



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0069363  
(43) 공개일자 2020년06월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
  - C08L 69/00 (2006.01) A61B 50/36 (2016.01)
  - C08L 15/00 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
  - C08L 51/04 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
  - C08L 69/00 (2013.01)
  - A61B 50/36 (2016.02)
- (21) 출원번호 10-2020-7014600
- (22) 출원일자(국제) 2019년01월22일  
  - 심사청구일자 2020년05월21일
- (85) 번역문제출일자 2020년05월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/001912
- (87) 국제공개번호 WO 2019/146606  
  - 국제공개일자 2019년08월01일
- (30) 우선권주장  
  - JP-P-2018-009661 2018년01월24일 일본(JP)
- (71) 출원인  
  - 데이진 가부시키키가이샤
  - 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고
- (72) 발명자  
  - 이나자와 야스노리
  - 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3쵸메 2방 4고 데이진 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인  
  - 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **반복 이용 가능한 의료용 박스**

(57) 요약

본 발명은, 기계 특성, 내약품성, 내열성, 내침관통성이 우수하고, 반복 이용 가능한 의료용 박스를 제공한다.

본 발명의 의료용 박스는, (A) 폴리카보네이트계 수지 (A 성분) 및 (B) 폴리올레핀계 수지 (B 성분) 의 합계 100 중량부에 대하여, (C) 스티렌계 열가소성 엘라스토머 (C 성분) 1 ~ 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어지는 반복 사용 가능한 의료용 박스이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08L 15/00* (2013.01)

*C08L 23/12* (2013.01)

*C08L 51/04* (2013.01)

*C08L 53/025* (2013.01)

*C08L 2203/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(A) 폴리카보네이트계 수지 (A 성분) 및 (B) 폴리올레핀계 수지 (B 성분) 의 합계 100 중량부에 대하여, (C) 스티렌계 열가소성 엘라스토머 (C 성분) 1 ~ 30 중량부를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어지는 의료용 박스.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

C 성분의 스티렌 단위의 함유량이 40 ~ 80 중량% 인 의료용 박스.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

B 성분이 폴리프로필렌계 수지인 의료용 박스.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 수소 첨가 이소프렌 단위이고, 에틸렌·프로필렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 의료용 박스.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 수소 첨가 부타디엔 단위이고, 에틸렌·부틸렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 의료용 박스.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 부분 수소 첨가 부타디엔 단위이고, 부타디엔·부틸렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 의료용 박스.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

B 성분의 함유량이, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부 중 5 ~ 50 중량부인 의료용 박스.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, (D) 코어 쉘형 그래프트 폴리머 (D 성분) 1 ~ 10 중량부를 포함하는 의료용 박스.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

B 성분 및 C 성분의 230 °C, 2.16 kg 하중에서의 MFR 이 0.1 ~ 10 g/10 min 이고 또한 B 성분과 C 성분의 상

기의 MFR 의 비 (B 성분의 MFR/C 성분의 MFR) 가 0.5 ~ 10 인 의료용 박스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어지는 반복 이용 가능한 의료용 박스에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지 및 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 포함하는 수지 조성물로 이루어지는 기계 특성, 내약품성, 내열성, 내침관통성이 우수한 반복 이용 가능한 의료용 박스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리카보네이트 수지는, 우수한 기계 특성, 열 특성을 갖고 있기 때문에, OA 기기 분야, 전자 전기 기기 분야, 및 자동차 분야 등 여러 가지 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나, 폴리카보네이트 수지는 용융 점도가 높기 때문에 가공성이 부족하고, 또, 비정 (非晶) 수지이기 때문에, 특히 세제 등에 대한 내약품성에 난점을 갖는다. 그 때문에, 이들 결점을 보완하기 위해서, 폴리올레핀계 수지를 첨가하는 것이 알려져 있지만, 단순 첨가로는 폴리카보네이트 수지와 폴리올레핀계 수지의 상용성이 낮고, 층상 박리 등이 생겨, 충분한 기계 특성이 얻어지기 어렵기 때문에, 실용화가 부족한 상태에 있다.

[0003] 그래서, 폴리카보네이트 수지와 폴리올레핀계 수지의 상용성을 높이고, 실용적인 기계 특성을 부여하기 위해서, 각종 수지 조성물이 제안되어 있다. 예를 들어, 수산기 함유 비닐 모노머로 그래프트 변성시킨 엘라스토머를 상용화제로서 첨가하는 방법 (특허문헌 1, 2 참조) 이나, 수산기 함유 비닐 모노머로 변성시킨 폴리프로필렌을 상용화제로 하고, 에틸렌과 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀으로 이루어지는 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 내충격제로 하는 방법 (특허문헌 3, 4 참조), 말단 카르복실화 폴리카보네이트 수지와 에폭시화 폴리프로필렌 수지를 사용하는 방법 (특허문헌 5 참조), 말단 카르복실화 폴리카보네이트 수지와 무수 말레산 변성 폴리프로필렌 수지를 사용하는 방법 (특허문헌 6 참조), 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 블록 공중합체를 상용화제로서 첨가하는 방법 (특허문헌 7 참조), 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체를 첨가하는 방법 (특허문헌 8 참조) 등이 알려져 있다.

[0004] 또한, 의료용 박스로는 현상황, ONE-WAY 의 일회용으로 사용 후에는 소각 처분하는 것이 대부분이고, 일반적으로 종이 골판지, 폴리프로필렌계 수지가 사용되고 있는 경우가 많다. 그 때문에, 주사바늘이 용기를 관통하여, 사람에게 찔린다고 하는 의료 사고도 발생하고 있어, 안전면의 관점에서 대응이 불충분하다. 또, 의료용 박스를 반복 사용하려면 오토클레이브에 의한 고온 고습으로 멸균·세정 공정을 거친 후, 열과 하중에 의한 변형, 수지의 큰 열화없이 사용할 수 있는 것이 필요하기 때문에, 특히 내열성의 관점에서, 상기 재료로는 오토클레이브 멸균 처리에 의한 반복 이용에 견딜 수 없다 (특허문헌 9, 10 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평7-330972호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평8-134277호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-132937호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 소54-53162호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 소63-215750호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 소63-215752호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 평5-17633호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2000-17120호
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2002-291814호

(특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 평10-314242호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 신규이고 또한 유용한 의료용 박스를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명자는, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지 및 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용하여 의료용 박스를 제조한 경우에는, 기계 특성, 내약품성, 내열성, 내침관통성을 높은 차원에서 만족하고, 반복 이용 가능한 의료용 박스가 얻어지는 것을 알아냈다.

[0008] 즉, 종래 기술에서 사용되고 있던 종이 골판지, 폴리프로필렌계 수지 등의 경우에는, 내열성의 관점에서 오토클레이브 멸균 처리를 실시할 수 없었지만, 본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트 수지 조성물이면, 내열성이 높고, 그 처리를 실시할 수 있기 때문에, 반복 이용 가능한 의료용 박스를 제공할 수 있다. 또, 단지 단순히 내열성이 높은 수지를 사용하여 의료용 박스를 제조하였다고 해도, 내약품성, 내침관통성 등의 관점에서 실용에 견디는 의료용 박스를 제공할 수 없었지만, 본 발명의 의료용 박스이면 그들의 특성을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0009] 본 발명에 의하면, 상기 과제는 이하의 양태의 의료용 박스에 의해 달성된다.

[0010] 《양태 1》

[0011] (A) 폴리카보네이트계 수지 (A 성분) 및 (B) 폴리올레핀계 수지 (B 성분) 의 합계 100 중량부에 대하여, (C) 스티렌계 열가소성 엘라스토머 (C 성분) 1 ~ 30 중량부를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어지는 의료용 박스.

[0012] 《양태 2》

[0013] C 성분의 스티렌 단위의 함유량이 40 ~ 80 중량% 인 양태 1 에 기재된 의료용 박스.

[0014] 《양태 3》

[0015] B 성분이 폴리프로필렌계 수지인 양태 1 또는 2 에 기재된 의료용 박스.

[0016] 《양태 4》

[0017] C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 수소 첨가 이소프렌 단위이고, 에틸렌·프로필렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 양태 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

[0018] 《양태 5》

[0019] C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 수소 첨가 부타디엔 단위이고, 에틸렌·부틸렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 양태 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

[0020] 《양태 6》

[0021] C 성분 중의 수소 첨가 폴리디엔 단위가 부분 수소 첨가 부타디엔 단위이고, 부타디엔·부틸렌 블록 단위를 갖는 블록 공중합체인 양태 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

[0022] 《양태 7》

[0023] B 성분의 함유량이, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부 중 5 ~ 50 중량부인 양태 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

[0024] 《양태 8》

[0025] A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, (D) 코어 셀형 그래프트 폴리머 (D 성분) 1 ~ 10 중량부를 포함하는 양태 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

[0026] 《양태 9》

[0027] B 성분 및 C 성분의 230 °C, 2.16 kg 하중에서의 MFR 이 0.1 ~ 10 g/10 min 이고 또한 B 성분과 C 성분의 상기의 MFR 의 비 (B 성분의 MFR/C 성분의 MFR) 가 0.5 ~ 10 인 양태 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 의료용 박스.

**발명의 효과**

[0028] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물로 이루어지는 의료용 박스는, 기계 특성, 내약품성, 내열성, 내침관통성을 높은 차원에서 양립하고 있기 때문에, 오토클레이브 멸균 처리에 의해 반복 이용 가능하고, 환경 부하를 저감하고, 지속 가능한 사회의 구축을 위해서 매우 유용하다. 또, 사용이 끝난 주사바늘이 용기를 관통하여, 사람에게 찔린다고 하는 사고를 회피할 수 있기 때문에, 안전면에서도 효과를 기대할 수 있다. 따라서 본 발명이 발휘하는 산업상의 효과는 매우 크다.

**도면의 간단한 설명**

[0029] 도 1 은, 본 발명의 의료 박스의 하나의 양태를 예시하고 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030] 이하, 본 발명의 상세한 내용에 대해서 설명한다.

[0031] (A 성분 : 폴리카보네이트계 수지)

[0032] 본 발명에 있어서 사용되는 폴리카보네이트계 수지는, 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 반응시켜 얻어지는 것이다. 반응 방법의 일례로서 계면 중합법, 용융 에스테르 교환법, 카보네이트 프리폴리머의 고상 에스테르 교환법, 및 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법 등을 들 수 있다.

[0033] 여기서 사용되는 2 가 페놀의 대표적인 예로는, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-비페놀, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (통칭 비스페놀 A), 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-4-이소프로필시클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술파이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폭시드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐)에스테르, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)술파이드, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌 및 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 등을 들 수 있다. 바람직한 2 가 페놀은, 비스(4-하이드록시페닐)알칸이며, 그 중에서도 내충격성의 점에서 비스페놀 A 가 특히 바람직하고, 범용되고 있다.

[0034] 본 발명에서는, 범용의 폴리카보네이트인 비스페놀 A 계의 폴리카보네이트 이외에도, 다른 2 가 페놀류를 사용하여 제조한 특수한 폴리카보네이트를 A 성분으로서 사용하는 것이 가능하다.

[0035] 예를 들어, 2 가 페놀 성분의 일부 또는 전부로서, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 (이하 "BPM" 으로 약칭하는 경우가 있다), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (이하 "Bis-TMC" 로 약칭하는 경우가 있다), 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌 및 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 (이하 "BCF" 로 약칭하는 경우가 있다) 을 사용한 폴리카보네이트 (단독 중합체 또는 공중합체) 는, 흡수에 의한 치수 변화나 형태 안정성의 요구가 특히 엄격한 용도에 적당하다. 이들 BPA 이외의 2 가 페놀은, 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 전체의 5 몰% 이상, 특히 10 몰% 이상, 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 특히, 고강성이고 또한 보다 양호한 내가수분해성이 요구되는 경우에는, 수지 조성물을 구성하는 A 성분이 다음의 (1) ~ (3) 의 공중합 폴리카보네이트인 것이 특히 적합하다.

[0037] (1) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPM 이 20 ~ 80 몰% (보다 적합하게는 40 ~ 75 몰%, 더욱 적합하게는 45 ~ 65 몰%) 이고, 또한 BCF 가 20 ~ 80 몰% (보다 적합하게는 25 ~ 60 몰%, 더욱 적합하게는 35 ~ 55 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.

[0038] (2) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPA 가 10 ~ 95 몰% (보다 적합하게는 50 ~ 90 몰%, 더욱 적합하게는 60 ~ 85 몰%) 이고, 또한 BCF 가 5 ~ 90 몰% (보다 적합하게는 10 ~ 50 몰%,

더욱 적합하게는 15 ~ 40 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.

- [0039] (3) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPM 이 20 ~ 80 몰% (보다 적합하게는 40 ~ 75 몰%, 더욱 적합하게는 45 ~ 65 몰%) 이고, 또한 Bis-TMC 가 20 ~ 80 몰% (보다 적합하게는 25 ~ 60 몰%, 더욱 적합하게는 35 ~ 55 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.
- [0040] 이들의 특수한 폴리카보네이트는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 적절히 혼합하여 사용해도 된다. 또, 이들을 범용되고 있는 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트와 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0041] 이들의 특수한 폴리카보네이트의 제법 및 특성에 대해서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 평6-172508호, 일본 공개특허공보 평8-27370호, 일본 공개특허공보 2001-55435호 및 일본 공개특허공보 2002-117580호 등에 상세하게 기재되어 있다.
- [0042] 또한, 상기 서술한 각종 폴리카보네이트 중에서도, 공중합 조성 등을 조정하여, 흡수율 및 Tg (유리 전이 온도) 를 하기의 범위 내로 한 것은, 폴리머 자체의 내가수분해성이 양호하고, 또한 성형 후의 저(低)蠕성에 있어서도 현격히 우수하기 때문에, 형태 안정성이 요구되는 분야에서는 특히 적합하다.
- [0043] (i) 흡수율이 0.05 ~ 0.15 %, 바람직하게는 0.06 ~ 0.13 % 이고, 또한 Tg 가 120 ~ 180 °C 인 폴리카보네이트, 혹은
- [0044] (ii) Tg 가 160 ~ 250 °C 바람직하게는 170 ~ 230 °C 이고, 또한 흡수율이 0.10 ~ 0.30 %, 바람직하게는 0.13 ~ 0.30 %, 보다 바람직하게는 0.14 ~ 0.27 % 인 폴리카보네이트.
- [0045] 여기서, 폴리카보네이트의 흡수율은, 직경 45 mm, 두께 3.0 mm 의 원판상 시험편을 사용하여, ISO62-1980 에 준거하여 23 °C 의 수중 (水中) 에 24 시간 침지한 후의 수분율을 측정된 값이다. 또, Tg (유리 전이 온도) 는, JIS K7121 에 준거한 시차 주사 열량계 (DSC) 측정에 의해 구해지는 값이다.
- [0046] 카보네이트 전구체로는 카르보닐할라이드, 탄산디에스테르 또는 할로포르메이트 등이 사용되며, 구체적으로는 포스겐, 디페닐카보네이트 또는 2 가 페놀의 디할로포르메이트 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 계면 중합법에 의해 방향족 폴리카보네이트 수지를 제조함에 있어서는, 필요에 따라 촉매, 말단 정지제, 2 가 페놀이 산화하는 것을 방지하기 위한 산화 방지제 등을 사용해도 된다.  
또 본 발명의 방향족 폴리카보네이트 수지는 3 관능 이상의 다관능성 방향족 화합물을 공중합한 분기 폴리카보네이트 수지, 방향족 또는 지방족 (지환식을 포함한다) 의 2 관능성 카르복실산을 공중합한 폴리에스테르 카보네이트 수지, 2 관능성 알코올 (지환식을 포함한다) 을 공중합한 공중합 폴리카보네이트 수지, 그리고 이러한 2 관능성 카르복실산 및 2 관능성 알코올을 함께 공중합한 폴리에스테르 카보네이트 수지를 포함한다. 또, 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지의 2 종 이상을 혼합한 혼합물이어도 된다.
- [0048] 분기 폴리카보네이트 수지는, 본 발명의 수지 조성물에, 드립 방지 성능 등을 부여할 수 있다. 이러한 분기 폴리카보네이트 수지에 사용되는 3 관능 이상의 다관능성 방향족 화합물로는, 플로로글루신, 플로로글루시드, 또는 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헥텐-2, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헥텐, 1,3,5-트리스(4-하이드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)에탄, 2,6-비스(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 4-{4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질페놀 등의 트리스페놀, 테트라(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(2,4-디하이드록시페닐)케톤, 1,4-비스(4,4-디하이드록시트리페닐메틸)벤젠, 또는 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 및 이들의 산 클로라이드 등을 들 수 있고, 그 중에서도 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)에탄이 바람직하고, 특히 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄이 바람직하다.
- [0049] 분기 폴리카보네이트에 있어서의 다관능성 방향족 화합물로부터 유도되는 구성 단위는, 2 가 페놀로부터 유도되는 구성 단위와 이러한 다관능성 방향족 화합물로부터 유도되는 구성 단위의 합계 100 몰% 중, 바람직하게는 0.01 ~ 1 몰%, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.9 몰%, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.8 몰% 이다.
- [0050] 또, 특히 용융 에스테르 교환법의 경우, 부반응으로서 분기 구조 단위가 발생하는 경우가 있지만, 이러한 분기 구조 단위량에 대해서도, 2 가 페놀로부터 유도되는 구성 단위와의 합계 100 몰% 중, 바람직하게는 0.001 ~ 1 몰%, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.9 몰%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.8 몰% 인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 분기 구조의 비율에 대해서는 1H-NMR 측정에 의해 산출하는 것이 가능하다.
- [0051] 지방족의 2 관능성의 카르복실산은,  $\alpha$ ,  $\omega$ -디카르복실산이 바람직하다. 지방족의 2 관능성의 카르복실산은

로는 예를 들어, 세바크산 (데칸2산), 도데칸2산, 테트라데칸2산, 옥타데칸2산, 이코산2산 등의 직사슬 포화 지방족 디카르복실산, 그리고 시클로헥산디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산을 바람직하게 들 수 있다. 2 관능성 알코올로는 지환족 디올이 보다 적합하고, 예를 들어 시클로헥산디메탄올, 시클로헥산디올, 및 트리시클로데칸디메탄올 등이 예시된다.

[0052] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지의 제조 방법인 계면 중합법, 용융 에스테르 교환법, 카보네이트 프리폴리머 고상 에스테르 교환법, 및 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법 등의 반응 형식은, 각종 문헌 및 특허 공보 등에서 잘 알려져 있는 방법이다.

[0053] 본 발명의 수지 조성물을 제조함에 있어서, 폴리카보네이트계 수지의 점도 평균 분자량 (M) 은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는  $1.8 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^4$  이고, 보다 바람직하게는  $2.0 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ , 더욱 바람직하게는  $2.2 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$  이다. 점도 평균 분자량이 적절한 범위이면, 양호한 기계적 특성과, 사출 성형 시의 양호한 유동성이 얻어지는 경향이 있다.

[0054] 또한, 상기 폴리카보네이트계 수지는, 그 점도 평균 분자량이 상기 범위 외인 것을 혼합하여 얻어진 것이어도 된다. 특히, 상기 범위 ( $5 \times 10^4$ ) 를 초과하는 점도 평균 분자량을 갖는 폴리카보네이트계 수지는, 수지의 엔트로피 탄성이 향상된다. 그 결과, 강화 수지 재료를 구조 부재에 성형할 때에 사용되는 경우가 있는 가스 어시스트 성형, 및 발포 성형에 있어서, 양호한 성형 가공성을 발현한다. 이러한 성형 가공성의 개선은 상기 분기 폴리카보네이트보다 더욱 양호하다. 보다 적합한 양태로는, A 성분이 점도 평균 분자량  $7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  의 폴리카보네이트계 수지 (A-1-1-1 성분), 및 점도 평균 분자량  $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  의 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-1-1-2 성분) 로 이루어지고, 그 점도 평균 분자량이  $1.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$  인 폴리카보네이트계 수지 (A-1-1 성분) (이하, "고분자량 성분 함유 폴리카보네이트계 수지" 라고 칭하는 경우도 있다) 도 사용할 수 있다.

[0055] 이러한 고분자량 성분 함유 폴리카보네이트계 수지 (A-1-1 성분) 에 있어서, A-1-1-1 성분의 분자량은  $7 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$  가 바람직하고, 보다 바람직하게는  $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ , 더욱 바람직하게는  $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ , 특히 바람직하게는  $1 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^5$  이다. 또 A-1-1-2 성분의 분자량은  $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$  가 바람직하고, 보다 바람직하게는  $1.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ , 더욱 바람직하게는  $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ , 특히 바람직하게는  $1.2 \times 10^4 \sim 2.3 \times 10^4$  이다.

[0056] 고분자량 성분 함유 폴리카보네이트계 수지 (A-1-1 성분) 는 상기 A-1-1-1 성분과 A-1-1-2 성분을 각종 비율로 혼합하고, 소정의 분자량 범위를 만족하도록 조정하여 얻을 수 있다. 바람직하게는, A-1-1 성분 100 중량% 중, A-1-1-1 성분이 2 ~ 40 중량% 인 경우이고, 보다 바람직하게는 A-1-1-1 성분이 3 ~ 30 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 A-1-1-1 성분이 4 ~ 20 중량% 이고, 특히 바람직하게는 A-1-1-1 성분이 5 ~ 20 중량% 이다.

[0057] 또, A-1-1 성분의 조제 방법으로는, (1) A-1-1-1 성분과 A-1-1-2 성분을, 각각 독립적으로 중합하고 이들을 혼합하는 방법, (2) 일본 공개특허공보 평5-306336호에 개시되는 방법으로 대표되는, GPC 법에 의한 분자량 분포 차트에 있어서 복수의 폴리머 피크를 나타내는 방향족 폴리카보네이트 수지를 동일계 내에 있어서 제조하는 방법을 이용하여, 이러한 방향족 폴리카보네이트 수지를 본 발명의 A-1-1 성분의 조건을 만족하도록 제조하는 방법, 및 (3) 이러한 제조 방법 ((2) 의 제조법) 에 의해 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지와, 별도 제조된 A-1-1-1 성분 및/또는 A-1-1-2 성분을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0058] 본 발명에서 말하는 점도 평균 분자량은, 먼저, 다음 식으로 산출되는 비점도 ( $n_{sp}$ ) 를 20 °C 에서 염화메틸렌 100 ml 에 폴리카보네이트 0.7 g 을 용해한 용액으로부터 오스발트 점도계를 사용하여 구하고,

[0059] 
$$\text{비점도 } (n_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[0060] [ $t_0$  은 염화메틸렌의 낙하 초수, t 는 시료 용액의 낙하 초수]

[0061] 구해진 비점도 ( $n_{sp}$ ) 로부터 다음의 수식에 의해 점도 평균 분자량 M 을 산출한다.

[0062]  $n_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$  (단  $[\eta]$  은 극한 점도)

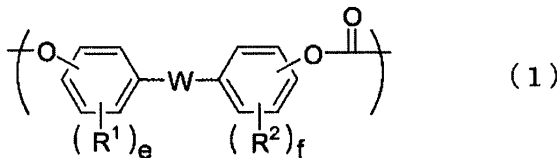
[0063]  $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$

[0064]  $c = 0.7$

[0065] 또한, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 있어서의 폴리카보네이트계 수지의 점도 평균 분자량의 산출은 다음의 요령으로 실시된다. 즉, 그 조성물을, 그 20 ~ 30 배 중량의 염화메틸렌과 혼합하고, 조성물 중의 가용분을 용해시킨다. 이러한 가용분을 셀라이트 여과에 의해 채취한다. 그 후 얻어진 용액 중의 용매를 제거한다. 용매 제거 후의 고체를 충분히 건조시키고, 염화메틸렌에 용해하는 성분의 고체를 얻는다. 이러한 고체 0.7 g 을 염화메틸렌 100 ml 에 용해한 용액으로부터, 상기와 동일하게 하여 20 °C 에 있어서의 비점도를 구하고, 그 비점도로부터 상기와 동일하게 하여 점도 평균 분자량 M 을 산출한다.

[0066] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 (A 성분) 로서 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지를 사용할 수도 있다. 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지란, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀 및 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산을 공중합시킴으로써 조제되는 공중합 수지인 것이 바람직하다.

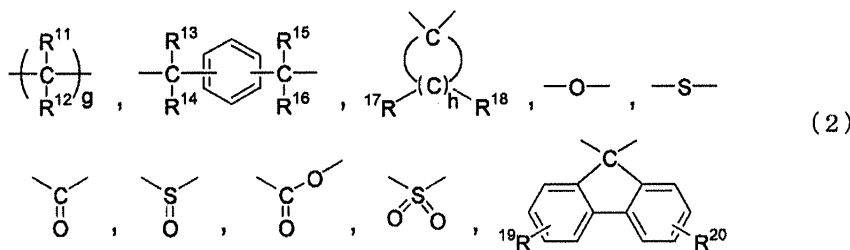
[0067] [화학식 1]



[0068]

[0069] [상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 14 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 14 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, 각각 복수 있는 경우에는 그것들은 동일해도 되고 상이해도 되고, e 및 f 는 각각 1 ~ 4 의 정수이고, W 는 단결합 혹은 하기 일반식 (2) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 기이다.]

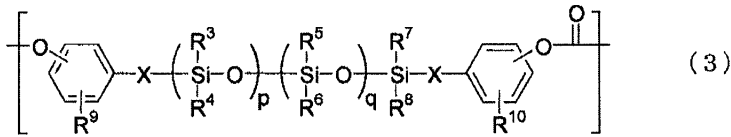
[0070] [화학식 2]



[0071]

[0072] [상기 일반식 (2) 에 있어서 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 14 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, R<sup>19</sup> 및 R<sup>20</sup> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 14 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, 복수 있는 경우에는 그것들은 동일해도 되고 상이해도 되고, g 는 1 ~ 10 의 정수, h 는 4 ~ 7 의 정수이다.]

[0073] [화학식 3]



[0074]

[0075]

[상기 일반식 (3) 에 있어서, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 치환 혹은 무치환의 아릴기이고, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기이고, p 는 자연수이고, q 는 0 또는 자연수이고, p + q 는 10 ~ 300 의 자연수이다. X 는 탄소수 2 ~ 8 의 2 가 지방족기이다.]

[0076]

일반식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀 (I) 로는, 예를 들어, 4,4'-디하이드록시비페닐, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-하이드록시-3,3'-비페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 2,2-비스(3-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄, 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-하이드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로펜탄, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐에테르, 4,4'-술폰닐디페놀, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰사이드, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰사이드, 2,2'-디메틸-4,4'-술폰닐디페놀, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰사이드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰사이드, 2,2'-디페닐-4,4'-술폰닐디페놀, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디페닐디페닐술폰사이드, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디페닐디페닐술폰사이드, 1,3-비스{2-(4-하이드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스{2-(4-하이드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 4,8-비스(4-하이드록시페닐)트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸, 4,4'-(1,3-아다만탄디일)디페놀, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등을 들 수 있다.

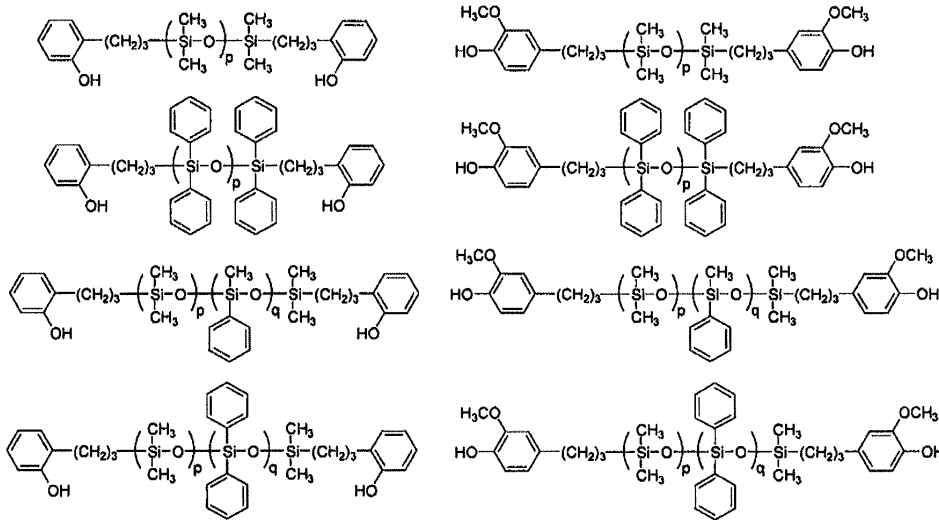
[0077]

그 중에서도, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-술폰닐디페놀, 2,2'-디메틸-4,4'-술폰닐디페놀, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 1,3-비스{2-(4-하이드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스{2-(4-하이드록시페닐)프로필}벤젠이 바람직하고, 특히 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 (BPZ), 4,4'-술폰닐디페놀, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌이 바람직하다. 그 중에서도 강도가 우수하고, 양호한 내구성을 갖는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판이 가장 적합하다. 또, 이들은 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0078]

상기 일반식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산으로는, 예를 들어 하기에 나타내는 바와 같은 화합물이 적합하게 사용된다.

[0079] [화학식 4]



[0080]

[0081]

하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 는, 올레핀성의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 페놀류, 적합하게는 비닐페놀, 2-알릴페놀, 이소프로페닐페놀, 2-메톡시-4-알릴페놀을 소정의 중합도를 갖는 폴리실록산 사슬의 말단에, 하이드로실릴레이션 반응시킴으로써 용이하게 제조된다. 그 중에서도, (2-알릴페놀) 말단 폴리디오르가노실록산, (2-메톡시-4-알릴페놀) 말단 폴리디오르가노실록산이 바람직하고, 특히 (2-알릴페놀) 말단 폴리디메틸실록산, (2-메톡시-4-알릴페놀) 말단 폴리디메틸실록산이 바람직하다. 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 는, 그 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 3 이하인 것이 바람직하다. 또한 우수한 고온 성형시의 저아웃가스성과 저온 충격성을 발현시키기 위해서, 이러한 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 보다 바람직하게는 2.5 이하이고, 더욱 바람직하게는 2 이하이다. 이러한 적합한 범위의 상한을 초과하면, 고온 성형시의 아웃가스 발생량이 많아, 또, 저온 충격성이 떨어지는 경우가 있다.

[0082]

또, 고도의 내충격성을 실현하기 위해서 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 디오르가노실록산 중합도 (p+q) 는 10 ~ 300 이 적절하다. 이러한 디오르가노실록산 중합도 (p+q) 는 바람직하게는 10 ~ 200, 보다 바람직하게는 12 ~ 150, 더욱 바람직하게는 14 ~ 100 이다. 이러한 적합한 범위의 하한 미만에서는, 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합체의 특징인 내충격성이 유효하게 발현하지 않고, 이러한 적합한 범위의 상한을 초과하면 외관 불량이나 나타난다.

[0083]

A 성분으로 사용되는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 전체 중량에서 차지하는 폴리디오르가노실록산 함유량은 0.1 ~ 50 중량% 가 바람직하다. 이러한 폴리디오르가노실록산 성분 함유량은 보다 바람직하게는 0.5 ~ 30 중량%, 더욱 바람직하게는 1 ~ 20 중량% 이다. 이러한 적합한 범위의 하한 이상에서는, 내충격성이나 난연성이 우수하고, 이러한 적합한 범위의 상한 이하에서는, 성형 조건의 영향을 받기 어려운 안정된 외관이 얻어지기 쉽다. 이러한 폴리디오르가노실록산 중합도, 폴리디오르가노실록산 함유량은, 1H-NMR 측정에 의해 산출하는 것이 가능하다.

[0084]

본 발명에 있어서, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 는 1 종만을 사용해도 되고, 또, 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0085]

또, 본 발명에 방해가 되지 않는 범위에서, 상기 2 가 페놀 (I), 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 이외의 다른 코모노머를 공중합체의 전체 중량에 대하여 10 중량% 이하의 범위에서 병용할 수도 있다.

[0086]

본 발명에 있어서는, 미리 물에 불용성의 유기 용매와 알칼리 수용액의 혼합액 중에 있어서의 2 가 페놀 (I) 과 탄산에스테르 형성성 화합물의 반응에 의해 말단 클로로포르메이트기를 갖는 올리고머를 포함하는 혼합 용액을 조제한다.

[0087]

2 가 페놀 (I) 의 올리고머를 생성함에 있어서, 본 발명의 방법에 사용되는 2 가 페놀 (I) 의 전체량을 한번에 올리고머로 해도 되고, 또는, 그 일부를 후첨가 모노머로서 후단의 계면 중축합 반응에 반응 원료로서 첨가해도 된다. 후첨가 모노머란, 후단의 중축합 반응을 신속하게 진행시키기 위해서 첨가하는 것이며, 필요가 없는 경우에는 굳이 첨가할 필요는 없다.

[0088] 이 올리고머 생성 반응의 방식은 특별히 한정되지는 않지만, 통상적으로, 산 결합체의 존재하, 용매 중에서 실시하는 방식이 적합하다.

[0089] 탄산에스테르 형성성 화합물의 사용 비율은, 반응의 화학량론 비 (당량) 를 고려하여 적절히 조정하면 된다. 또, 포스겐 등의 가스상의 탄산에스테르 형성성 화합물을 사용하는 경우, 이것을 반응계에 투입하는 방법을 적합하게 채용할 수 있다.

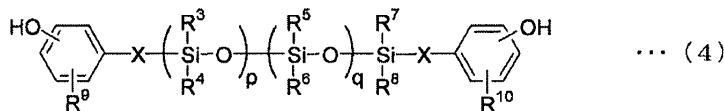
[0090] 상기 산 결합제로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 피리딘 등의 유기염 기 혹은 이들의 혼합물 등이 사용된다. 산 결합체의 사용 비율도, 상기와 마찬가지로, 반응의 화학량론 비 (당량) 를 고려하여 적절히 정하면 된다. 구체적으로는, 올리고머의 형성에 사용하는 2 가 페놀 (I) 의 몰수 (통상적으로 1 몰은 2 당량에 상당) 에 대해 2 당량 혹은 이것보다 약간 과잉량의 산 결합체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0091] 상기 용매로는, 공지된 폴리카보네이트의 제조에 사용되는 것 등 각종 반응에 불활성인 용매를 1 종 단독으로 혹은 혼합 용매로서 사용하면 된다. 대표적인 예로는, 예를 들어, 자일렌 등의 탄화수소 용매, 염화메틸렌, 클로로벤젠을 비롯한 할로겐화 탄화수소 용매 등을 들 수 있다. 특히 염화메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소 용매가 적합하게 사용된다.

[0092] 올리고머 생성의 반응 압력은 특별히 제한은 없고, 상압, 가압, 감압 중 어느 것이어도 되지만, 통상적으로 상압하에서 반응을 실시하는 것이 유리하다. 반응 온도는 -20 ~ 50 °C 의 범위에서 선택되고, 많은 경우, 중합에 수반하여 발열하므로, 수냉 또는 빙랭하는 것이 바람직하다. 반응 시간은 다른 조건에 좌우되어 일괄적으로 규정할 수 없지만, 통상적으로 0.2 ~ 10 시간에 실시된다. 올리고머 생성 반응의 pH 범위는, 공지된 계면 반응 조건과 동일하고, pH 는 항상 10 이상으로 조제된다.

[0093] 본 발명은 이와 같이 하여, 말단 클로로포르메이트기를 갖는 2 가 페놀 (I) 의 올리고머를 포함하는 혼합 용액을 얻은 후, 그 혼합 용액을 교반하면서 분자량 분포 (Mw/Mn) 가 3 이하까지 고도로 정제된 일반식 (4) 로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 를 2 가 페놀 (I) 에 첨가하고, 그 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 와 그 올리고머를 계면 중축합시킴으로써 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합체를 얻는다.

[0094] [화학식 5]



[0095]

[0096] (상기 일반식 (4) 에 있어서, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup> 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 치환 혹은 무치환의 아릴기이고, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기이고, p 는 자연수이고, q 는 0 또는 자연수이고, p + q 는 10 ~ 300 의 자연수이다. X 는 탄소수 2 ~ 8 의 2 가 지방족기이다.)

[0097] 계면 중축합 반응을 실시함에 있어서, 산 결합체를 반응의 화학량론 비 (당량) 를 고려하여 적절히 추가해도 된다. 산 결합제로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 피리딘 등의 유기 염기 혹은 이들의 혼합물 등이 사용된다. 구체적으로는, 사용하는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II), 또는 상기와 같이 2 가 페놀 (I) 의 일부를 후첨가 모노머로서 이 반응 단계에 첨가하는 경우에는, 후첨가분의 2 가 페놀 (I) 과 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 합계 몰수 (통상적으로 1 몰은 2 당량에 상당) 에 대해 2 당량 혹은 이것보다 과잉량의 알칼리를 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 2 가 페놀 (I) 의 올리고머와 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 계면 중축합 반응에 의한 중축합은, 상기 혼합액을 격렬하게 교반함으로써 실시된다.

[0099] 이러한 중합 반응에 있어서는, 말단 정지제 혹은 분자량 조절제가 통상적으로 사용된다. 말단 정지제로는 1 가의 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 들 수 있으며, 통상적인 페놀, p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 트리브로모페놀 등 외에, 장사슬 알킬페놀, 지방족 카르복실산 클로라이드, 지방족 카르복실산, 하이드록시벤조산알킬에스

테르, 하이드록시페닐알킬산에스테르, 알킬에테르페놀 등이 예시된다. 그 사용량은 사용하는 모든 2 가 페놀계 화합물 100 몰에 대하여, 100 ~ 0.5 몰, 바람직하게는 50 ~ 2 몰의 범위이며, 2 중 이상의 화합물을 병용하는 것도 당연히 가능하다.

- [0100] 중축합 반응을 촉진하기 위해서, 트리에틸아민과 같은 제 3 급 아민 또는 제 4 급 암모늄염 등의 촉매를 첨가해도 된다.
- [0101] 이러한 중합 반응의 반응 시간은, 바람직하게는 30 분 이상, 더욱 바람직하게는 50 분 이상이다. 원하는 바에 따라 아황산나트륨, 하이드로술파이드 등의 산화 방지제를 소량 첨가해도 된다.
- [0102] 분기화제를 상기의 2 가 페놀계 화합물과 병용하여 분기화 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산으로 할 수 있다. 이러한 분기 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지에 사용되는 3 관능 이상의 다관능성 방향족 화합물로는, 플로로글루신, 플로로글루시드, 또는 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헥텐-2, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헥텐, 1,3,5-트리스(4-하이드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)에탄, 2,6-비스(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 4-{4-[1,1-비스(4-하이드록시페닐)에틸]벤젠}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질페놀 등의 트리스페놀, 테트라(4-하이드록시페닐)메탄, 비스(2,4-디하이드록시페닐)케톤, 1,4-비스(4,4-디하이드록시트리페닐메틸)벤젠, 또는 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 및 이들의 산 클로라이드 등을 들 수 있고, 그 중에서도 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,1-트리스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)에탄이 바람직하고, 특히 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄이 바람직하다. 분기 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 중의 다관능성 화합물의 비율은, 방향족 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 전체량 중, 바람직하게는 0.001 ~ 1 몰%, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.9 몰%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.8 몰%, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 0.4 몰% 이다. 또한, 이러한 분기 구조량에 대해서는 1H-NMR 측정에 의해 산출하는 것이 가능하다.
- [0103] 반응 압력은, 감압, 상압, 가압 중 어느 것으로도 가능하지만, 통상적으로는, 상압 혹은 반응계의 자압(自壓) 정도로 적합하게 할 수 있다. 반응 온도는 -20 ~ 50 °C 의 범위에서 선택되고, 많은 경우, 중합에 수반하여 발열하므로, 수냉 또는 빙랭하는 것이 바람직하다. 반응 시간은 반응 온도 등의 다른 조건에 따라 상이하므로 일괄적으로 규정은 할 수 없지만, 통상적으로 0.5 ~ 10 시간에 실시된다.
- [0104] 경우에 따라, 얻어진 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지에 적절히 물리적 처리(혼합, 분획 등) 및/또는 화학적 처리(폴리머 반응, 가교 처리, 부분 분해 처리 등)를 실시하여 원하는 환원 점도 [ $\eta_{sp}/c$ ]의 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지로서 취득할 수도 있다.
- [0105] 얻어진 반응 생성물(미정제 생성물)은 공지된 분리 정제법 등의 각종 후처리를 실시하여, 원하는 순도(정제도)의 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지로서 회수할 수 있다. 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 성형품 중의 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 사이즈는, 1 ~ 40 nm 의 범위가 바람직하다. 이러한 평균 사이즈는 보다 바람직하게는 1 ~ 30 nm, 더욱 바람직하게는 5 ~ 25 nm 이다. 이러한 적합한 범위의 하한 미만에서는, 내충격성이나 난연성이 충분히 발휘되지 않고, 이러한 적합한 범위의 상한을 초과하면 내충격성이 안정적으로 발휘되지 않는 경우가 있다. 이에 따라 내충격성 및 외관이 우수한 폴리카보네이트 수지 조성물이 제공된다.
- [0106] 본 발명에 있어서의 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 성형품의 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 도메인 사이즈, 소각 X 선 산란법(Small Angle X-ray Scattering : SAXS)에 의해 평가하였다. 소각 X 선 산란법이란, 산란각( $2\theta$ ) < 10° 이내의 소각 영역에서 생기는 산만한 산란·회절을 측정하는 방법이다. 이 소각 X 선 산란법에서는, 물질 중에 1 ~ 100 nm 정도 크기의 전자 밀도가 상이한 영역이 있으면, 그 전자 밀도차에 의해 X 선의 산만 산란이 계속된다. 이 산란각과 산란 강도에 기초하여 측정 대상물의 입자경을 구한다. 폴리카보네이트 폴리머의 매트릭스 중에 폴리디오르가노실록산 도메인이 분산한 응집 구조가 되는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지의 경우, 폴리카보네이트 매트릭스와 폴리디오르가노실록산 도메인의 전자 밀도차에 의해, X 선의 산만 산란이 생긴다. 산란각( $2\theta$ )이 10° 미만인 범위의 각 산란각( $2\theta$ )에 있어서의 산란 강도 I 를 측정하여, 소각 X 선 산란 프로파일을 측정하고, 폴리디오르가노실록산 도메인이 구상(球狀)도메인이고, 입경 분포의 편차가 존재하는 것으로 가정하여, 가짜 입경과 가짜 입경 분포 모델로부터, 시판되는 해석 소프트웨어를 사용하여 시물레이션을 실시하고, 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 사이즈를 구한다. 소각 X 선 산란법에 의하면, 투과형 전자 현미경에 의한 관찰로는 정확하게 측정할 수 없는, 폴리카보네이트 폴리머의 매트릭스 중에 분산된 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 사이즈를, 양

호한 정밀도로, 간편하게, 양호한 재현성으로 측정할 수 있다. 평균 도메인 사이즈란, 개개의 도메인 사이즈의 수 평균을 의미한다.

- [0107] 본 발명에 관련하여 사용하는 용어 「평균 도메인 사이즈」 는, 이러한 소각 X 선 산란법에 의해, 실시예 기재의 방법으로 제조한 3 단형 플레이트의 두께 1.0 mm 부를 측정함으로써 얻어지는 측정값을 나타낸다. 또, 입자간 상호 작용 (입자간 간섭) 을 고려하지 않는 고립 입자 모델로 해석을 실시하였다.
- [0108] (B 성분 : 폴리올레핀계 수지)
- [0109] 본 발명의 수지 조성물은 B 성분으로서, 폴리올레핀계 수지를 함유한다. 폴리올레핀계 수지는, 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 올레핀계 단량체를 중합 또는 공중합시켜 이루어지는 합성 수지이다. 올레핀계 단량체로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐 등의  $\alpha$ -올레핀이나, 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 등을 들 수 있다. 올레핀계 단량체는, 단독으로 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다. 폴리올레핀계 수지로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌의 단독 중합체, 에틸렌과 에틸렌 이외의  $\alpha$ -올레핀의 공중합체, 프로필렌의 단독 중합체, 프로필렌과 프로필렌 이외의  $\alpha$ -올레핀의 공중합체, 부텐의 단독 중합체, 부타디엔이나 이소프렌 등의 공액 디엔의 단독 중합체 또는 공중합체 등을 들 수 있고, 프로필렌의 단독 중합체, 프로필렌과 프로필렌 이외의  $\alpha$ -올레핀의 공중합체가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 프로필렌의 단독 중합체이다. 폴리올레핀계 수지는, 단독으로 사용되어도 되고 2 종 이상이 병용되어도 된다.
- [0110] 본 발명에서는 범용성 및 강성의 관점에서, 폴리프로필렌계 수지가 보다 적합하게 사용된다. 폴리프로필렌계 수지는, 프로필렌의 중합체이지만, 본 발명에 있어서는, 다른 모노머와의 공중합체도 포함한다. 본 발명의 폴리프로필렌계 수지의 예에는, 호모 폴리프로필렌 수지, 프로필렌과 에틸렌 및 탄소수 4 ~ 10 의  $\alpha$ -올레핀의 블록 공중합체 (「블록 폴리프로필렌」 이라고도 한다), 프로필렌과 에틸렌 및 탄소수 4 ~ 10 의  $\alpha$ -올레핀의 랜덤 공중합체 (「랜덤 폴리프로필렌」 이라고도 한다) 가 포함된다. 또한, 「블록 폴리프로필렌」 과 「랜덤 폴리프로필렌」 을 합쳐, 「폴리프로필렌 공중합체」 라고도 한다.
- [0111] 본 발명에 있어서는, 폴리프로필렌계 수지로서 상기의 호모 폴리프로필렌 수지, 블록 폴리프로필렌, 랜덤 폴리프로필렌의 1 종 혹은 2 종 이상을 사용해도 되고, 그 중에서도 호모 폴리프로필렌, 블록 폴리프로필렌이 바람직하다.
- [0112] 폴리프로필렌 공중합체에 사용되는 탄소수 4 ~ 10 의  $\alpha$ -올레핀의 예에는, 1-부텐, 1-펜텐, 이소부틸렌, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 3,4-디메틸-1-부텐, 1-헵텐, 3-메틸-1-헥센이 포함된다.
- [0113] 폴리프로필렌 공중합체 중의 에틸렌의 함유량은, 전체 모노머 중, 5 질량% 이하인 것이 바람직하다. 폴리프로필렌 공중합체 중의 탄소수 4 ~ 10 의  $\alpha$ -올레핀의 함유량은, 전체 모노머 중 20 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0114] 폴리프로필렌 공중합체는, 프로필렌과 에틸렌의 공중합체, 또는 프로필렌과 1-부텐의 공중합체인 것이 바람직하고, 특히 프로필렌과 에틸렌의 공중합체가 바람직하다.
- [0115] 본 발명에 있어서는 폴리올레핀계 수지의 멜트 플로 레이트 (230 ℃, 2.16 kg) 는, 0.1 ~ 10 g/10 min 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 5 g/10 min, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 3 g/10 min 이다. 폴리올레핀계 수지의 멜트 플로 레이트가 이와 같은 범위이면, 유동성과 기계 특성이 적합한 범위가 된다. 또한, 멜트 플로 레이트는 「MFR」 이라고도 불린다. MFR 은 ISO1133 에 준거하여 측정된다.
- [0116] 본 발명에서는, 폴리올레핀계 수지로서 변성된 폴리올레핀계 수지를 단독으로 사용하거나, 혹은, 폴리올레핀계 수지와 변성 폴리올레핀계 수지가 병용되고 있는 예도 포함한다. 변성 폴리올레핀 수지는 변성되어 극성기를 갖는 폴리올레핀계 수지이며, 변성되는 극성기로는, 에폭시기, 글리시딜기, 카르복실기와 같은 산기, 및, 산 무수물기와 같은 산의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기이다. 구체적으로는, 상기 서술한 폴리올레핀계 수지에, 에폭시기, 카르복실기, 및, 산 무수물기 등의 극성기를 포함하는 모노머를 공중합시킨 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 나아가서는, 그래프트 공중합시킨 것을 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 에폭시기를 포함하는 모노머로는, 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트, 부틸글리시딜말레이트, 부틸글리시딜푸마레이트, 프로필글리시딜푸마레이트, 글리시딜아크릴레이트, N-(4-(2,3-에폭시)-3,5-디메틸)아크릴아미드 등을 바람직하게 들 수 있다. 카르복실기를 포함하는 모노머로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등을 들 수 있다. 또, 산 무수물을 포함하는 모노머로는, 예를 들어, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등을 들 수 있다. 상기 서술한 극성기를 갖는 모노머 중에서도, 반응성 및 입수의 용이함에서, 아크

릴산, 무수 말레산이 적합하다.

- [0117] B 성분의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부 중, 5 ~ 50 중량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 45 중량부인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 40 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 범위이면, 내약품성, 기계 특성, 내열성이 적합해진다.
- [0118] (C 성분 : 스티렌계 열가소성 엘라스토머)
- [0119] 본 발명의 수지 조성물은 C 성분으로서 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 함유한다. 본 발명에서 사용하는 스티렌계 열가소성 엘라스토머는 하기 식 (I) 또는 (II) 로 나타내는 블록 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0120]  $X-(Y-X)_n \quad \dots (I)$
- [0121]  $(X-Y)_n \quad \dots (II)$
- [0122] 일반식 (I) 및 (II) 에 있어서의 X 는 방향족 비닐 중합체 블록으로, 식 (I) 에 있어서는 분자 사슬 양말단에서 중합도가 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또, Y 로는 부타디엔 중합체 블록, 이소프렌 중합체 블록, 부타디엔/이소프렌 공중합체 블록, 수소 첨가된 부타디엔 중합체 블록, 수소 첨가된 이소프렌 중합체 블록, 수소 첨가된 부타디엔/이소프렌 공중합체 블록, 부분 수소 첨가된 부타디엔 중합체 블록, 부분 수소 첨가된 이소프렌 중합체 블록 및 부분 수소 첨가된 부타디엔/이소프렌 공중합체 블록 중에서 선택된 적어도 1 종이다. 또, n 은 1 이상의 정수이다.
- [0123] 구체예로는, 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔-부텐-스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 공중합체, 스티렌-이소프렌-스티렌 공중합체, 스티렌-수소 첨가 부타디엔 디블록 공중합체, 스티렌-수소 첨가 이소프렌 디블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 디블록 공중합체, 스티렌-이소프렌 디블록 공중합체 등을 들 수 있고, 그 중에서도 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체, 스티렌-에틸렌·에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체, 스티렌-부타디엔-부텐-스티렌 공중합체가 가장 적합하다.
- [0124] 상기 블록 공중합체에 있어서의 X 성분의 함유량은 40 ~ 80 중량%, 바람직하게는 45 ~ 75 중량%, 보다 바람직하게는 50 ~ 70 중량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다. 이 양이 적절하면, A 성분과 B 성분의 상용성, 수지 조성물의 기계 특성, 내약품성이 적합해진다.
- [0125] 스티렌계 열가소성 엘라스토머의 중량 평균 분자량은 25 만 이하가 바람직하고, 20 만 이하가 보다 바람직하고, 15 만 이하가 더욱 바람직하다. 이 범위가 적절한 경우에는, 성형 가공성, 폴리카보네이트 수지 조성물 중의 분산성이 적합해진다. 또, 중량 평균 분자량의 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 4 만 이상이 바람직하고, 5 만 이상이 보다 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량은 이하의 방법으로 측정하였다. 즉, 겔 퍼미에이션 크로마토그래프에 의해, 폴리스티렌 환산으로 분자량을 측정하고, 중량 평균 분자량을 산출하였다. 본 발명에 있어서의 스티렌계 열가소성 엘라스토머의 멜트 플로 레이트 (230 ℃, 2.16 kg) 는, 0.1 ~ 10 g/10 min 인 것이 바람직하고, 0.15 ~ 9 g/10 min 인 것이 보다 바람직하고, 0.2 ~ 8 g/10 min 인 것이 특히 바람직하다. 스티렌계 열가소성 엘라스토머의 멜트 플로 레이트가 적합한 범위이면, 양호한 인성 (韌性) 이 발현한다. 또한, MFR 은 ISO1133 에 준거하여 230 ℃, 2.16 kg 하중으로 측정된다. 또, B 성분과 C 성분의 멜트 플로 레이트 (230 ℃, 2.16 kg) 의 비 (B 성분의 MFR/C 성분의 MFR) 가 0.5 ~ 10 인 것이 바람직하고, 0.8 ~ 9 가 보다 바람직하고, 1 ~ 8 이 더욱 바람직하다. 이 비가 적절하면, 수지끼리의 상용성과 기계 특성이 적합해진다.
- [0126] C 성분의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 1 ~ 30 중량부이며, 바람직하게는 3 ~ 28 중량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 25 중량부이다. C 성분의 첨가량이 적절하면, 기계 특성, 내약품성, 내열성이 적절해진다.
- [0127] 또, 본 발명에 있어서, C 성분의 스티렌계 엘라스토머는 B 성분과 마찬가지로 변성되어 있어도 된다.
- [0128] (D 성분 : 코어 셸형 그래프트 폴리머)
- [0129] 본 발명의 수지 조성물은 D 성분으로서, 코어 셸형 그래프트 폴리머를 함유할 수 있다. 코어 셸형 그래프트 폴리머는 유리 전이 온도가 10 ℃ 이하인 고무 성분을 코어로 하여, 방향족 비닐, 시안화비닐, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 및 이들과 공중합 가능한 비닐 화합물에서 선택된 모노머의 1 종 또는 2 종 이상이 셸로서 공중합된 그래프트 공중합체이다.

[0130] D 성분의 고무 성분으로는, 부타디엔 고무, 부타디엔-아크릴 복합 고무, 아크릴 고무, 아크릴-실리콘 복합 고무, 이소부틸렌-실리콘 복합 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 니트릴 고무, 에틸렌-아크릴 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 불소 고무 및 이들의 불포화 결합 부분에 수소가 첨가된 것을 들 수 있지만, 연소 시의 유해 물질의 발생 우려라는 점에서, 할로젠 원자를 포함하지 않는 고무 성분이 환경 부하의 면에 있어서 바람직하다. 고무 성분의 유리 전이 온도는 바람직하게는  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하, 보다 바람직하게는  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하이고, 고무 성분으로는 특히 부타디엔 고무, 부타디엔-아크릴 복합 고무, 아크릴 고무, 아크릴-실리콘 복합 고무가 바람직하다. 복합 고무란, 2 종의 고무 성분을 공중합한 고무 또는 분리할 수 없도록 상호 얽힌 IPN 구조를 취하도록 중합한 고무를 말한다. 코어 셀형 그래프트 폴리머에 있어서, 그 코어의 입경은 중량 평균 입자경에 있어서  $0.05 \sim 0.8\ \mu\text{m}$  가 바람직하고,  $0.1 \sim 0.6\ \mu\text{m}$  가 보다 바람직하고,  $0.15 \sim 0.5\ \mu\text{m}$  가 더욱 바람직하다.  $0.05 \sim 0.8\ \mu\text{m}$  의 범위이면 보다 양호한 내충격성을 달성된다.

[0131] 고무 성분에 코어 셀형 그래프트 폴리머의 셀로서 공중합하는 비닐 화합물에 있어서의 방향족 비닐로는, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 알콕시스티렌, 할로겐화 스티렌 등을 들 수 있다. 또 아크릴산에스테르로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산옥틸 등을 들 수 있고, 메타크릴산에스테르로는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산옥틸 등을 들 수 있고, 메타크릴산메틸이 특히 바람직하다. 이들 중에서도 특히 메타크릴산메틸 등의 메타크릴산에스테르를 필수 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다. 이것은, 그 코어 셀형 그래프트 폴리머가 방향족 폴리카보네이트 수지와와 친화성이 우수하기 때문에, 그 수지 중에 보다 많은 고무 성분이 존재하게 되어, 방향족 폴리카보네이트 수지가 갖는 양호한 내충격성이 보다 효과적으로 발휘되고, 결과적으로 수지 조성물의 내충격성이 양호해지기 때문이다. 보다 구체적으로는, 메타크릴산에스테르는 그래프트 성분 100 중량% 중 (코어 셀형 중합체의 경우에는 셀 100 중량% 중), 바람직하게는 10 중량% 이상, 보다 바람직하게는 15 중량% 이상 함유되는 것이 바람직하다. 유리 전이 온도가  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하인 고무 성분을 함유하는 탄성 중합체는, 괴상(塊狀) 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합 중 어느 중합법으로 제조한 것이어도 되고, 공중합의 방식은 1 단 그래프트여도 되고 다단 그래프트여도 지장없다. 또 제조 시에 부생하는 그래프트 성분만의 코폴리머와의 혼합물이어도 된다. 또한 중합법으로는 일반적인 유화 중합법 외에, 과황산칼륨 등의 개시제를 사용하는 소프 프리 중합법, 시드 중합법, 2 단계 팽윤 중합법 등을 들 수 있다. 또 현탁 중합법에 있어서, 수상과 모노머상을 개별적으로 유지하여 양자를 정확하게 연속식의 분산기에 공급하고, 입자경을 분산기의 회전수로 제어하는 방법, 및 연속식의 제조 방법에 있어서 분산능을 갖는 수성 액체 중에 모노머상을 수 ~ 수십  $\mu\text{m}$  직경의 세경(細徑) 오리피스 또는 다공질 필터를 통과시킴으로써 공급하여 입경을 제어하는 방법 등을 실시해도 된다. 코어 셀형의 그래프트 중합체의 경우, 그 반응은 코어 및 셀 모두, 1 단이어도 되고 다단이어도 된다.

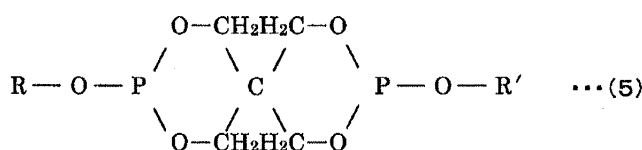
[0132] 이러한 중합체는 시판되고 있어 용이하게 입수하는 것이 가능하다. 예를 들어 고무 성분으로서, 부타디엔 고무를 주성분으로 하는 것은, (주) 가네카 제조의 카네에이스 M 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 M-711, 셀 성분이 메틸메타크릴레이트·스티렌을 주성분으로 하는 M-701 등), 미즈비시 레이온 (주) 제조의 메타블렌 C 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트·스티렌을 주성분으로 하는 C-223A 등), E 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트·스티렌을 주성분으로 하는 E-870A 등), DOW 케미컬 (주) 의 파랄로이드 EXL 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 EXL-2690 등) 를 들 수 있고 아크릴 고무 또는 부타디엔-아크릴 복합 고무를 주성분으로 하는 것으로는, W 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 W-600A 등), DOW 케미컬 (주) 의 파랄로이드 EXL 시리즈 (예를 들어 셀 성분이 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 EXL-2390 등) 를 들 수 있고, 고무 성분으로서 아크릴-실리콘 복합 고무를 주성분으로 하는 것으로는 미즈비시 레이온 (주) 제조의 셀 성분이 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 메타블렌 S-2501 혹은 셀 성분이 아크릴로니트릴·스티렌을 주성분으로 하는 SX-200R 이라는 상품명으로 시판되고 있는 것을 들 수 있다.

[0133] D 성분의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 1 ~ 10 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 8 중량부, 더욱 바람직하게는 2 ~ 7 중량부이다. D 성분의 첨가에 의해, 기계 특성 및 내약품성이 더욱 향상되지만, 함유량이 1 중량부 미만에서는, 그 특성이 발현하지 않고, 10 중량부를 초과하면 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0134] (그 밖의 첨가제)

- [0135] (i) 인계 안정제
- [0136] 인계 안정제로는, 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들의 에스테르, 그리고 제 3 급 포스핀 등이 예시된다.
- [0137] 구체적으로는 포스파이트 화합물로는, 예를 들어, 트리페닐포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트, 디옥틸모노페닐포스파이트, 디이소프로필모노페닐포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트, 모노데실디페닐포스파이트, 모노옥틸디페닐포스파이트, 트리스(디에틸페닐)포스파이트, 트리스(디-iso-프로필페닐)포스파이트, 트리스(디-n-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,6-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-에틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 페닐 비스페놀 A 펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 및 디시클로헥실펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다.
- [0138] 또 다른 포스파이트 화합물로는 2 가 페놀류와 반응하여 고리형 구조를 갖는 것도 사용할 수 있다. 예를 들어, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)(2-tert-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 및 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트 등이 예시된다.
- [0139] 포스페이트 화합물로는, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스테이트, 트리클로르페닐포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디페닐크레질포스페이트, 디페닐모노오르토키세닐포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 디이소프로필포스페이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 트리페닐포스테이트, 트리메틸포스페이트이다.
- [0140] 포스포나이트 화합물로는, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,3'-비페닐렌디포스포나이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-3,3'-비페닐렌디포스포나이트, 테트라키스(2,6-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트, 테트라키스(2,6-디-tert-부틸페닐)-4,3'-비페닐렌디포스포나이트, 테트라키스(2,6-디-tert-부틸페닐)-3,3'-비페닐렌디포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4-페닐-페닐포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-3-페닐-페닐포스포나이트, 비스(2,6-디-n-부틸페닐)-3-페닐-페닐포스포나이트, 비스(2,6-디-tert-부틸페닐)-4-페닐-페닐포스포나이트, 비스(2,6-디-tert-부틸페닐)-3-페닐-페닐포스포나이트 등을 들 수 있고, 테트라키스(디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트, 비스(디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 바람직하고, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 보다 바람직하다. 이러한 포스포나이트 화합물은 상기 알킬기가 2 이상 치환한 아릴기를 갖는 포스파이트 화합물과의 병용 가능하고 바람직하다.
- [0141] 포스포네이트 화합물로는, 벤젠포스폰산디메틸, 벤젠포스폰산디에틸, 및 벤젠포스폰산디프로필 등을 들 수 있다.
- [0142] 제 3 급 포스핀으로는, 트리에틸포스핀, 트리프로필포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리아밀포스핀, 디메틸페닐포스핀, 디부틸페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀, 디페닐옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리-p-톨릴포스핀, 트리나프틸포스핀, 및 디페닐벤질포스핀 등이 예시된다. 특히 바람직한 제 3 급 포스핀은, 트리페닐포스핀이다.
- [0143] 상기 인계 안정제는, 1 종 뿐만 아니라 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 인계 안정제 중에서도, 포스포나이트 화합물 혹은 하기 일반식 (5) 로 나타내는 포스파이트 화합물이 바람직하다.

[0144] [화학식 6]



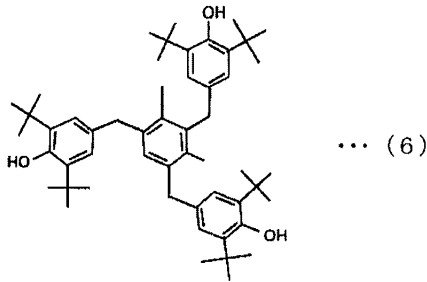
- [0145]
- [0146] (식 (5) 중, R 및 R' 는 탄소수 6 ~ 30 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도

되고 상이해도 된다.)

- [0147] 상기와 같이, 포스포나이트 화합물로는 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트가 바람직하고, 그 포스포나이트를 주성분으로 하는 안정제는, Sandostab P-EPQ (상표, Clariant 사 제조) 및 Irgafos P-EPQ (상표, CIBA SPECIALTY CHEMICALS 사 제조) 로서 시판되고 있어 모두 이용할 수 있다.
- [0148] 또 상기 식 (5) 중에서도 보다 적합한 포스포이트 화합물은, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 및 비스{2,4-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페닐}펜타에리트리톨디포스파이트이다.
- [0149] 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트는, 아데카스타브 PEP-8 (상표, 아사히 덴카 공업 (주) 제조), JPP681S (상표, 죠호쿠 화학 공업 (주) 제조) 로서 시판되고 있어 모두 이용할 수 있다. 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트는, 아데카스타브 PEP-24G (상표, 아사히 덴카 공업 (주) 제조), Alkanox P-24 (상표, Great Lakes 사 제조), Ultrinox P626 (상표, GE Specialty Chemicals 사 제조), Doverphos S-9432 (상표, Dover Chemical 사 제조), 그리고 Irgafos126 및 126FF (상표, CIBA SPECIALTY CHEMICALS 사 제조) 등으로서 시판되고 있어 모두 이용할 수 있다. 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트는 아데카스타브 PEP-36 (상표, 아사히 덴카 공업 (주) 제조) 으로서 시판되고 있어 용이하게 이용할 수 있다. 또 비스{2,4-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페닐}펜타에리트리톨디포스파이트는, 아데카스타브 PEP-45 (상표, 아사히 덴카 공업 (주) 제조), 및 Doverphos S-9228 (상표, Dover Chemical 사 제조) 로서 시판되고 있어 모두 이용할 수 있다.
- [0150] 상기 인계 안정제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 인계 안정제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 1.0 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.8 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 중량부이다. 함유량이 0.01 중량부 미만에서는 가공 시의 열분해 억제 효과가 발현하지 않고, 기계 특성의 저하가 발생하지 않는 경우가 있고, 1.0 중량부를 초과해도 기계 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0151] (ii) 페놀계 안정제
- [0152] 본 발명의 수지 조성물은 페놀계 안정제를 함유할 수 있다. 페놀계 안정제로는 일반적으로 힌더드페놀, 세미 힌더드페놀, 레스 힌더드페놀 화합물을 들 수 있지만, 폴리프로필렌계 수지에 대해 열 안정 처방을 실시한다는 관점에서 특히 힌더드페놀 화합물이 보다 적합하게 사용된다. 이러한 힌더드페놀 화합물로는, 예를 들어,  $\alpha$ -토코페롤, 부틸하이드록시톨루엔, 시나필 알코올, 비타민 E, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2-tert-부틸-6-(3'-tert-부틸-5'-메틸-2'-하이드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2,6-디-tert-부틸-4-(N,N-디메틸아미노메틸)페놀, 3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트디에틸에스테르, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-시클로헥실페놀), 2,2'-디메틸렌-비스(6- $\alpha$ -메틸-벤질-p-크레졸), 2,2'-에틸렌-비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-부틸렌-비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸렌-비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-N-비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 1,6-헥산디올비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(3-tert-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)페닐]테레프탈레이트, 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1,-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)술폰아이드, 4,4'-디-티오비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-트리-티오비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 2,2-티오디에틸렌비스-[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나미드), N,N'-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐]하이드라진, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)이소시아누레이트, 트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-tert-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스2[3(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시]에틸이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 트리에틸렌글리콜-N-비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 트리에틸렌글리콜-N-비스-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페

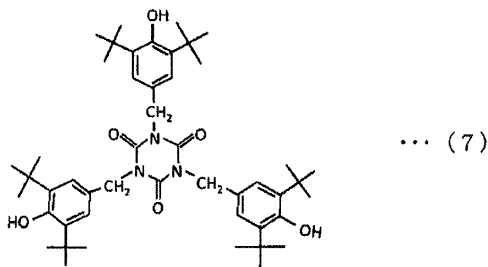
닐)아세테이트, 3,9-비스[2-{3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)아세틸옥시}-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 테트라키스[메틸렌-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]메탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)벤젠, 및 트리스(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)이소시아누레이트 등이 예시된다. 상기 화합물 중에서도, 테트라키스[메틸렌-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]메탄, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트가 적합하게 사용되고, 또한 가공 시의 열 분해에 의한 기계 특성 저하의 억제가 우수한 것으로서, 하기 식 (6) 으로 나타내는 (3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-부틸-a,a',a''-(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, 및 하기 식 (7) 로 나타내는 1,3,5-트리스-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 보다 적합하게 사용된다.

[0153] [화학식 7]



[0154]

[0155] [화학식 8]



[0156]

[0157] 상기 페놀계 안정제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 페놀계 안정제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0.05 ~ 1.0 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.07 ~ 0.8 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 중량부이다. 함유량이 0.05 중량부 미만에서는 가공 시의 열 분해 억제 효과가 발현하지 않고, 기계 특성의 저하가 발생하는 경우가 있고, 1.0 중량부를 초과해도 기계 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0158] 인계 안정제 및 페놀계 안정제는 어느 것이 배합되는 것이 바람직하고, 이들의 병용은 더욱 바람직하다. 병용의 경우에는 A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 0.5 중량부의 인계 안정제 및 0.01 ~ 0.5 중량부의 페놀계 안정제가 배합되는 것이 바람직하다.

[0159] (iii) 자외선 흡수제

[0160] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 자외선 흡수제를 함유할 수 있다. 자외선 흡수제로는, 벤조페논계에서는, 예를 들어, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-술폭시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-술폭시트리하이드라이드레이트벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시-5-소듐술폭시벤조페논, 비스(5-벤조일-4-하이드록시-2-메톡시페닐)메탄, 2-하이드록시-4-n-도데실옥시벤조페논, 및 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논 등이 예시된다.

[0161] 벤조트리아졸계에서는, 예를 들어, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디쿠밀페닐)페닐벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-(2H-벤조트리아졸-2-일)페놀], 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-

3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-쿠밀-6-벤조트리아졸페닐), 2,2'-p-페닐렌비스(1,3-벤조옥사진-4-온), 및 2-[2-하이드록시-3-(3,4,5,6-테트라하이드로프탈이미드메틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 그리고 2-(2'-하이드록시-5-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸과 그 모노머와 공중합 가능한 비닐계 모노머의 공중합체나 2-(2'-하이드록시-5-아크릴옥시에틸페닐)-H-벤조트리아졸과 그 모노머와 공중합 가능한 비닐계 모노머의 공중합체 등의 2-하이드록시페닐-2H-벤조트리아졸 골격을 갖는 중합체 등이 예시된다.

[0162] 하이드록시페닐트리아진계에서는, 예를 들어, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-헥실옥시페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-메틸옥시페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-에틸옥시페놀, 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-프로필옥시페놀, 및 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-부틸옥시페놀 등이 예시된다. 또한, 2-(4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진-2-일)-5-헥실옥시페놀 등, 상기 예시 화합물의 페닐기가 2,4-디메틸페닐기가 된 화합물이 예시된다.

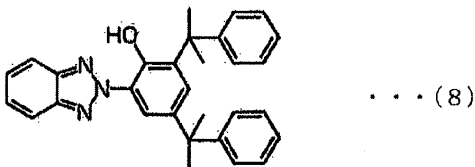
[0163] 고리형 이미노에스테르계에서는, 예를 들어 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-m-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 및 2,2'-p,p'-디페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온) 등이 예시된다.

[0164] 시아노아크릴레이트계에서는, 예를 들어 1,3-비스-[(2'-시아노-3',3'-디페닐아크릴로일)옥시]-2,2-비스[(2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일)옥시]메틸)프로판, 및 1,3-비스-[(2-시아노-3,3-디페닐아크릴로일)옥시]벤젠 등이 예시된다.

[0165] 또한 상기 자외선 흡수제는, 라디칼 중합이 가능한 단량체 화합물의 구조를 취함으로써, 이러한 자외선 흡수성 단량체 및/또는 광 안정성 단량체와, 알킬(메트)아크릴레이트 등의 단량체를 공중합한 폴리머형의 자외선 흡수제어도 된다. 상기 자외선 흡수성 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르의 에스테르 치환기 중에 벤조트리아졸 골격, 벤조페논 골격, 트리아진 골격, 고리형 이미노에스테르 골격, 및 시아노아크릴레이트 골격을 함유하는 화합물이 적합하게 예시된다.

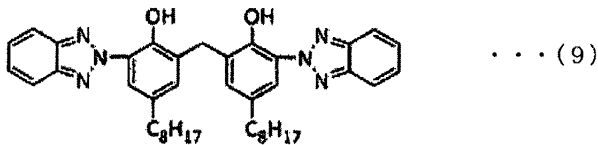
[0166] 상기 화합물 중에서도, 본 발명에 있어서, 하기 식 (8), (9) 및 (10) 중 어느 것으로 나타내는 화합물이 보다 적합하게 사용된다.

[0167] [화학식 9]



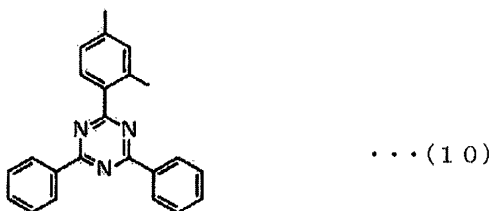
[0168]

[0169] [화학식 10]



[0170]

[0171] [화학식 11]



[0172]

[0173] 상기 자외선 흡수제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0174] 자외선 흡수제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 2 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.12 ~ 1.5 중량부, 보다 바람직하게는 0.15 ~ 1 중량부이다. 자외선 흡수제의 함유량이 0.1 중량부 미만이면, 충분한 내광성이 발현하지 않는 경우가 있고, 2 중량부보다 많으면, 가스 발생에 의한 외관 불량이나 물성 저하되는 경우가 있어 바람직하지 않다.

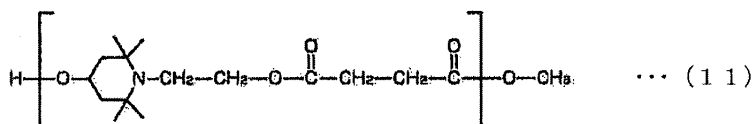
[0175] (iv) 힌더드아민계 광 안정제

[0176] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 힌더드아민계 광 안정제를 함유할 수 있다. 힌더드아민계 광 안정제는 일반적으로 HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) 라고 불리고, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 골격용 구조 중에 갖는 화합물이며, 예를 들어, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-아크틸로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐아세톡시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(에틸카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(시클로헥실카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐카르바모일옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)카보네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)카보네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)말로네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)테레프탈레이트, N,N'-비스-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐-1,3-벤젠디카르복시아미드, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)에탄, α, α'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)-p-자일렌, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜톨릴렌-2,4-디카르바메이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-헥사메틸렌-1,6-디카르바메이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, N,N',N'',N'''-테트라키스-(4,6-비스-(부틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)-트리아진-2-일)-4,7-디아자데칸-1,10-디아민, 디부틸아민 · 1,3,5-트리아진 · N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,6-헥사메틸렌디아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민의 중축합물, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-벤젠-1,3,4-트리카르복실레이트, 1-[2-{3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시}부틸]-4-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시] 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 및 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디놀과 β, β, β', β'-테트라메틸-3,9-[2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸]디에탄올과의 축합물 등을 들 수 있다.

[0177] 힌더드아민계 광 안정제는 피페리딘 골격 중의 질소 원자의 결합 상대에 따라 크게 나누어, N-H 형 (질소 원자에 수소가 결합), N-R 형 (질소 원자에 알킬기 (R) 가 결합), N-OR 형 (질소 원자에 알콕시기 (OR) 가 결합) 의 3 타입이 있지만, 폴리카보네이트 수지에 적용할 때, 힌더드아민계 광 안정제의 염기성의 관점에서, 저염기성인 N-R 형, N-OR 형을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

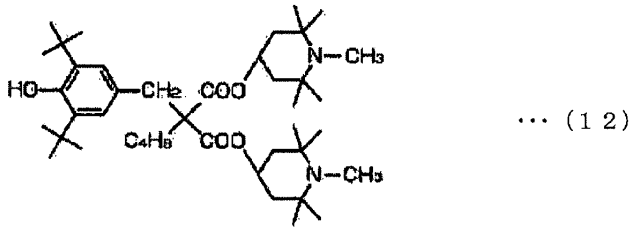
[0178] 상기 화합물 중에서도, 본 발명에 있어서, 하기 식 (11), (12) 로 나타내는 화합물이 보다 적합하게 사용된다.

[0179] [화학식 12]



[0180]

[0181] [화학식 13]



[0182]

[0183]

[0184]

[0185]

[0186]

[0187]

[0188]

[0189]

[0190]

히더드아민계 광 안정제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

히더드아민계 광 안정제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0 ~ 1 중량부인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 1 중량부가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.08 ~ 0.7 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 중량부이다. 히더드아민계 광 안정제의 함유량이 1 중량부보다 많으면, 가스 발생에 의한 외관 불량이나 폴리카보네이트 수지의 분해에 의한 물성 저하가 일어나는 경우가 있어 바람직하지 않다. 또, 0.05 중량부 미만이면, 충분한 내광성이 발현하지 않는 경우가 있다.

(v) 이형제

본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 그 성형 시의 생산성 향상이나 성형품의 변형의 저감을 목적으로 하여, 추가로 이형제를 배합하는 것이 바람직하다. 이러한 이형제로는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 포화 지방산 에스테르, 불포화 지방산 에스테르, 폴리올레핀계 왁스 (폴리에틸렌 왁스, 1-알켄 중합체 등. 산 변성 등의 관능기 함유 화합물로 변성되어 있는 것도 사용할 수 있다), 실리콘 화합물, 불소 화합물 (폴리플루오로알킬에테르로 대표되는 불소 오일 등), 파라핀 왁스, 밀랍 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 이형제로서 지방산 에스테르를 들 수 있다. 이러한 지방산 에스테르는, 지방족 알코올과 지방족 카르복실산의 에스테르이다. 이러한 지방족 알코올은 1 가 알코올이어도 되고 2 가 이상의 다가 알코올이어도 된다. 또 그 알코올의 탄소수로는, 3 ~ 32 의 범위, 보다 적합하게는 5 ~ 30 의 범위이다. 이러한 1 가 알코올로는, 예를 들어 도데칸올, 테트라데칸올, 헥사데칸올, 옥타데칸올, 에이코사놀, 테트라코사놀, 세틸 알코올, 및 트리아콘탄올 등이 예시된다. 이러한 다가 알코올로는, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 폴리글리세롤 (트리글리세롤 ~ 헥사글리세롤), 디트리메틸올프로판, 자일리톨, 소르비톨, 및 만니톨 등을 들 수 있다. 본 발명의 지방산 에스테르에 있어서는 다가 알코올이 보다 바람직하다.

한편, 지방족 카르복실산은 탄소수 3 ~ 32 인 것이 바람직하고, 특히 탄소수 10 ~ 22 의 지방족 카르복실산이 바람직하다. 그 지방족 카르복실산으로는, 예를 들어 데칸산, 운데칸산, 도데칸산, 트리데칸산, 테트라데칸산, 펜타데칸산, 헥사데칸산 (팔미트산), 헵타데칸산, 옥타데칸산 (스테아르산), 노나데칸산, 베헨산, 이코산산, 및 도코산산 등의 포화 지방족 카르복실산, 그리고 팔미톨레산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코센산, 에이코사펜타에노산, 및 세톨레산 등의 불포화 지방족 카르복실산을 들 수 있다. 상기 중에서도 지방족 카르복실산은, 탄소 원자수 14 ~ 20 인 것이 바람직하다. 그 중에서도 포화 지방족 카르복실산이 바람직하다. 특히 스테아르산 및 팔미트산이 바람직하다.

스테아르산이나 팔미트산 등 상기의 지방족 카르복실산은 통상적으로, 우지나 돈지 등으로 대표되는 동물성 유지 및 팜유나 선플라워유로 대표되는 식물성 유지 등의 천연 유지료로부터 제조되기 때문에, 이들 지방족 카르복실산은, 통상적으로 탄소 원자수가 상이한 다른 카르복실산 성분을 포함하는 혼합물이다. 따라서 본 발명의 지방산 에스테르의 제조에 있어서는 이러한 천연 유지료로부터 제조되고, 다른 카르복실산 성분을 포함하는 혼합물의 형태로 이루어지는 지방족 카르복실산, 특히 스테아르산이나 팔미트산이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 지방산 에스테르는, 부분 에스테르 및 전(全) 에스테르 (폴 에스테르) 중 어느 것이어도 된다. 그러나 부분 에스테르에서는 통상적으로 수산기가가 높아져 고온 시의 수지의 분해 등을 유발하기 쉽기 때문에, 보다 적합하게는 폴 에스테르이다. 본 발명의 지방산 에스테르에 있어서의 산가는, 열 안정성의 점에서 바람직하게 20 이하, 보다 바람직하게는 4 ~ 20 의 범위, 더욱 바람직하게는 4 ~ 12 의 범위이다. 또한, 산가는 실질적으로 0 을 취할 수 있다. 또 지방산 에스테르의 수산기가는, 0.1 ~ 30 의 범위가 보다 바람직하다. 또한 요오드가는, 10 이하가 바람직하다. 또한, 요오드가는 실질적으로 0 을 취할 수 있다. 이들 특성은 JIS K 0070 에 규정된 방법에 의해 구할 수 있다.

이형제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.005 ~ 2 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 중량부이다. 이러한 범위에 있어서는, 폴리카

보네이트 수지 조성물은 양호한 이형성 및 물이탈성을 갖는다. 특히 이러한 양의 지방산 에스테르는 양호한 색상을 손상시키는 일 없이 양호한 이형성 및 물이탈성을 갖는 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공한다.

- [0191] (vi) 염안료
- [0192] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 또한 각종 염안료를 함유하여 다양한 의장성을 발현하는 성형품을 제공할 수 있다. 형광 증백제나 그 이외의 발광을 하는 형광 염료를 배합함으로써, 발광색을 살린 더욱 양호한 의장 효과를 부여할 수 있다. 또 극미량의 염안료에 의한 착색, 또한 선명한 발색성을 갖는 폴리카보네이트 수지 조성물도 또한 제공 가능하다.
- [0193] 본 발명에서 사용하는 형광 염료 (형광 증백제를 포함한다) 로는, 예를 들어, 쿠마린계 형광 염료, 벤조피란계 형광 염료, 페릴렌계 형광 염료, 안트라퀴논계 형광 염료, 티오인디고계 형광 염료, 크산텐계 형광 염료, 크산톤계 형광 염료, 티오크산텐계 형광 염료, 티오크산톤계 형광 염료, 티아진계 형광 염료, 및 디아미노스틸벤계 형광 염료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 내열성이 양호하고 폴리카보네이트 수지의 성형 가공 시에 있어서의 열화가 적은 쿠마린계 형광 염료, 벤조피란계 형광 염료, 및 페릴렌계 형광 염료가 적합하다.
- [0194] 상기 블루잉제 및 형광 염료 이외의 염료로는, 페릴렌계 염료, 쿠마린계 염료, 티오인디고계 염료, 안트라퀴논계 염료, 티오크산톤계 염료, 감청 등의 페로시아나화물, 페리논계 염료, 퀴놀린계 염료, 퀴나크리논계 염료, 디옥사진계 염료, 이소인돌리논계 염료, 및 프탈로시아닌계 염료 등을 들 수 있다. 또한 본 발명의 수지 조성물은 메탈릭 안료를 배합하여 보다 양호한 메탈릭 색채를 얻을 수도 있다. 메탈릭 안료로는, 각종 판상 필러에 금속 피막 또는 금속 산화물 피막을 갖는 것이 적합하다.
- [0195] 상기 염안료의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 0.00001 ~ 1 중량부가 바람직하고, 0.00005 ~ 0.5 중량부가 보다 바람직하다.
- [0196] (vii) 그 밖의 열 안정제
- [0197] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 상기의 인계 안정제 및 페놀계 안정제 이외의 다른 열 안정제를 배합할 수도 있다. 이러한 그 밖의 열 안정제는, 이들 안정제 및 산화 방지제 중 어느 것과 병용되는 것이 바람직하고, 특히 양자와 병용되는 것이 바람직하다. 이러한 다른 열 안정제로는, 예를 들어 3-하이드록시-5,7-디-tert-부틸-푸란-2-온과 o-자일렌의 반응 생성물로 대표되는 락톤계 안정제 (이러한 안정제의 상세한 내용은 일본 공개특허공보 평7-233160호에 기재되어 있다) 가 적합하게 예시된다. 이러한 화합물은 Irganox HP-136 (상표, CIBA SPECIALTY CHEMICALS 사 제조) 으로서 시판되고, 그 화합물을 이용할 수 있다. 또한 그 화합물과 각종 포스파이트 화합물 및 힌더드페놀 화합물을 혼합한 안정제가 시판되고 있다. 예를 들어 상기 회사 제조의 Irganox HP-2921 이 적합하게 예시된다. 본 발명에 있어서도 이러한 미리 혼합된 안정제를 이용할 수도 있다. 락톤계 안정제의 배합량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.0005 ~ 0.05 중량부, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.03 중량부이다.
- [0198] 또 그 밖의 안정제로는, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트), 및 글리세롤-3-스테아릴티오프로피오네이트 등의 황 함유 안정제가 예시된다. 이러한 안정제는, 수지 조성물이 회전 성형에 적용되는 경우에 특히 유효하다. 이러한 황 함유 안정제의 배합량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 ~ 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.08 중량부이다.
- [0199] (viii) 충전제
- [0200] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에 있어서, 강화 필러로서 각종 충전제를 배합할 수 있다. 예를 들어, 탄산칼슘, 유리 섬유, 유리 비즈, 유리 벌룬, 유리 밀드 파이버, 유리 플레이크, 탄소 섬유, 탄소 플레이크, 카본 비즈, 카본 밀드 파이버, 그라파이트, 기상 성장법 극세 탄소 섬유 (섬유 직경이 0.1 μm 미만), 카본 나노 튜브 (섬유 직경이 0.1 μm 미만이고, 중공상), 폴리렌, 금속 플레이크, 금속 섬유, 금속 코트 유리 섬유, 금속 코트 탄소 섬유, 금속 코트 유리 플레이크, 실리카, 금속 산화물 입자, 금속 산화물 섬유, 금속 산화물 벌룬, 그리고 각종 위스커 (티탄산칼륨 위스커, 붕산알루미늄 위스커, 및 염기성 황산마그네슘 등) 등이 예시된다. 이들 강화 필러는 1 종 혹은 2 종 이상을 병용하여 포함하는 것이어도 된다. 이들 충전제의 함유량은 A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 60 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 50 중량부이다.
- [0201] (ix) 난연제

- [0202] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는 중래, 열가소성 수지, 특히 폴리카보네이트계 수지의 난연체로서 알려진 각종 화합물을 적용할 수 있지만, 보다 바람직하게는, (i) 할로겐계 난연제 (예를 들어, 브롬화폴리카보네이트 화합물 등) (ii) 인계 난연제 (예를 들어, 모노포스페이트 화합물, 포스페이트 올리고머 화합물, 포스포네이트 올리고머 화합물, 포스포니트릴 올리고머 화합물, 포스포산아미드 화합물, 및 포스포젠 화합물 등), (iii) 금속염계 난연제 (예를 들어 유기 술폰산 알칼리 (토류) 금속염, 붕산 금속염계 난연제, 및 주석산 금속염계 난연제 등), (iv) 실리콘 화합물로 이루어지는 실리콘계 난연제이다. 또한, 난연체로서 사용되는 화합물의 배합은 난연성의 향상 뿐만 아니라, 각 화합물의 성질에 기초하여, 예를 들어 대전 방지성, 유동성, 강성, 및 열안정성의 향상 등이 초래된다.
- [0203] 난연제의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 30 중량부이며, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 28 중량부, 더욱 바람직하게는 0.08 ~ 25 중량부이다. 난연제의 함유량이 0.01 중량부 미만인 경우, 충분한 난연성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 30 중량부를 초과한 경우, 기계 특성 및 내약품성의 저하가 큰 경우가 있다.
- [0204] (x) 광 고반사용 백색 안료
- [0205] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 광 고반사용 백색 안료를 배합하여 광 반사 효과를 부여할 수 있다. 이러한 백색 안료로는 황화아연, 산화아연, 황산바륨, 탄산칼슘, 소성 카올린 등을 들 수 있다. 이러한 광 고반사용 백색 안료의 함유량은, A 성분과 B 성분의 합계 100 중량부에 대하여, 1 ~ 30 중량부가 바람직하고, 3 ~ 25 중량부가 보다 바람직하다. 또한, 광 고반사용 백색 안료는 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0206] (xi) 다른 수지나 엘라스토머
- [0207] 본 발명의 수지 조성물에는, 다른 수지나 C 성분 이외의 엘라스토머를 본 발명의 효과를 발휘하는 범위에 있어서, 소비율 사용할 수도 있다. 이러한 다른 수지로는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에테리미드 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리메타크릴레이트 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지 등의 수지를 들 수 있다. 또, 엘라스토머로는, 예를 들어 이소부틸렌/이소프렌 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 아크릴계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머 등을 들 수 있다.
- [0208] (xii) 그 밖의 첨가제
- [0209] 그 외, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 성형품에 각종 기능의 부여나 특성 개선을 위해서, 그 자체 알려진 첨가물을 소비율 배합할 수 있다. 이들 첨가물은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 통상적인 배합량이다. 이러한 첨가제로는, 슬라이딩제 (예를 들어 PTFE 입자), 착색제 (예를 들어 카본 블랙 등의 안료, 염료), 광 확산제 (예를 들어 아크릴 가교 입자, 실리콘 가교 입자, 극박 유리 플레이크, 탄산칼슘 입자), 형광 염료, 무기계 형광체 (예를 들어 알루미늄산염을 모(母) 결정으로 하는 형광체), 대전 방지제, 결정핵제, 무기 및 유기 항균제, 광 촉매계 방오제 (예를 들어 미립자 산화티탄, 미립자 산화아연), 라디칼 발생제, 적외선 흡수제 (열선 흡수제), 및 포토크로믹제 등을 들 수 있다.
- [0210] (열가소성 수지 조성물의 제조)
- [0211] 본 발명의 열가소성 수지 조성물을 제조하려면, 임의의 방법이 채용된다. 예를 들어 A 성분 ~ C 성분 및 임의로 다른 첨가제를, V 형 블렌더, 헨셀 믹서, 메가노케미컬 장치, 압출 혼합기 등의 예비 혼합 수단을 사용하여 충분히 혼합한 후, 필요에 따라 압출 조립기 (造粒器) 나 브리켓팅 머신 등에 의해 이러한 예비 혼합물의 조립을 실시하고, 그 후 벤트식 2 축 압출기로 대표되는 용융 혼련기로 용융 혼련하고, 그 후 펠릿타이저에 의해 펠릿화하는 방법을 들 수 있다.
- [0212] 그 밖에, 각 성분을 각각 독립적으로 벤트식 2 축 압출기로 대표되는 용융 혼련기에 공급하는 방법이나, 각 성분의 일부를 예비 혼합한 후, 나머지 성분과 독립적으로 용융 혼련기에 공급하는 방법 등도 들 수 있다. 각 성분의 일부를 예비 혼합하는 방법으로는 예를 들어, A 성분 이외의 성분을 미리 예비 혼합한 후, A 성분의 열가소성 수지에 혼합 또는 압출기에 직접 공급하는 방법을 들 수 있다.
- [0213] 예비 혼합하는 방법으로는 예를 들어, A 성분으로서 파우더의 형태를 갖는 것을 포함하는 경우, 이러한 파우더의 일부와 배합하는 첨가제를 블렌드하여 파우더로 희석한 첨가제의 마스터 배치를 제조하고, 이러한 마스터 배치를 이용하는 방법을 들 수 있다. 또한 1 성분을 독립적으로 용융 압출기의 도중부터 공급하는 방법 등도

들 수 있다. 또한, 배합하는 성분액의 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 압출기에 대한 공급에 이른바 액주 장치, 또는 액침 장치를 사용할 수 있다.

[0214] 압출기로는, 원료 중의 수분이나, 용융 혼련 수지로부터 발생하는 휘발 가스를 탈기할 수 있는 벤트를 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 벤트로부터는 발생 수분이나 휘발 가스를 효율적으로 압출기 외부로 배출하기 위한 진공 펌프가 바람직하게 설치된다. 또 압출 원료 중에 혼입한 이물질 등을 제거하기 위한 스크린을 압출기 다이스부 앞의 존에 설치하고, 이물질을 수지 조성물로부터 없애는 것도 가능하다. 이러한 스크린으로는 철망, 스크린 체인저, 소결 금속 플레이트 (디스크 필터 등) 등을 들 수 있다.

[0215] 용융 혼련기로는 2 축 압출기 외에 뱅버리 믹서, 혼련 롤, 단축 압출기, 3 축 이상의 다축 압출기 등을 들 수 있다.

[0216] 상기와 같이 압출된 수지는, 직접 절단하여 펠릿화하거나, 또는 스트랜드를 형성한 후 이러한 스트랜드를 펠릿 타이저로 절단하여 펠릿화된다. 펠릿화 시에 외부의 먼지 등의 영향을 저감할 필요가 있는 경우에는, 압출기 주위의 분위기를 청정화하는 것이 바람직하다. 또한 이러한 펠릿의 제조에 있어서는, 광학 디스크용 폴리카보네이트 수지에 있어서 이미 제안되어 있는 다양한 방법을 이용하여, 펠릿의 형상 분포의 협소화, 미스컷물의 저감, 운송 또는 수송 시에 발생하는 미소 분말의 저감, 그리고 스트랜드나 펠릿 내부에 발생하는 기포 (진공 기포) 의 저감을 적절히 실시할 수 있다. 이들 처방에 의해 성형의 하이 사이클화, 및 실버와 같은 불량 발생 비율의 저감을 실시할 수 있다. 또 펠릿의 형상은, 원기둥, 각기둥, 및 구상 등 일반적인 형상을 취할 수 있지만, 보다 적합하게는 원기둥이다. 이러한 원기둥의 직경은 바람직하게는 1 ~ 5 mm, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 4 mm, 더욱 바람직하게는 2 ~ 3.3 mm 이다. 한편, 원기둥의 길이는 바람직하게는 1 ~ 30 mm, 보다 바람직하게는 2 ~ 5 mm, 더욱 바람직하게는 2.5 ~ 3.5 mm 이다.

[0217] (의료용 박스에 대해서)

[0218] 본 발명에 있어서의 의료용 박스는, 의료 관계 기관 등에서 생긴 감염성 폐기물을 수납하여 운반할 때에 사용하는 용기를 가리킨다. 여기서, 감염성 폐기물이란, 사람이 감염될 우려가 있는 병원체가 포함되어거나 부착되어 있는 폐기물 등 (주사바늘, 메스, 가제 등) 을 말한다. 일본에 있어서는, 의료용 박스에는, 감염성 폐기물을 수납하고 있는 것을 명확하게 나타낼 수 있도록 「바이오해저드 마크」 가 표시되고, 구체적인 취급은 환경성이 발행하고 있는 「폐기물 처리법에 기초하는 감염성 폐기물 처리 매뉴얼」 (헤세이 29년 3월 발행) 에 기초하여 실시된다. 본 발명에 있어서의 의료용 박스는 통상적으로, 상기 서술한 방법으로 얻어진 펠릿을 사출 성형함으로써 제조할 수 있다. 이러한 사출 성형에 있어서는, 통상적인 성형 방법 뿐만 아니라, 적절히 목적에 따라, 사출 압축 성형, 사출 프레스 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 발포 성형 (초임계 유체의 주입에 의한 것을 포함한다), 인서트 성형, 인 몰드 코팅 성형, 단열 금형 성형, 급속 가열 냉각 금형 성형, 이색 성형, 샌드위치 성형, 및 초고속 사출 성형 등의 사출 성형법을 이용하여 의료용 박스를 얻을 수 있다. 이들 각종 성형법의 이점은 이미 널리 알려진 바이다. 또 성형은 콜드 러너 방식 및 핫 러너 방식 모두 선택할 수 있다. 예를 들어, 형체력 850 ton 의 사출 성형기를 사용하여, 실린더 온도 280 ℃/금형 온도 80 ℃ 에서 용량 50 l 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 를 제조할 수 있다.

[0219] 예를 들어, 도 1 은, 본 발명의 의료용 박스의 하나의 양태를 예시하고 있다. 이 의료용 박스에는, 용기부와 덮개부로 이루어지고, 용기부에 바이오해저드 마크가 부착되어 있다.

[0220] 본 발명을 실시하기 위한 형태는, 상기의 각 요건의 바람직한 범위를 집약한 것이 되지만, 예를 들어, 그 대표 예를 하기의 실시예 중에 기재한다. 물론 본 발명은 이들 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0221] 실시예

[0222] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 설명한다. 또한, 특별히 설명이 없는 한 실시예 중의 부는 중량부, % 는 중량% 이다. 또한, 평가는 하기 방법에 의해 실시하였다.

[0223] (의료용 박스의 평가)

[0224] (i) 낙하 충격 강도

[0225] 하기 실시예의 방법으로 얻어진 용량 50 l 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 에 용량에 대해 5 % 상당의 물과 15 % 상당의 5 호 규사를 넣고, 100 cm 높이에서 평활한 콘크리트 위에 코너로부터 낙하시키고, 낙하시킨 직후에 내용물이 용기로부터 이탈할 가능성이 있는 균열, 파단, 찢어짐 등의 유무를 확인하였다. 균열, 파단, 찢어짐 등을 확인할 수 없는 경우를 「○」, 어느 것을 확인할 수 있었을 경우를 「×」 로서

평가하였다.

- [0226] (ii) 내약품성
- [0227] 하기 실시예의 방법으로 얻어진 용량 50 ℓ 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 의 측면에서 130 mm × 13 mm 의 단책상 (短冊狀) 으로 잘라낸 시험편을 사용하여, 3 점 굽힘 시험법을 실시하였다. 구체적으로는, 1 % 변형을 가한 후, 매직클린 (카오 (주) 제조) 을 함침시킨 천을 썬고, 23 °C 에서 96 시간 방치한 후에, 외관 변화의 유무를 확인하였다. 또한, 평가는 하기의 기준으로 실시하였다.
- [0228] ○ : 외관 변화가 보인 것
- [0229] △ : 미세한 크랙의 발생이 보인 것
- [0230] × : 파단에 이르는 큰 크랙이 보인 것
- [0231] (iii) 내열성
- [0232] 하기 실시예의 방법으로 얻어진 용량 50 ℓ 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 를 13 단 쌓기로 하고, 항온 스팀 (121 °C) 에 의한 오토클레이브 멸균 처리를 30 분 실시한 후에 용기의 큰 변형의 유무, 덩개와의 감합성 (勘合性) 을 평가하였다.
- [0233] 용기의 큰 변형, 덩개와의 감합성 어느 것에도 문제가 없는 경우를 「○」, 어느 것에 문제가 있었을 경우를 「×」 로서 평가하였다.
- [0234] (iv) 내침관통성
- [0235] 하기 실시예의 방법으로 얻어진 용량 50 ℓ 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 의 측면에서 150 mm × 150 mm 의 평판상으로 잘라낸 시험편에, 주사바늘을 찌르고 서서히 하중을 가해 가, 관통이 없이 주사바늘이 좌굴한 경우를 「◎」, 30 kN 이상의 하중으로 관통한 경우를 「○」, 30 kN 미만의 하중으로 관통한 경우를 「×」 로서 평가하였다.
- [0236] [실시예 1 ~ 9, 비교예 1 ~ 4]
- [0237] 표 1 에 나타내는 조성으로, B 성분의 폴리프로필렌계 수지와 C 성분의 스티렌계 열가소성 엘라스토머를 제외한 성분으로 이루어지는 혼합물을 압출기의 제 1 공급구로부터 공급하였다. 이러한 혼합물은 V 형 블렌더로 혼합하여 얻었다. B 성분의 폴리프로필렌계 수지와 C 성분의 스티렌계 열가소성 엘라스토머는, 제 2 공급구에서 사이드 피더를 사용하여 공급하였다. 압출은 직경 30 mmφ 의 벤트식 2 축 압출기 ((주) 니혼 제강소 TEX30 a-38.5BW-3V) 를 사용하여, 스크루 회전수 230 rpm, 토출량 25 kg/h, 벤트의 진공도 3 kPa 로 용융 혼련하여 펠릿을 얻었다. 또한, 압출 온도에 대해서는, 제 1 공급구로부터 다이스 부분까지 260 °C 에서 실시하였다. 얻어진 펠릿의 일부는, 90 ~ 100 °C 에서 6 시간 열풍 순환식 건조기로 건조시킨 후, 형체력 850 ton 의 사출 성형기를 사용하여, 실린더 온도 280 °C, 금형 온도 80 °C 에서 평가용의 용량 50 ℓ 의 용기 (438 mm × 310 mm × 554 mm) 를 성형하였다.
- [0238] 또한, 표 중의 기호 표기의 각 성분은 하기하는 바와 같다.
- [0239] (A 성분)
- [0240] A-1 : 방향족 폴리카보네이트 수지 (비스페놀 A 와 포스겐으로부터 통상적인 방법에 의해 만들어진 점도 평균 분자량 19,700 의 폴리카보네이트 수지 분말, 테이진 (주) 팬라이트 L-1225WX (제품명))
- [0241] A-2 : 방향족 폴리카보네이트 수지 (비스페놀 A 와 포스겐으로부터 통상적인 방법에 의해 만들어진 점도 평균 분자량 15,000 의 폴리카보네이트 수지 분말, 테이진 (주) 팬라이트 CM-1000 (제품명))
- [0242] (B 성분)
- [0243] B-1 : 폴리프로필렌 수지 (호모폴리머, MFR : 2 g/10 min (230 °C, 2.16 kg 하중), (주) 선알로머 제조 PL400A (제품명))
- [0244] B-2 : 폴리프로필렌 수지 (블록 폴리머, MFR : 2 g/10 min (230 °C, 2.16 kg 하중), (주) 선알로머 제조 PC480A (제품명))
- [0245] (C 성분)

- [0246] C-1 : 스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체 (스티렌 함유량 : 65 wt%, MFR : 0.4 g/10 min (230 °C, 2.16 kg 하중), (주) 쿠라레 제조 셉톤 2104 (제품명))
- [0247] C-2 : 스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 블록 공중합체 (스티렌 함유량 : 67 wt%, MFR : 2.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg 하중), 아사히 화학 케미컬즈 (주) 제조 터프텍 H1043 (제품명))
- [0248] (D 성분)
- [0249] D-1 : 부타디엔계 코어 셀형 그래프트 폴리머 (코어가 부타디엔 고무를 주성분으로 하고, 셀이 메틸메타크릴레이트를 주성분인 코어 셀 구조를 갖는 그래프트 공중합체, 미즈비시 케미컬 (주) 제조 메타블렌 E-870A (제품명))
- [0250] D-2 : 부타디엔계 코어 셀형 그래프트 폴리머 (코어가 부타디엔 고무를 주성분으로 하고, 셀이 메틸메타크릴레이트를 주성분인 코어 셀 구조를 갖는 그래프트 공중합체, 미즈비시 케미컬 (주) 제조 메타블렌 E-875A (제품명))
- [0251] D-3 : 실리콘계 코어 셀형 그래프트 폴리머 (코어가 아크릴-실리콘 복합 고무를 주성분으로 하고, 셀이 메틸메타크릴레이트를 주성분인 코어 셀 구조를 갖는 그래프트 공중합체, 미즈비시 케미컬 (주) 제조 메타블렌 S-2501 (제품명))
- [0252] (그 밖의 성분)
- [0253] STB : 페놀계 열 안정제 (옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 분자량 531, BASF 재팬 (주) 제조 Irganox 1076 (제품명))

표 1

항목	단위	실시에										비교예					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4		
A-1	중량부	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50						
A-2	"	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15						
B-1	"	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35						
B-2	"				35												
합계	"	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C-1	"	18	18	18	18	5	25	18	18	18	18						
C-2	"							18									
D-1	"		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5							
D-2	"									3.5							
D-3	"																
STB	"			0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18				
낙하 충격 강도	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내약품성	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내열성	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내침관통성	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

조성

특성

[0254]

도면

도면1

