교예이다.

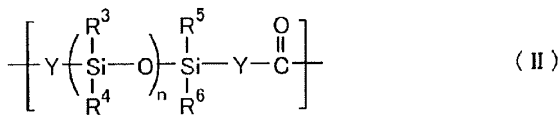
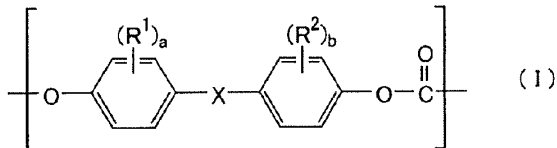
도 4 는, 일반식 (II) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한,

점도 평균 분자량 (Mv) 이 21,000 인 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도 (-10 °C) 및 그 비교예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 (A) : (A-1) ; 주사슬이 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위 및 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 5 ~ 100 질량%, 및 (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트 0 ~ 95 질량% 로 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 혼합물 100 질량부와, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유 3 ~ 20 질량부를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물에 관한 것이다.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] [식 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, 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. R³ ~ R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 혹은 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, 바람직하게는, R³ ~ R⁶ 은 모두 메틸기이다. Y 는 지방족 또는 방향족을 함유하는 유기 잔기를 나타내고, 바람직하게는 알릴페놀 또는 오이게놀 유래의 유기 잔기이다. n 은 평균 반복수로서, 65 ~ 600 의 수를 나타내고, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. 상기 일반식 (I) 에 있어서, 바람직하게는, X 는 이소프로필리렌기이며, 또한 a=b=0 이다]

[0021] 먼저, (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체에 대하여 설명한다.

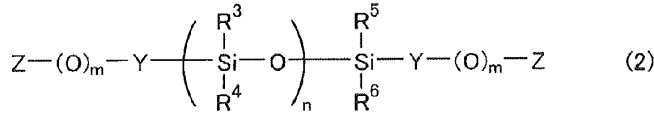
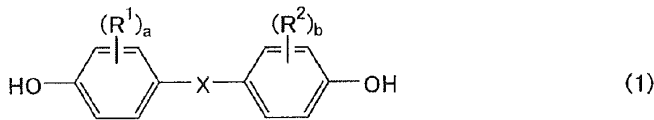
[0022] (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체는, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 함유하는 폴리오르가노실록산 블록 부분의 함유량이 바람직하게는 1 ~ 20 질량% 이고, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 13 질량% 이다. 1 질량% 이상이면 내충격 강도 향상의 효과가 충분하고, 또한 20 질량% 이하이면 충분한 내열성을 갖는다.

[0023] 또한, (A-1) 에 있어서, 상기 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위에 있어서의 평균 반복수 n 은 65 ~ 600 이고, 보다 바람직하게는 70 ~ 200, 더욱 바람직하게는 80 ~ 180 이다. n 이 65 미만이면 내충격 강도 향상의 효과가 충분하지 않고, 600 을 초과하면, (A-1) 폴리오르가노실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조할 때의 취급성이 곤란해져 경제성이 열등하다.

[0024] (A-1) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 은 바람직하게는 12,000 ~ 50,000 이고, 보다 바람직하게는 14,000 ~ 30,000 이며, 더욱 바람직하게는 16,000 ~ 25,000 이다.

[0025] (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체는 일반식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀과, 일반식 (2) 로 나타내는 폴리오르가노실록산

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] [일반식 (1) 중, X, R¹ ~ R² 및 a 및 b 는 일반식 (I) 과 동일하고, n 은 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수로 65 ~ 600 의 수를 나타낸다. 일반식 (2) 중, R³ ~ R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 혹은 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, Y 는 지방족 또는 방향족을 함유하는 유기 잔기를 나타내고, Z 는 할로젠, -R⁷OH, -R⁷COOH, -R⁷NH₂, -COOH 또는 -SH 를 나타내고, R⁷ 은 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형 알킬렌기, 아릴 치환 알킬렌기, 고리 상에 알콕시기를 가져도 되는 아릴 치환 알킬렌기, 아릴렌기를 나타낸다. m 은 0 또는 1 을 나타낸다]

[0029] 과, 포스겐, 탄산에스테르, 혹은 클로로포르메이트를 공중합시켜 얻어지는 것이다.

[0030] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 있어서, (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 원료에 사용하는, 일반식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀로는 여러 가지의 것이 있지만, 특히, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [통칭 : 비스페놀 A] 이 바람직하다. 2 가 페놀로서 비스페놀 A 를 사용하면, 일반식 (I) 에 있어서, X 가 이소프로필리덴기이며, 또한 a=b=0 인 (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체가 된다.

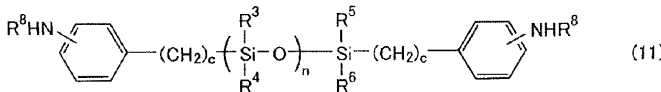
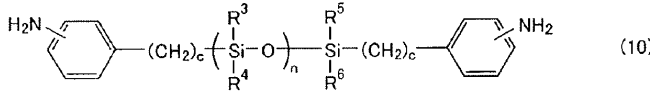
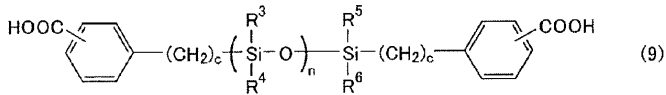
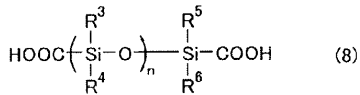
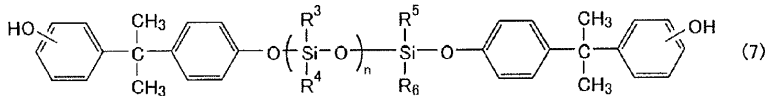
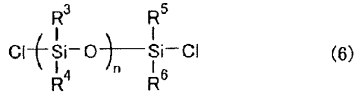
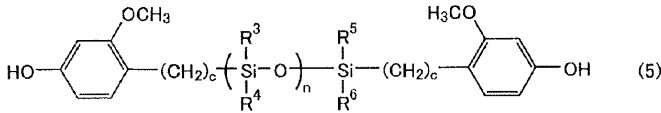
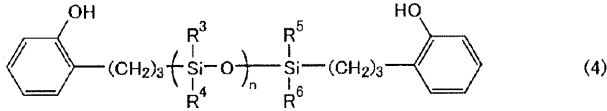
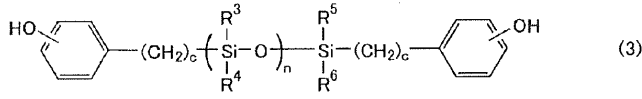
[0031] 비스페놀 A 이외의 비스페놀로는, 예를 들어, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)나프틸 메탄, 1,1-비스(4-하이드록시-t-부틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-테트라메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판 등의 비스(하이드록시아릴)알칸류, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)노르보르난, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로도데칸 등의 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류, 4,4'-디하이드록시페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐에테르 등의 디하이드록시아릴에테르류, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰 등의 디하이드록시디아릴술폰류, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰 등의 디하이드록시디아릴술폰류, 4,4'-디하이드록시디페닐 등의 디하이드록시디페닐류, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 등의 디하이드록시디아릴플루오렌류, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등의 디하이드록시디아릴아다만탄류, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페놀, 10,10-비스(4-하이드록시페닐)-9-안트론, 1,5-비스(4-하이드록시페닐티오)-2,3-디옥사펜타엔 등을 들 수 있다.

[0032] 이들 2 가 페놀은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0033] 일반식 (2) 로 나타내는 폴리오르가노실록산은, 올레핀성의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 페놀류, 바람직하게는 비닐페놀, 알릴페놀, 오이게놀, 이소프로페닐페놀 등을 소정의 중합도 n 을 갖는 폴리오르가노실록산 사슬의 말단에, 하이드로실릴레이션 반응시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다. 상기 페놀류는 알릴페놀 또는 오이게놀인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, (A-1) 의 일반식 (II) 에 있어서의 Y 가 알릴페놀 또는 오이게놀 유래의 유기 잔기가 된다.

[0034] 일반식 (2) 로 나타내는 폴리오르가노실록산을 예시하면, 예를 들어,

[0035] [화학식 4]



[0036]

[0037] [상기 일반식 (3) ~ (11) 중, R³ ~ R⁶ 은 일반식 (1) 과 동일하게 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 혹은 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기를 나타내고, R⁸ 은 알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬기를 나타내고, n 은 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수로서 65 ~ 600 의 수를 나타내고, c 는 정의 정수를 나타낸다. c 는 통상적으로 1 ~ 6 의 정수이다]

[0038] 등을 들 수 있다.

[0039] 이들 중에서도, 식 (3) 에 나타내는 페놀 변성 폴리오르가노실록산이 중합의 용이성으로부터 바람직하고, 나아가서는 식 (4) 에 나타내는 화합물 중의 일종인 α, ω-비스[3-(o-하이드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산, 또는 식 (5) 에 나타내는 화합물 중의 일종인 α, ω-비스[3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)프로필]폴리디메틸실록산 이 입수의 용이성으로부터 바람직하다.

[0040] 상기 페놀 변성 폴리오르가노실록산은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 공지된 제조법으로는, 예를 들어 다음과 같은 것이 있다.

[0041] 시클로트리실록산과 디실록산을 산성 촉매 존재하에서 반응시켜, α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산을 합성한다. 이 때, 시클로트리실록산과 디실록산의 주입비를 바꿈으로써 원하는 평균 반복 단위를 갖는 α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산을 합성할 수 있다. 이어서, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에, 이 α, ω-디하이드로젠오르가노폴리실록산에 알릴페놀이나 오이게놀 등의 불포화 지방족 탄화수소기를 갖는 페놀 화합물을 부가 반응시킴으로써, 원하는 평균 반복 단위를 갖는 페놀 변성 폴리오르가노실록산을 제조할 수 있다.

[0042] 또한, 이 단계에서는, 저분자량의 고리형 폴리오르가노실록산이나 과잉량의 상기 페놀 화합물이 불순물로서 잔존하기 때문에, 감압하에서 가열하여, 이들 저분자 화합물을 증류 제거한다.

- [0043] 다음으로, (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트에 대하여 설명한다.
- [0044] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 있어서, (A-2) ; (A-1) 이외의 방향족 폴리카보네이트는, 반응에 불활성인 유기 용매, 알칼리 수용액의 존재하, 2 가 페놀계 화합물 및 포스겐과 반응시킨 후, 제 3 급 아민 혹은 제 4 급 암모늄염 등의 중합 촉매를 첨가하여 중합시키는 계면 중합법이나, 2 가 페놀계 화합물을 피리딘 또는 피리딘과 불활성 용매의 혼합 용액에 용해시키고, 포스겐을 도입하여 직접 제조하는 피리딘법 등 종래의 방향족 폴리카보네이트의 제조법에 의해 얻어지는 것이 사용된다.
- [0045] 상기의 반응시에, 필요에 따라, 말단 정지제, 분자량 조절제, 분기화제 등이 사용된다.
- [0046] (A-2) 방향족 폴리카보네이트의 제조에 사용되는 2 가 페놀계 화합물로는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [=비스페놀 A], 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)나프틸 메탄, 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 등의 비스(하이드록시아릴)알칸류, 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)노르보르난, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로도데칸 등의 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류, 4,4'-디하이드록시페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸페닐에테르 등의 디하이드록시아릴에테르류, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰과이드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰과이드 등의 디하이드록시디아릴술폰과이드류, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰과이드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰과이드 등의 디하이드록시디아릴술폰과이드류, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰 등의 디하이드록시디아릴술폰류, 4,4'-디하이드록시디페닐 등의 디하이드록시디페닐류, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 등의 디하이드록시디아릴플루오렌류, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)아다만탄, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등의 디하이드록시디아릴아다만탄류, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페놀, 10,10-비스(4-하이드록시페닐)-9-안트론, 1,5-비스(4-하이드록시페닐티오)-2,3-디옥사펜타엔 등을 들 수 있다.
이들 2 가 페놀은 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 중 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0047] (A-2) 방향족 폴리카보네이트의 제조에 있어서는, 말단 정지제 혹은 분자량 조절제가 통상적으로 사용된다.
- [0048] 분자량 조절제로는, 통상적으로, 폴리카보네이트 수지의 중합에 사용되는 것이면, 각종의 것을 사용할 수 있다.
- [0049] 구체적으로는, 1 가 페놀로서, 예를 들어, 페놀, o-n-부틸페놀, m-n-부틸페놀, p-n-부틸페놀, o-이소부틸페놀, m-이소부틸페놀, p-이소부틸페놀, o-t-부틸페놀, m-t-부틸페놀, p-t-부틸페놀, o-n-펜틸페놀, m-n-펜틸페놀, p-n-펜틸페놀, o-n-헥실페놀, m-n-헥실페놀, p-n-헥실페놀, p-t-옥틸페놀, o-시클로헥실페놀, m-시클로헥실페놀, p-시클로헥실페놀, o-페닐페놀, m-페닐페놀, p-페닐페놀, o-n-노닐페놀, m-노닐페놀, p-n-노닐페놀, o-쿠밀페놀, m-쿠밀페놀, p-쿠밀페놀, o-나프틸페놀, m-나프틸페놀, p-나프틸페놀, 2,5-디-t-부틸페놀, 2,4-디-t-부틸페놀, 3,5-디-t-부틸페놀, 2,5-디쿠밀페놀, 3,5-디쿠밀페놀, p-크레졸, 브로모페놀, 트리브로모페놀, 평균 탄소수 12 ~ 35 의 직사슬형 또는 분기형의 알킬기를 오르토 위치, 메타 위치 또는 파라 위치에 갖는 모노알킬페놀, 9-(4-하이드록시페닐)-9-(4-메톡시페닐)플루오렌, 9-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-9-(4-메톡시-3-메틸페닐)플루오렌, 4-(1-아다만틸)페놀 등을 들 수 있다.
- [0050] 이들 1 가 페놀 중에서는, p-t-부틸페놀, p-쿠밀페놀, p-페닐페놀 등이 바람직하게 사용된다. 2 중 이상의 화합물을 병용하는 것도 당연히 가능하다.
- [0051] 또한, 분기화제를 상기의 2 가 페놀계 화합물에 대하여, 0.01 ~ 3 몰%, 특히 0.1 ~ 1.0 몰% 의 범위에서 병용하여 분기화 폴리카보네이트로 할 수 있고, 분기화제로는, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 4,4'-[1-[4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, a, a', a"-트리스(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트라이소프로필벤젠, 1-[a-메틸-a-(4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[a', a'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 플로로글리신, 트리멜리트산, 이사틴비스(o-크레졸) 등의 관능기를 3 개 이상 갖는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체, 및 (A-2) 방향족 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 (A) 수지 혼합물에 있어서, 상기 폴리오르가노실록산의 함유량은, 내충격성의 관점에서, 1 ~ 10 질량% 인 것이 바람직하고, 2 ~ 7 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 (A) 수지 혼합물에 있어서, (A-1) 의

함유량은 5 ~ 100 질량%, 바람직하게는 20 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 40 ~ 100 질량% 이고, (A-2)의 함유량은 95 ~ 0 질량%, 바람직하게는 80 ~ 0 질량%, 보다 바람직하게는 60 ~ 0 질량% 이다.

- [0053] (A-1) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체의 함유량이 5 질량% 미만이면, (A-1) 제조시에 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 함유하는 폴리오르가노실록산 블록 부분의 함유량을 20 질량% 이상으로 할 필요가 있는데, 이 경우 (A-1) 제조시의 중합 공정에서 반응의 균일성이 저하되는 경우가 있고, 또한 중합물의 세정 공정에서 중합물과 세정수의 분리성이 악화되는 경우가 있기 때문에, (A-1)의 생산성이 크게 저하된다.
- [0054] 한편, (A-2) 방향족 폴리카보네이트 수지의 함유량이 95 질량% 를 초과하면, (A-1)의 비율이 5 질량% 미만이 되기 때문에, (A-1) 제조시에 일반식 (II) 로 나타내는 구성 단위를 함유하는 폴리오르가노실록산 블록 부분의 함유량을 많게 할 필요가 있어, 상기와 동일한 이유로부터 바람직하지 않다.
- [0055] 다음으로, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유에 대하여 설명한다.
- [0056] (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유로는, 유리 섬유를 미리 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 집속 처리한 유리 섬유가 사용된다. 집속제에는, 그 외에 폴리우레탄계, 에폭시 수지계, 아세트산비닐 수지계, 폴리아크릴산계 등의 종류가 있지만, 이들 집속제로 처리된 유리 섬유를 사용해도, 본 발명의 효과는 얻어지지 않는다.
- [0057] 폴리올레핀계 집속제는 폴리올레핀계 수지 및 임의로 관능화된 실란 집속제를 함유한 집속제이다. 상기 폴리올레핀계 수지로는, 폴리올레핀 왁스가 바람직하다. 폴리올레핀 왁스는 바람직하게는 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리프로필렌 왁스 혹은 이들의 코폴리머, 예를 들어 폴리에틸렌-프로필렌 왁스 및 폴리에틸렌-부틸렌 왁스를 포함하는 것이다.
- [0058] 상기 폴리올레핀 왁스는 바람직하게는 2 ~ 18 개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2 ~ 8 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4 개의 탄소 원자를 갖는 올레핀에 기초하는 것이고, 특히 바람직하게는 폴리에틸렌 왁스이다. 이와 같은 폴리올레핀계 수지로 집속된 유리 섬유는 상업적으로 입수할 수 있다.
- [0059] 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 집속 처리하는 데에 제공되는 유리 섬유는 함알칼리 유리, 저알칼리 유리, 무알칼리 유리 중 어느 것이어도 된다.
- [0060] 상기 유리 섬유의 형태에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 로빙, 촛드 스트랜드, 밀드 파이버 등, 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 유리 섬유의 평균 섬유 직경은 1 ~ 30 μm , 바람직하게는 5 ~ 25 μm , 더욱 바람직하게는 8 ~ 20 μm 이다. 섬유 직경이 1 μm 이상이면, 섬유가 잘 접하지 않게 되어 강성이 향상되기 쉽고, 30 μm 이하이면, 성형품의 외관이 악화되거나 한다는 등의 문제가 잘 발생하지 않는다.
- [0062] 상기 유리 섬유의 단면 형상은 진원상 외에, 타원상, 누에고치형, 세일형 등의 진원 이외의 형상의 것을 사용해도 된다. 또한, 진원상 유리 섬유와 진원 이외의 형상의 유리 섬유가 혼합된 것이어도 된다.
- [0063] 본 발명에 사용되는 (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유는, 상기의 집속제로 상기 유리 섬유를 처리하여, 100 ~ 1,000 개 정도로 집속하여 스트랜드를 조성한 것이다. 집속제를 사용하여 유리 섬유를 집속 처리하는 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 종래 관용되고 있는 방법, 예를 들어, 침지 도포, 롤러 도포, 분사 도포, 흘림 도포, 스프레이 도포 등, 임의의 방법을 사용할 수 있다. 이어서, 얻어진 스트랜드를 평균 섬유 길이 1 ~ 8 mm, 바람직하게는 3 ~ 6 mm 정도로 커팅한 촛드 스트랜드가 사용된다.
- [0064] 상기의 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 집속 처리하는 데에 제공되는 유리 섬유는 아미노실란계, 에폭시실란계, 비닐실란계, 메타크릴실란계 등의 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계, 크롬계, 지르코늄계, 붕소계의 커플링제로 표면 처리된 것이어도 된다. 이들 중에서는, 실란계 커플링제 및 티타네이트계 커플링제가 바람직하고, 특히, 실란계 커플링제가 바람직하다. 상기의 바람직한 실란계 커플링제로는, 구체적으로는, 트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, γ -아미노프로필트리메톡시실란 및 N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란이 바람직하게 사용된다.
- [0065] 또한, 상기의 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 집속 처리하는 데에 제공되는 유리 섬유를 상기의 커플링

제로 표면 처리하는 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없고, 종래 관용되고 있는 방법, 예를 들어, 수용액법, 유기 용매법, 스프레이법 등, 임의의 방법을 사용할 수 있다. 그리고, 상기 집속제 및 상기 커플링제의 사용량은 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 그들의 합계량이 유리 섬유에 대하여 0.1 ~ 1.5 질량% 가 되도록 사용된다.

[0066] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 있어서, (B) 폴리올레핀으로 처리된 유리 섬유의 함유량은 (A) 폴리카보네이트계 수지 혼합물 100 질량부에 대하여 3 ~ 20 질량부, 바람직하게는 4 ~ 19 질량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 18 질량부이다. 3 질량부보다 적으면, 유리 섬유를 넣는 것에 의한 내열성이나 강성의 향상 효과가 충분하지 않다. 한편, 20 질량부를 초과하면, 폴리올레핀계 집속제를 사용함으로써 얻어지는 아이조드 충격 강도의 향상 효과가 저하된다.

[0067] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에는, 상기의 각 성분 (A-1), (A-2), (B) 외에, 필요에 따라, 종래, 폴리카보네이트계 수지 조성물에 첨가되는 공지된 여러 가지의 첨가제류를 배합할 수 있다. 이것들로는, 보강재, 충전제, 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 대전 방지제, 활제, 이형제, 염료, 안료, 그 밖의 난연제나 내충격성 개량용의 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0068] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은 상기의 각 성분 (A-1), (A-2), (B), 필요에 따라 공지된 첨가제류를 배합하고, 혼련함으로써 얻을 수 있다.

[0069] 그 배합, 혼련은 통상적으로 사용되고 있는 방법, 예를 들어, 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 팬버리 믹서, 드럼 텀블러, 단축 스크루 압출기, 2 축 스크루 압출기, 코-니더, 다축 스크루 압출기 등을 사용하는 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0070] 또한, 혼련시의 가열 온도는 통상적으로 250 ~ 320 °C 의 범위에서 선택된다.

[0071] 상기와 같이 하여 얻어진 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 성형에는, 종래 공지된 각종 성형 방법, 예를 들어, 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 블로우 성형법, 프레스 성형법, 진공 성형법 및 발포 성형법 등을 사용할 수 있다.

[0072] 실시예

[0073] 본 발명의 실시예를 더욱 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0074] [폴리카보네이트 올리고머의 합성예]

[0075] 5.6 질량% 수산화나트륨 수용액에, 이후에 용해시키는 비스페놀 A 에 대하여 2000 질량ppm 의 아2티온산나트륨을 첨가하고, 이것에 비스페놀 A 농도가 13.5 질량% 가 되도록 비스페놀 A 를 용해시켜, 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액을 조제하였다.

[0076] 이 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액 40 l/hr, 염화메틸렌 15 l/hr 의 유량으로, 포스젠을 4.0 kg/hr 의 유량으로 내경 6 mm, 관 길이 30 m 의 관형 반응기에 연속적으로 통과시켰다. 관형 반응기는 재킷 부분을 갖고 있고, 재킷에 냉각수를 통과시켜 반응액의 온도를 40 °C 이하로 유지하였다.

[0077] 관형 반응기를 나온 반응액은 후퇴 날개를 구비한 내용적 40 l 의 배플 부착 조(槽)형 반응기에 연속적으로 도입되고, 여기에 추가로 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. 조형 반응기로부터 넘쳐나오는 반응액을 연속적으로 배출하고, 가만히 정지시킴으로써 수상을 분리 제거하여, 염화메틸렌상을 채취하였다.

[0078] 이와 같이 하여 얻어진 폴리카보네이트 올리고머는 농도 318 g/l, 클로로포르메이트기 농도 0.75 mol/l 였다. 또한, 그 중량 평균 분자량 (Mw) 은 1190 이었다. 또한, 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 전개 용매로서 THF (테트라하이드로푸란) 를 사용하여, GPC [칼럼 : TOSOH TSK-GEL MULTIPORE HXL-M (2 개) + Shodex KF801 (1 개), 온도 40 °C 유속 1.0 ml/분, 검출기 : RI] 로, 표준 폴리스티렌 환산 분자량 (중량 평균 분자량 : Mw) 으로서 측정하였다.

[0079] [폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체 (A-1-1) 의 제조예 1]

[0080] 방해판, 패들형 교반 날개 및 냉각용 재킷을 구비한 50 l 조형 반응기에 상기에서 제조한 폴리카보네이트 올리고머 용액 15 l, 염화메틸렌 8.9 l, 디메틸실록시 단위의 평균 반복수가 90 인 2-알릴페놀 말단 변성 폴리디

메틸실록산 (PDMS-1) 393 g 및 트리에틸아민 8.8 ml 를 주입하고, 교반하에서 여기에 6.4 질량% 수산화나트륨 수용액 1389 g 을 첨가하고, 10 분간 폴리카보네이트 올리고머와 2-알릴페놀 말단 변성 폴리디메틸실록산의 반응을 실시하였다.

- [0081] 이 중합액에, p-t-부틸페놀 (PTBP) 의 염화메틸렌 용액 (p-t-부틸페놀 137.9 g 을 염화메틸렌 2.0 l 에 용해시킨 것), 비스페놀 A 의 수산화나트륨 수용액 (수산화나트륨 581 g 과 아2티온산나트륨 2.3 g 을 물 8.5 l 에 용해시킨 수용액에 비스페놀 A 1147 g 을 용해시킨 것) 을 첨가하고 50 분간 중합 반응을 실시하였다. 회석을 위해 염화메틸렌 10 l 를 첨가하고 10 분간 교반한 후, 폴리카보네이트를 함유하는 유기상과 과잉의 비스페놀 A 및 수산화나트륨을 함유하는 수상으로 분리하여, 유기상을 단리하였다.
- [0082] 이렇게 하여 얻어진 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체의 염화메틸렌 용액을, 그 용액에 대하여 순차적으로 15 용적% 의 0.03 mol/l 수산화나트륨 수용액, 0.2 mol/l 염산으로 세정하고, 이어서 세정 후의 수상 중의 전기 전도도가 0.01 μ S/m 이하가 될 때까지 순수로 세정을 반복하였다. 세정에 의해 얻어진 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체의 염화메틸렌 용액을 농축·분쇄하고, 얻어진 플레이크를 감압하 120 $^{\circ}$ C 에서 건조하였다.
- [0083] 상기와 같이 하여 얻어진 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체는, NMR 측정에 의해 구한 폴리디메틸실록산 잔기의 양이 6.0 질량%, ISO1628-4 (1999) 에 준거하여 측정한 점도수가 47.4 이고, 또한, 후술하는 계산식으로부터 구한 점도 평균 분자량 (Mv) 은 17700 이었다.
- [0084] [폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체 (A-1-2 ~ A-1-9) 의 제조예 2 ~ 9]
- [0085] 폴리디메틸실록산의 종류, 폴리디메틸실록산의 사용량, p-t-부틸페놀의 사용량을 표 1 에 기재된 바와 같이 변경하여, 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체 (A-1-2 ~ A-1-9) 를 제조하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0086] [실시에 1 ~ 15 및 비교예 1 ~ 26]
- [0087] 표 2 및 표 3 에 나타내는 배합비로, 제조예 1 ~ 9 에서 얻어진 폴리카보네이트-폴리디메틸실록산 공중합체 (A-1-1 ~ A-1-9), 방향족 폴리카보네이트 (A-2-1 ~ A-2-4), 유리 섬유 (B-1, B-2), 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 [BASF 제조, 상품명 「Irgafos 168」] 0.10 질량부를 혼합하여, 벤트가 형성된 2 축 압출기 [토시마 기계 (주) 제조, 기종명 「TEM-35B」] 에 의해 수지 온도 290 $^{\circ}$ C 에서 용융 혼련함으로써 각 폴리카보네이트계 수지 조성물 펠릿을 제작하였다.
- [0088] 또한, 사용한 방향족 폴리카보네이트 (A-2-1 ~ A-2-4) 는 이하에 나타내는 바와 같다.
- [0089] A-2-1 : 점도 평균 분자량 23300 인 비스페놀 A 폴리카보네이트 [이데미츠 고산 (주) 제조, 상품명 「타프론 FN2500A」]
- [0090] A-2-2 : 점도 평균 분자량 19000 인 비스페놀 A 폴리카보네이트 [이데미츠 고산 (주) 제조, 상품명 「타프론 FN1900A」]
- [0091] A-2-3 : 점도 평균 분자량 21100 인 비스페놀 A 폴리카보네이트 [이데미츠 고산 (주) 제조, 상품명 「타프론 FN2200A」]
- [0092] A-2-4 : 점도 평균 분자량 26100 인 비스페놀 A 폴리카보네이트 [이데미츠 고산 (주) 제조, 상품명 「타프론 FN2600A」]
- [0093] 유리 섬유는 다음의 것을 사용하였다. 또한, 하기 B-1 은 본원의 (B) 성분이며, B-2 는 본원의 (B) 성분이 아닌 유리 섬유이다.
- [0094] B-1 : 폴리올레핀계 수지를 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유 [오웬스코닝사 제조, 03 MA FT 415A (평균 섬유 직경 14 μ m, 평균 섬유 길이 4 mm) 의 줍드 스트랜드]
- [0095] B-2 : 우레탄계 수지를 함유하는 집속제로 처리된 유리 섬유 [오웬스 코닝사 제조, 03 MA FT 737 (평균 섬유 직경 13 μ m, 평균 섬유 길이 4 mm) 의 줍드 스트랜드]
- [0096] 각 실시에 및 비교예에서 얻어진 폴리카보네이트계 수지 조성물 펠릿을 사용하여, 제반 특성을 구하였다. 결과를 표 2 및 표 3 에 나타낸다.

- [0097] 또한, 제반 특성은 하기와 같이 하여 평가하였다.
- [0098] (1) 기계 특성
- [0099] 펠릿을 100 t 사출 성형기 [토시바 기계 (주) 제조, 기종명 「IS100E」] 를 사용하여, 금형 온도 130 ℃, 수지 온도 280 ℃ 에서 사출 성형하여, 소정 형상의 각 시험편을 제작하였다. 제작한 시험편을 사용하여, 이하의 특성 평가를 실시하였다.
- [0100] (1-1) 굽힘 탄성률 [단위 ; MPa]
- [0101] ASTM790 에 준거하여 측정하였다.
- [0102] (1-2) 아이조드 충격 강도 [단위 ; kJ/m²]
- [0103] JIS-K-7110 에 준거하여, 23 ℃ 및 -10 ℃ 에 있어서의 노치 부착 아이조드 충격 강도를 측정하였다
- [0104] (2) Q 값 (흐름값) [단위 ; 10⁻² ml/sec.]
- [0105] JIS K 7210 에 준거하여, 고가식(高架式) 플로우 테스트를 사용하여, 280 ℃, 15.7 MPa 의 압력하에서, 직경 1 mm, 길이 10 mm 의 노즐로부터 유출되는 용융 수지량 (ml/sec.) 을 측정하였다.
- [0106] Q 값은 단위 시간당 유출량을 나타내고 있고, 수치가 높을수록 유동성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0107] (3) 점도 평균 분자량 (Mv)
- [0108] 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물 펠릿을 일단 염화메틸렌에 용해시키고, 여과함으로써 유리 섬유를 여과 분리하였다. 얻어진 여과액을 살레 상에서 건조시켜, 유리 섬유를 제거한 후의 폴리카보네이트계 수지 조성물을 얻었다. 이 폴리카보네이트계 수지 조성물을 사용하여, 우베로데형 점도관으로, 20 ℃ 에 있어서의 염화메틸렌 용액의 극한 점도 [η] 를 측정하고, 다음의 관계식 (Schne11 의 식) 으로부터 계산하였다.
- [0109]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \times Mv^{0.83}$$

표 1

	단위	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
		A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5	A-1-6	A-1-7	A-1-8	A-1-9
일반식 (II) 중의 구성 단위의 평균 반복수 n	—	90	110	70	160	50	90	110	70	50
PDMS 사용량	g	393	393	393	393	393	249	249	249	249
PTBP 사용량	g	138	138	138	138	138	111	111	111	111
PDMS 잔기량	질량%	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.8	3.8	3.8	3.8
점도수	ml/g	47.4	47.3	47.4	47.4	47.4	55.2	55.2	55.1	55.2
점도 평균 분자량 Mv	—	17700	17600	17700	17700	17700	21100	21100	21000	21100

[0110]

표 2

배합비 비율	단위	실시예		비교예		실시예		비교예		실시예		비교예		실시예		비교예		실시예		비교예		실시예		비교예	
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
배합비 (A-1) 또는 (B-1) 또는 (B-2) PDMMS를 곁이 PMS를	질량%	75	-	-	-	-	75	72	-	-	-	72	68	-	-	68	64	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	75	-	-	-	-	-	-	-	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	19	19	19	19	19	19	19	18	18	18	18	17	17	17	17	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	질량%	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	배합비 (A-1) 또는 (B-2) PDMMS를 곁이 PMS를	질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
질량%		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
특성	0 값	6.1	6.2	6.2	6.3	7.0	6.4	5.8	5.8	5.9	6.0	6.2	5.8	5.7	5.2	5.1	5.3	4.1	4.2	4.1	4.5	4.5	4.5	4.5	
	×10 ³ ml/s	2840	2920	2820	2800	2790	3190	2890	3310	3300	3390	3470	3780	3370	4200	4420	4530	4990	4990	5240	5240	5730	5390	5390	
조성	점도	36	36	35	37	26	13	24	31	31	29	22	14	22	25	21	12	22	18	20	11	22	22	22	
	×10 ³ mPa	24	26	22	26	13	11	20	22	23	20	17	13	19	20	16	11	20	15	16	9	9	9	9	
특성	점도	18900	18800	18900	18900	18600	18900	18500	18400	18500	18100	18600	18600	18500	18700	18700	18700	18900	18900	18700	18700	18700	18700	18700	
	×10 ³ mPa	6.1	6.2	6.2	6.3	7.0	6.4	5.8	5.8	5.9	6.0	6.2	5.8	5.7	5.2	5.1	5.3	4.1	4.2	4.1	4.5	4.5	4.5	4.5	
특성	점도	2840	2920	2820	2800	2790	3190	2890	3310	3300	3390	3470	3780	3370	4200	4420	4530	4990	4990	5240	5240	5730	5390	5390	
	×10 ³ mPa	36	36	35	37	26	13	24	31	31	29	22	14	22	25	21	12	22	18	20	11	22	22	22	
특성	점도	24	26	22	26	13	11	20	22	23	20	17	13	19	20	16	11	20	15	16	9	9	9	9	
	×10 ³ mPa	24	26	22	26	13	11	20	22	23	20	17	13	19	20	16	11	20	15	16	9	9	9	9	

[0111]

[0115] 도 1 및 도 2 는, 일반식 (Ⅱ) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 19,000 인 본원 실시예의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도, 및 그 비교예이다.

[0116] 도 3 및 도 4 는, 일반식 (Ⅱ) 에 있어서의 오르가노실록산 구성 단위의 평균 반복수 n 이 90 인 (A-1) 성분을 사용한, 점도 평균 분자량 (Mv) 이 21,000 인 본원 실시예의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 아이조드 충격 강도, 및 그 비교예이다.

[0117] 또한, 도 1 ~ 4 에 있어서, 도 1a, 도 2a, 도 3a, 및 도 4a 는 본원 실시예 (단, 유리 섬유 배합량이 25 질량부인 것은 비교예) 의 조성물, 도 1b, 도 2b, 도 3b, 및 도 4b 는 본원 (B) 성분 이외의 유리 섬유 (B-2) 를 함유한 조성물, 도 1c, 도 2c, 도 3c, 및 도 4c 는 본원 (A-1) 성분을 함유하지 않는 조성물, 도 1d, 도 2d, 도 3d, 및 도 4d 는 본원 (A-1) 성분에 있어서의 n 이 65 미만인 조성물의 데이터를 나타낸다.

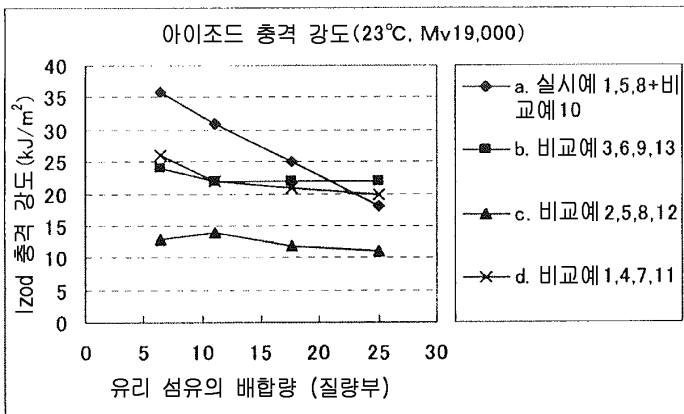
[0118] 도 1 ~ 4 의 a 와 도 1 ~ 4 의 b ~ d 의 비교로부터, 본원 실시예의 폴리카보네이트계 수지 조성물은 본원 비교예의 폴리카보네이트계 수지 조성물보다 우수한 아이조드 충격 강도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0119] 산업상 이용가능성

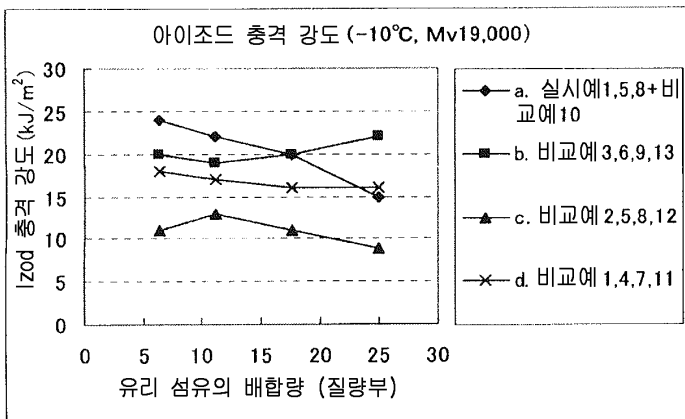
[0120] 본 발명에 의하면, 보다 내충격성이 높은 유리 섬유 강화 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면

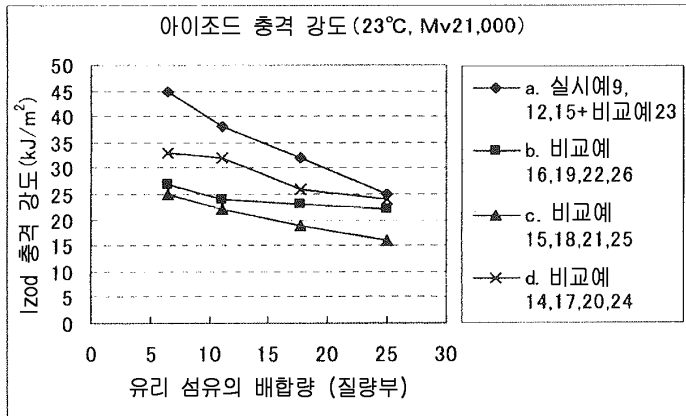
도면1



도면2



도면3



도면4

