



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0132087
(43) 공개일자 2015년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) *B29C 45/00* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)
C08K 5/5399 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 83/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
B29C 45/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7018522
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년07월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/057954
- (87) 국제공개번호 WO 2014/148641
 국제공개일자 2014년09월25일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-058253 2013년03월21일 일본(JP)

- (71) 출원인
데이진 가부시킴가이사
 일본 오사카후 오사카시 주오구 미나미혼마찌 1쵸메 6방 7고
- (72) 발명자
하야시다 아츠시
 일본 지바켄 지바시 미도리쿠 오노다이 1쵸메 4방 13고 데이진 가부시킴가이사 푸라스팅쿠테쿠니카 루센타 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물**

(57) 요약

폴리카보네이트 수지 및 편평 단면 유리 섬유를 함유하고, 웰드 강도, 강성, 난연성이 우수한 수지를 제공한다.
 (A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여, (B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부, (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부, (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고 (E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

B29C 45/0005 (2013.01)

C08J 5/043 (2013.01)

C08K 5/521 (2013.01)

C08K 5/5399 (2013.01)

C08K 7/14 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여,

(B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부, (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부,

(D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고

(E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부,

를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

C 성분이, 1 분자 중에 에폭시기 및 카르복실산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기를 갖는 유기 화합물인 수지 조성물.

청구항 3

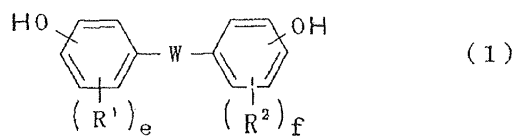
제 2 항에 있어서,

C 성분이 페녹시 수지, 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및 폴리알릴레이트 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지인 수지 조성물.

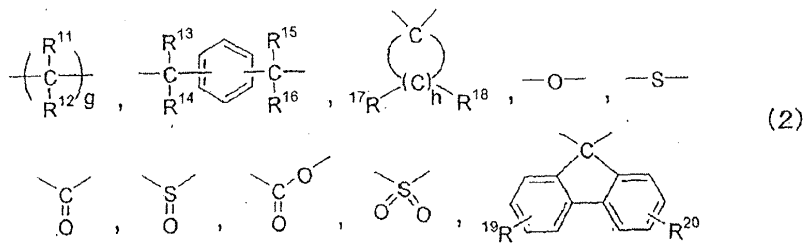
청구항 4

제 1 항에 있어서,

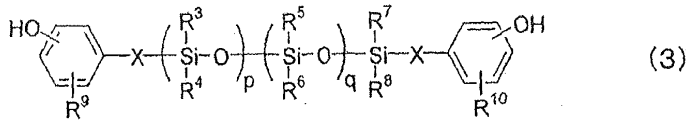
A-1 성분이 하기 식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀 유래의 폴리카보네이트 블록과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 2 가 페놀 유래의 폴리디오르가노실록산 블록으로 이루어지는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지인 수지 조성물.



[식 (1) 에 있어서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 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 3 ~ 14 의 아틸기, 탄소 원자수 3 ~ 14 의 아틸옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데하이드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, 각각 복수일 경우에는 그들은 동일하거나 상이 하여도 되고, e 및 f 는 각각 1 ~ 4 의 정수이고, W 는 단결합 혹은 하기 식 (2) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기이다.



(식 (2) 에 있어서 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소 원자수 3 ~ 14 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 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 3 ~ 14 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데하이드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타내고, 복수일 경우에는 그들은 동일하거나 상이하어도 되고, g 는 1 ~ 10 의 정수, h 는 4 ~ 7 의 정수이다.)]



(식 (3) 에 있어서, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 12 의 치환 혹은 무치환의 아릴기이고, R^9 및 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기이고, p 는 자연수이고, q 는 0 또는 자연수이고, $p + q$ 는 100 미만의 자연수이다. X 는 탄소수 2 ~ 8 의 2 가 지방족기이다.)

청구항 5

제 1 항에 있어서,

D 성분이 인산에스테르, 축합 인산에스테르 및 포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 인계 난연제인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

B 성분이 에폭시 수지로 수축된 편평 단면 유리 섬유인 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

A 성분 100 중량부에 대하여, (F) 규산염 화합물 (F 성분) 0.1 ~ 10 중량부를 함유하는 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

F 성분이 텔크, 마이카 및 윌라스토나이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 규산염 화합물인 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형품.

청구항 10

(A) 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여,

(B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부, (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고

(E) 합불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부,

를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물의 웰드 강도를 향상시키는 방법으로서,

수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여, (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지를 함유하고, 웰드 강도 및 난연성이 개선된 수지 조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 편평 단면 유리 섬유로 강화된 폴리카보네이트 수지를 기체로 하고, 강성이 우수하고, 양호한 웰드 강도 및 난연특성을 겸비하는 수지 조성물에 관한 것이다.

[0002] 여기서, 웰드란, 캐비티 내를 유동하는 용융 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물이 합류할 때에, 합류 부분이 완전하게 용해되지 않기 때문에 발생하는 경계선으로서, 이 웰드에서 기인한 유리 섬유의 배향 불균일에 의해 강도 저하가 발생하는 경우가 있다.

배경기술

[0003] 폴리카보네이트 수지는 기계적 강도, 전기 특성, 투명성 등이 우수하고, 엔지니어링 플라스틱으로서, 전기·전자 기기 분야, 자동차 분야 등 다양한 분야에 있어서 폭넓게 사용되고 있다. 이와 같은 특성을 갖는 폴리카보네이트 수지로는, 기계적 강도 및 치수 안정성을 향상시키기 위해서 유리 섬유를 첨가한 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지가 알려져 있다 (특허문헌 1). 한편으로, 전기·전자 기기, 자동차 용품의 소형·경량화에 따라, 보다 고강성의 재료가 요구되고 있다. 그래서, 유리 섬유의 배합량을 늘려 강성을 높이고자 하는 시도가 실시되어 왔지만, 유리 섬유의 배합량의 증가와 함께, 웰드 강도나 난연성이 손상되기 때문에, 강성, 웰드 강도, 및 난연성의 모든 특성을 만족하는 것은 개발되어 있지 않아, 이러한 특성을 동시에 구비한 재료의 개발이 강하게 요망되고 있었다.

[0004] 예를 들어, 폴리카보네이트 수지와 특정한 단면 형상을 갖는 유리 섬유로 이루어지는 난연성이 개량된 수지 조성물은 공지이다 (특허문헌 2). 그러나 이러한 수지 조성물은 그 웰드 강도, 난연성의 향상 효과는 여전히 충분한 것이 아니어서, 그 개선이 요망되고 있다.

[0005] 방향족 폴리카보네이트 수지에 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체를 도입하고, 유리 섬유를 첨가하는 것에 의해 저하하는 기계적 강도, 내충격성을 향상시키는 방법에 대해서는, 각종 검토되어 있다 (특허문헌 3 ~ 4).

[0006] 또한, 방향족 폴리카보네이트 수지, 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체 및 특정한 수축(收束)제로 처리된 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물은 공지이다 (특허문헌 5).

[0007] 또한, 폴리아미드 수지, 유리 섬유로 이루어지는 조성물에 폴리알릴레이트 수지, 특정한 관능기를 갖는 화합물을 도입함으로써, 웰드 강도를 향상시키는 것이 제안되어 있다 (특허문헌 6). 그러나 수지 조성물의 강성, 웰드 강도 및 난연성을 개선하는 것에 유효한 지견은 개시되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-256581호

- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-275346호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 소55-160052호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평2-173061호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평07-26149호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2010-47631호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 웰드 강도, 난연성, 강성이 우수한 수지 조성물 및 그것으로부터 얻어지는 성형품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 폴리카보네이트 수지 및 편평 단면 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물에, 밀착성 개량제 (C 성분) 를 첨가하면, 수지 조성물의 웰드 강도, 난연성, 강성이 향상되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하였다. 즉 본 발명에 의하면, 상기 과제는,

[0011] (A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여,

[0012] (B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부,

[0013] (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부,

[0014] (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고

[0015] (E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부,

[0016] 를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물에 의해 달성된다.

[0017] 또한 본 발명은, (A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여,

[0018] (B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부,

[0019] (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고

[0020] (E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부,

[0021] 를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물의 웰드 강도를 향상시키는 방법으로서,

[0022] 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여, (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 추가로 본 발명의 상세한 것에 대하여 설명한다.

[0024] (A 성분)

[0025] 본 발명의 수지 조성물은 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 을 함유한다.

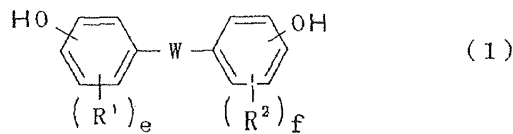
[0026] A-1 성분의 함유량은 A 성분 100 중량% 중, 0.1 ~ 100 중량% 인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 80 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 60 중량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0027] (A-1 성분 : 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수치)

[0028] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수치 (A-1 성분) 은, 하기 식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀 (I) 과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 를 반응시켜 얻어지는 것임이 바람직하다.

[0029] A-1 성분은, 하기 식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀 유래의 폴리카보네이트 블록과, 하기 식 (3) 으로 나타내는 2 가 페놀 유래의 폴리디오르가노실록산 블록으로 이루어지는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수치 인 것이 바람직하다.

[0030] (2 가 페놀 (I))

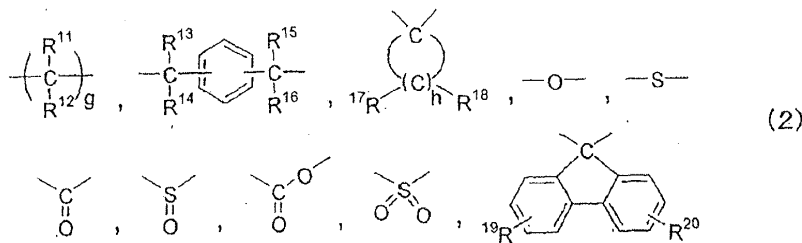


[0031]

[0032] 상기 식 (1) 에 있어서, R¹ 및 R² 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 3 ~ 14 의 아릴기, 탄소 원자수 3 ~ 14 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데하이드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 각각 복수일 경우에는, 그들은 동일하거나 상이하어도 된다.

[0033] e 및 f 는 각각 1 ~ 4 의 정수이다.

[0034] W 는, 단결합 혹은 하기 식 (2) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기이다.



[0035]

[0036] 상기 식 (2) 에 있어서 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 및 R¹⁸ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소 원자수 3 ~ 14 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 및 R¹⁸ 의 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기로서, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.

[0037] R¹⁹ 및 R²⁰ 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 3 ~ 14 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데하이드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 복수일 경우에는 그들은 동일하거나 상이하어도 된다.

R¹⁹ 및 R²⁰ 의 탄소 원자수 1 ~ 18 의 알킬기로서, 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다.

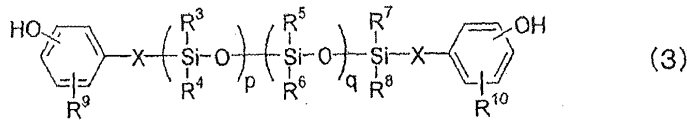
[0038] g 는 1 ~ 10 의 정수, h 는 4 ~ 7 의 정수이다.

[0039] 식 (1) 로 나타내는 2 가 페놀로는, 예를 들어, 4,4'-디하이드록시비페닐, 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비

스(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[5.2.1.02,6]데칸, 4,4'-(1,3-아다만탄디일)디페놀, 1,3-비스(4-하이드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등을 들 수 있다.

[0040] 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 바람직하다. 또한, 이들은 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0041] (하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II))



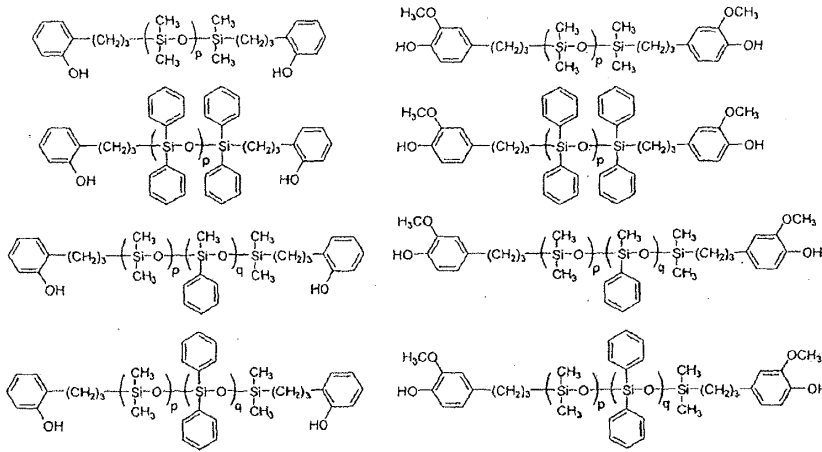
[0042] 상기 식 (3) 에 있어서, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기 또는 페닐기 등의 탄소수 6 ~ 12 의 치환 혹은 무치환의 아릴기이다.

[0043] R⁹ 및 R¹⁰ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기, 에틸기 등의 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기 등의 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기이다.

[0044] p 는 자연수이고, q 는 0 또는 자연수이고, p + q 는 100 미만의 자연수이다.

[0045] X 는 탄소수 2 ~ 8 의 2 가 지방족기이다. X 는, 바람직하게는 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기 등의 탄소 원자수 2 ~ 8 의 알킬렌기이다.

[0046] 식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 로는, 예를 들어 하기에 나타내는 바와 같은 화합물이 바람직하게 사용된다.



[0048]

[0049]

하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 는, 올레핀성의 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 페놀류, 바람직하게는 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.

[0050]

또한, 고도의 투명성을 실현하기 위해서 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 디오르가노실록산 중합도 (p + q) 는 100 미만이 바람직하다. 이러한 디오르가노실록산 중합도 (p + q) 는 보다 바람직하게는 5 ~ 70, 더욱 바람직하게는 20 ~ 60, 특히 바람직하게는 30 ~ 60, 가장 바람직하게는 35 ~ 40 이다. 이러한 바람직한 범위의 하한 미만에서는, 난연성이나 내충격성이 열등해지고, 이러한 바람직한 범위의 상한을 초과하면 난연성이나 웰드 강도가 안정적으로 발휘되지 않는다.

[0051]

수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량은 0.05 ~ 4.00 중량% 이다. 이러한 폴리디오르가노실록산 성분 함유량은 바람직하게는 0.05 ~ 3.00 중량%, 보다 바람직하게는 0.10 ~ 2.00 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.10 ~ 0.90 이다. 이러한 바람직한 범위의 하한 미만에서는, 난연성이 충분히 발휘되지 않고, 이러한 바람직한 범위의 상한을 초과하면 난연성이나 웰드 강도가 안정적으로 발휘되지 않는다.

이러한 디오르가노실록산 중합도, 폴리디오르가노실록산 함유량은, ¹H-NMR 측정에 의해 산출하는 것이 가능하다.

[0052]

폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 중의 폴리디오르가노실록산 함유량이 상기 범위에 있는 경우에, 난연성이 발현하는 이유는 이하와 같이 추정된다. 즉, 일반적으로, 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 중의 폴리디오르가노실록산 함유량이 증가되어 감에 따라, 폴리디오르가노실록산 자체가 연소가스를 발생하여, 연소를 조장하기 때문에, 난연성은 악화된다. 한편, 폴리디오르가노실록산은, 시험편 연소시의 탄화 생성물을 촉진시키는 효과를 발현함으로써 드립 방지 효과를 향상시키고, 난연성을 향상시킨다.

그리고, 폴리디오르가노실록산 함유량이 상기 범위에 있는 경우에, 이 난연성에 대한 향상 효과가 악화시키는 효과를 상회하기 때문에 난연성이 발현하는 것으로 추정된다.

[0053]

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

[0054]

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

[0055]

(폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 의 제조)

[0056]

A-1 성분은, 2 가 페놀 (I) 의 올리고머를 제조한 후, 식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 를 2 가 페놀 (I) 에 첨가하고, 계면 중축합시킴으로써 제조할 수 있다.

[0057]

(2 가 페놀 (I) 의 올리고머의 제조)

[0058]

미리 물에 불용성의 유기 용매와 알칼리 수용액의 혼합액 중에 있어서의 2 가 페놀 (I) 과 탄산에스테르 형성성

화합물의 반응에 의해 말단 클로로포메이트기를 갖는 올리고머를 포함하는 혼합 용액을 조제한다.

- [0059] 2 가 페놀 (I) 의 올리고머를 생성하는 데에 있어서, 본 발명의 방법에 사용되는 2 가 페놀 (I) 의 전체량을 한 번에 올리고머로 해도 되고, 또는, 그 일부를, 후 첨가 모노머로서 후단의 계면 중축합 반응에 반응 원료로서 첨가해도 된다. 후 첨가 모노머란, 후단의 중축합 반응을 신속하게 진행시키기 위해서 첨가하는 것으로서, 필요 없는 경우에는 굳이 첨가할 필요는 없다.
- [0060] 이 올리고머 생성 반응의 방식은 특별히 한정은 되지 않지만, 통상적으로, 산 결합체의 존재하, 용매 중에서 실시하는 방식이 바람직하다. 또한, 올리고머의 중합도는 2 ~ 50 이 바람직하고, 5 ~ 20 이 보다 바람직하고, 10 ~ 15 가 더욱 바람직하다.
- [0061] 탄산에스테르 형성성 화합물의 사용 비율은, 반응의 화학량론비 (당량) 를 고려하여 적절히 조정하면 된다. 또한, 포스겐 등의 가스상의 탄산에스테르 형성성 화합물을 사용하는 경우, 이것을 반응계에 붙여넣는 방법을 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0062] 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. 산 결합체의 사용 비율도, 상기와 동일하게, 반응의 화학량론비 (당량) 를 고려하여 적절히 결정하면 된다. 구체적으로는, 올리고머의 형성에 사용하는 2 가 페놀 (I) 의 몰수 (통상적으로 1 몰은 2 당량에 상당) 에 대하여 2 당량 혹은 이것보다 약간 과잉량의 산 결합제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 용매로는, 공지된 폴리카보네이트의 제조에 사용되는 것 등 각종 반응에 불활성인 용매를 1 종 단독으로 혹은 혼합 용매로 하여 사용하면 된다. 대표적인 예로는, 예를 들어, 자일렌 등의 탄화수소 용매, 염화메틸렌, 클로로벤젠을 비롯한 할로겐화탄화수소 용매 등을 들 수 있다. 특히 염화메틸렌 등의 할로겐화탄화수소 용매가 바람직하게 사용된다. 얻어지는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 의 투명성 향상을 위해서는, 고형분 농도를 낮추는 것이 유효하다. 2 가 페놀 (I) 의 농도는, 400 g/l 이하, 바람직하게는 300 g/l 이하, 더욱 바람직하게는 250 g/l 이하이다. 물에 불용성인 유기 용매의 물비는 2 가 페놀 (I) 에 대하여 10 몰 당량 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 14 몰 당량 이상이다. 유기 용매의 물비를 이러한 범위 내로 함으로써, 고도의 투명성을 발휘하기 어려운 고실록산 중합도의 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) ($p + q > 30$) 로 이루어지는 공중합체여도, 안정적으로 전체 광선 투과율이 높은 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 을 부여할 수 있다.
- [0064] 올리고머 생성의 반응 압력은 특별히 제한은 없고, 상압, 가압, 감압의 어느 것이어도 되지만, 통상적으로 상압 하에서 반응을 실시하는 것이 유리하다. 반응 온도는 $-20 \sim 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위로부터 선택되고, 대부분의 경우, 중합에 수반하여 발열하기 때문에, 수냉 또는 빙랭하는 것이 바람직하다. 반응 시간은 다른 조건에 좌우되어 일률적으로 규정할 수 없지만, 통상적으로, 0.2 ~ 10 시간 동안 실시된다. 올리고머 생성 반응의 pH 범위는, 공지된 계면 반응 조건과 동일하고, pH 는 항상 10 이상으로 조제된다.
- [0065] (하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 와 올리고머의 계면 중축합)
- [0066] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 은, 말단 클로로포메이트기를 갖는 2 가 페놀 (I) 의 올리고머를 포함하는 혼합 용액을 얻은 후, 그 혼합 용액을 교반하면서 식 (3) 으로 나타내는 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 를 2 가 페놀 (I) 의 주입량에 대하여 0.01 몰 당량/min 이하의 속도로 첨가하고, 그 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 와 그 올리고머를 계면 중축합시키는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [0067] 본 발명을 어떠한 이론에 의해 한정하는 것은 아니지만, 종래의 방법에서는, BPA (비스페놀 A) 와 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 모노머의 혼합물에 대하여 포스겐을 반응시키기 위해서, BPA 와 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 모노머의 반응성차로부터 일방의 모노머만으로 이루어지는 연쇄 길이가 긴 블록 공중합체가 형성되기 쉽다. 나아가, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 모노머가 단사슬의 BPA 올리고머를 개재하여 결합한 구조가 형성되기 쉽다. 한편, 본 발명에서는, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 모노머의 농도를 저감시킬 수 있기 때문에, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 모노머가 단사슬의 BPA 올리고머를 개재하여 결합한 구조가 잘 형성되지 않는 것으로 생각된다. 이로써, 폴리디오르가노실록산 도메인 사이즈의 분산이 작은 응집 구조를 형성하는 투명성이 높은 공중합체가 얻어지는 것으로 추측된다.
- [0068] 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 첨가 속도가 0.01 몰 당량/min 보다 빠른 경우, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지의 성형품에 있어서, 내부에 분산된 폴리디오르가노실록산 도

메인 사이즈의 규격화 분산이 40 % 를 초과하여, 투명성이 악화되기 때문에 바람직하지 않다. 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 첨가 속도가 0.0001 몰 당량/min 보다 느린 경우, 얻어지는 공중합 수지의 폴리디오르가노실록산 성분 함유량이 적어지고, 분자량이 불규칙한 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

따라서, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 첨가 속도의 하한은 실질적으로는 0.0001 몰 당량/min 이다. 또한, 균일 분산성을 높이기 위해서, 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 는 용액 상태에서 투입하는 것이 바람직하다. 그 용액의 농도는, 반응을 저해하지 않는 범위 내에서 희박한 것이 바람직하다.

[0069]

계면 증축합 반응을 실시하는 데에 있어서, 산 결합제를 반응의 화학량론비 (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, 후 첨가 모노머로서 이 반응 단계에 첨가하는 경우에는, 후 첨가분의 2 가 페놀 (I) 과 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 합계 몰수 (통상적으로 1 몰은 2 당량에 상당) 에 대하여 2 당량 혹은 이것보다 과잉량의 알칼리를 사용하는 것이 바람직하다.

[0070]

2 가 페놀 (I) 의 올리고머와 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 의 계면 증축합 반응에 의한 증축합은, 상기 혼합액을 격렬하게 교반함으로써 실시된다. 이러한 증축 반응에 있어서는, 말단 정지제 혹은 분자량 조절제가 통상적으로 사용된다. 말단 정지제로는 1 가의 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 통상적인 페놀, p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 트리브로모페놀 등 외에, 장사슬 알킬페놀, 지방족 카르복실산클로라이드, 지방족 카르복실산, 하이드록시벤조산알킬에스테르, 하이드록시페닐알킬산에스테르, 알킬에테르페놀 등이 예시된다. 그 사용량은 사용하는 모든 2 가 페놀계 화합물 100 몰에 대하여, 100 ~ 0.5 몰, 바람직하게는 50 ~ 2 몰의 범위이고, 2 종 이상의 화합물을 병용하는 것도 당연히 가능하다. 증축합 반응을 촉진시키기 위해서, 트리에틸아민과 같은 제 3 급 아민 또는 제 4 급 암모늄염 등의 촉매를 첨가해도 된다. 이러한 증축 반응의 반응 시간은, 투명성을 향상시키기 위해서는 비교적 길게 할 필요가 있다. 바람직하게는 30 분 이상, 더욱 바람직하게는 50 분 이상이다. 원하는 바에 따라 아황산나트륨, 하이드로설파이드 등의 산화 방지제를 소량 첨가해도 된다.

[0071]

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)헥센-2, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헥탄, 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}- α , α -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 산클로라이드 등을 들 수 있다. 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.

[0072]

분기 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 중의 다관능성 화합물의 비율은, 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 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.

[0073]

반응 압력은, 감압, 상압, 가압의 어느 것이어도 가능하지만, 통상적으로는, 상압 혹은 반응계의 자압 정도에서 바람직하게 실시할 수 있다. 반응 온도는 -20 ~ 50 °C 의 범위에서 선택되고, 대부분의 경우, 증합에 수반하여 발열하기 때문에, 수냉 또는 빙랭하는 것이 바람직하다. 반응 시간은 반응 온도 등의 다른 조건에 따라 상이하기 때문에 일률적으로 규정은 할 수 없지만, 통상적으로, 0.5 ~ 10 시간 동안 실시된다.

[0074]

경우에 따라, 얻어진 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 에, 적절히 물리적 처리 (혼합, 분획 등) 및/또는 화학적 처리 (폴리머 반응, 가교 처리, 부분 분해 처리 등) 를 실시하여 원하는 환원 점도 [η_{sp}/c] 의 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지로서 취득할 수도 있다.

[0075]

얻어진 반응 생성물 (미정제 생성물) 은 공지된 분리 정제법 등의 각종 후 처리를 실시하여, 원하는 순도 (정제

도) 의 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지로서 회수할 수 있다.

[0076] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $1.0 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 이고, 보다 바람직하게는 $1.1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 이고, 더욱 바람직하게는 $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 이다. 점도 평균 분자량이 1×10^4 미만인 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지에서는, 양호한 기계적 특성이 얻어지지 않는다. 한편, 점도 평균 분자량이 5×10^4 를 초과하는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 으로부터 얻어지는 수지 조성물은, 사출 성형시의 유동성이 열등한 점에서 범용성이 열등하다.

[0077] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 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 바람직한 범위의 하한 미만에서는, 내충격성이나 난연성이 충분히 발휘되지 않고, 이러한 바람직한 범위의 상한을 초과하면 투명성이 안정적으로 발휘되지 않는 경우가 있다. 또한, 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 도메인 사이즈가 바람직한 범위여도, 그 규격화 분산이 40 % 를 초과하면 투명성이 발휘되지 않는 경우가 있다. 이러한 폴리디오르가노실록산 도메인 사이즈의 규격화 분산은 바람직하게는 40 % 이하, 더욱 바람직하게는 30 % 이하이다. 이로써, 투명성과 내충격성, 그리고 난연성의 양립이 우수한 수지 조성물이 제공된다.

[0078] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 성형품의 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 도메인 사이즈, 규격화 분산은, 소각 엑스선 산란법 (Small Angle X-ray Scattering : SAXS) 에 의해 평가하였다.

[0079] 소각 엑스선 산란법이란, 산란각 (2θ) < 10° 이내의 소각 영역에서 발생하는 산만한 산란·회절을 측정하는 방법이다. 이 소각 엑스선 산란법에서는, 물질 중에 1 ~ 100 nm 정도의 크기의 전자 밀도가 상이한 영역이 있으면, 그 전자 밀도차에 의해 엑스선의 산만 산란이 계속된다. 이 산란각과 산란 강도에 기초하여 측정 대상물의 입자 직경을 구한다.

[0080] 폴리카보네이트 폴리머의 매트릭스 중에 폴리디오르가노실록산 도메인이 분산된 응집 구조가 되는 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지의 경우, 폴리카보네이트 매트릭스와 폴리디오르가노실록산 도메인의 전자 밀도차에 의해, 엑스선의 산만 산란이 발생한다. 산란각 (2θ) 이 10° 미만인 범위의 각 산란각 (2θ) 에 있어서의 산란 강도 I 를 측정하여, 소각 엑스선 산란 프로파일을 측정하고, 폴리디오르가노실록산 도메인이 구상 도메인이고, 입경 분포의 편차가 존재한다고 가정하여, 가령의 입경과 가령의 입경 분포 모델로부터, 시판되는 해석 소프트웨어를 이용하여 시뮬레이션을 실시하고, 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 사이즈와 입경 분포 (규격화 분산) 를 구한다.

[0081] 소각 엑스선 산란법에 의하면, 투과형 전자 현미경에 의한 관찰에서는 정확하게 측정할 수 없는, 폴리카보네이트 폴리머의 매트릭스 중에 분산된 폴리디오르가노실록산 도메인의 평균 사이즈와 입경 분포를, 양호한 정밀도로, 간편하게, 양호한 재현성으로 측정할 수 있다. 평균 도메인 사이즈란 개개의 도메인 사이즈의 수평균을 의미한다. 규격화 분산이란, 입경 분포의 확산을 평균 사이즈로 규격화한 파라미터를 의미한다. 구체적으로는, 폴리디오르가노실록산 도메인 사이즈의 분산을 평균 도메인 사이즈로 규격화한 값으로서, 하기 식 (1) 로 나타낸다.

$$\text{규격화분산 (\%)} = \frac{\sigma}{D_{av}} \quad (1)$$

[0082] 상기 식 (1) 에 있어서, σ 는 폴리디오르가노실록산 도메인 사이즈의 표준 편차, D_{av} 는 평균 도메인 사이즈이다.

[0084] 본 발명에 관련하여 사용하는 용어 「평균 도메인 사이즈」, 「규격화 분산」 은, 이러한 소각 엑스선 산란법에 의해, 실시예에 기재된 방법으로 제작한 3 단형 플레이트의 두께 1.0 mm 부를 측정함으로써 얻어지는 측정치를 나타낸다. 또한, 입자간 상호 작용 (입자간 간섭) 을 고려하지 않은 고립 입자 모델로 해석을 실시하였다.

[0085] 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 으로 이루어지는 2 mm 두께 성형품의 전체 광선 투과율은 88 % 이상인 것이 바람직하다. 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 으로 이루어지는 2 mm 두께 성형품의 헤이즈는 0.3 ~ 20 % 가 바람직하다. 이러한 헤이즈는, 보다 바람직하

계는 0.5 ~ 10 %, 더욱 바람직하게는 0.6 ~ 5 %, 특히 바람직하게는 0.7 ~ 2 % 이다.

- [0086] 본 발명에 관련하여 사용하는 용어 「전체 광선 투과율」 은, 투명성의 레벨을 표시하는 것으로서, ASTM-D1003-61 의 방법 E308 에 의한, 입사광에 대한 투과광의 비를 의미한다. 본 발명에 관련하여 사용하는 용어 「헤이즈」 는, 투명성의 레벨을 표시하는 것으로서, 시험편을 통과할 때에 전방 산란에 의해 입사 광속으로부터 벗어나는 투과광의 비율 (%) 을 의미한다 (ASTM-D1003-61). 즉, 전체 광선 투과율이 높고, 헤이즈가 낮을수록 투명성이 우수하다.
- [0087] 또한, 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 통상적으로, 폴리카보네이트 수지에 배합되는 각종 난연제, 강화 충전제, 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0088] (A-2 성분 : 방향족 폴리카보네이트 수지)
- [0089] 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 은, 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 반응시켜 얻어지는 것이다. 반응 방법의 일례로서 계면 중합법, 용융 에스테르 교환법, 카보네이트 프레폴리머의 고상 에스테르 교환법, 및 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법 등을 들 수 있다.
- [0090] 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)시클로hex산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 4,4'-(p-페닐렌다이소프로필렌)디페놀, 4,4'-(m-페닐렌다이소프로필렌)디페놀, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-4-이소프로필시클로hex산, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)케톤, 비스(4-하이드록시페닐)에스테르, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰사이드, 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)알칸이고, 그 중에서도 내충격성의 점에서 비스페놀 A 가 특히 바람직하여, 범용되고 있다.
- [0091] 본 발명에서는, 범용의 폴리카보네이트인 비스페놀 A 계의 폴리카보네이트 이외에도, 다른 2 가 페놀류를 이용하여 제조한 특수한 폴리카보네이트를 A-2 성분으로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0092] 예를 들어, 2 가 페놀 성분의 일부 또는 전부로서, 4,4'-(m-페닐렌다이소프로필렌)디페놀 (이하 "BPM" 이라고 약칭하는 경우가 있다), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로hex산 (이하 "Bis-TMC" 라고 약칭하는 경우가 있다), 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌 및 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 (이하 "BCF" 라고 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.
- [0093] 특히, 고강성 그리고 보다 양호한 내가수 분해성이 요구되는 경우에는, 수지 조성물을 구성하는 A-2 성분이 다음의 (1) ~ (3) 의 공중합 폴리카보네이트인 것이 특히 바람직하다.
- [0094] (1) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPM 이 20 ~ 80 몰% (보다 바람직하게는 40 ~ 75 몰%, 더욱 바람직하게는 45 ~ 65 몰%) 이고, 또한 BCF 가 20 ~ 80 몰% (보다 바람직하게는 25 ~ 60 몰%, 더욱 바람직하게는 35 ~ 55 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.
- [0095] (2) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPA 가 10 ~ 95 몰% (보다 바람직하게는 50 ~ 90 몰%, 더욱 바람직하게는 60 ~ 85 몰%) 이고, 또한 BCF 가 5 ~ 90 몰% (보다 바람직하게는 10 ~ 50 몰%, 더욱 바람직하게는 15 ~ 40 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.
- [0096] (3) 그 폴리카보네이트를 구성하는 2 가 페놀 성분 100 몰% 중, BPM 이 20 ~ 80 몰% (보다 바람직하게는 40 ~ 75 몰%, 더욱 바람직하게는 45 ~ 65 몰%) 이고, 또한 Bis-TMC 가 20 ~ 80 몰% (보다 바람직하게는 25 ~ 60 몰%, 더욱 바람직하게는 35 ~ 55 몰%) 인 공중합 폴리카보네이트.
- [0097] 이들 특수한 폴리카보네이트는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 적절히 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 이들을 범용되고 있는 비스페놀 A 형의 폴리카보네이트와 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [0098] 이들 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.
- [0099] 또한, 상기 서술한 각종 폴리카보네이트 중에서도, 공중합 조성 등을 조정하여, 흡수율 및 Tg (유리 전이 온도)를 하기의 범위 내로 한 것은, 폴리머 자체의 내가수 분해성이 양호하고, 또한 성형 후의 저휘성에 있어서도 현격히 우수하기 때문에, 형태 안정성이 요구되는 분야에서는 특히 바람직하다. (i) 흡수율이 0.05 ~ 0.15 %, 바람직하게는 0.06 ~ 0.13 % 이고, 또한 Tg 가 120 ~ 180 °C 인 폴리카보네이트, 혹은 (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.
- [0100] 여기서, 폴리카보네이트의 흡수율은, 직경 45 mm, 두께 3.0 mm 의 원판상 시험편을 이용하여, ISO62-1980 에 준거하여 23 °C 의 수중에 24 시간 침지시킨 후의 수분율을 측정된 값이다. 또한, Tg (유리 전이 온도) 는, JIS K7121 에 준거한 시차 주사 열량계 (DSC) 측정에 의해 구해지는 값이다.
- [0101] 카보네이트 전구체로는 카르보닐할라이드, 탄산디에스테르 또는 할로포메이트 등이 사용되고, 구체적으로는 포스젠, 디페닐카보네이트 또는 2 가 페놀의 디할로포메이트 등을 들 수 있다.
- [0102] 2 가 페놀과 카보네이트 전구체의 계면 중합에 의해 방향족 폴리카보네이트 수지를 제조하는 데에 있어서는, 필요에 따라 촉매, 말단 정지제, 2 가 페놀이 산화하는 것을 방지하기 위한 산화 방지제 등을 사용해도 된다.
- [0103] 또한 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 은, 3 관능 이상의 다관능성 방향족 화합물을 공중합한 분기 폴리카보네이트 수지, 방향족 또는 지방족 (지환식을 포함한다) 의 2 관능성 카르복실산을 공중합한 폴리에스테르카보네이트 수지, 2 관능성 알코올 (지환식을 포함한다) 을 공중합한 공중합 폴리카보네이트 수지, 그리고 이러한 2 관능성 카르복실산 및 2 관능성 알코올을 모두 공중합한 폴리에스테르카보네이트 수지를 포함한다. 또한, 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지의 2 중 이상을 혼합한 혼합물이어도 된다.
- [0104] 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)헵텐-2, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헵탄, 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}- α , α -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 산클로라이드 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.
- [0105] 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 ~ 2 몰%, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 1.2 몰%, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 1.0 몰% 이다.
- [0106] 또한, 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 ~ 2 몰%, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 1.2 몰%, 특히 바람직하게는 0.01 ~ 1.0 몰% 인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 분기 구조의 비율에 대해서는 ¹H-NMR 측정에 의해 산출하는 것이 가능하다.
- [0107] 지방족의 2 관능성의 카르복실산은, α , ω -디카르복실산이 바람직하다. 지방족의 2 관능성의 카르복실산으로는 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 바람직하고, 예를 들어 시클로헥산디메탄올, 시클로헥산디올, 및 트리시클로데칸디메탄올 등이 예시된다.
- [0108] 폴리카보네이트 수지의 제조 방법인 계면 중합법, 용융 에스테르 교환법, 카보네이트 프레폴리머 고상 에스테르 교환법, 및 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법 등의 반응 형식은, 각종 문헌 및 특허 공보 등에서 잘 알려져 있는 방법이다.
- [0109] 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는

$1.0 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 이고, 보다 바람직하게는 $1.1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 이고, 더욱 바람직하게는 $1.2 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 이다.

[0110] 점도 평균 분자량이 1×10^4 미만인 방향족 폴리카보네이트 수치에서는, 양호한 기계적 특성이 얻어지지 않는다. 한편, 점도 평균 분자량이 5×10^4 를 초과하는 방향족 폴리카보네이트 수치로부터 얻어지는 수치 조성물은, 사출 성형시의 유동성이 열등한 점에서 범용성이 열등하다.

[0111] 또한, 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2 성분) 은, 그 점도 평균 분자량이 상기 범위 외인 것을 혼합하여 얻어진 것이어도 된다. 특히, 상기 범위 (5×10^4) 를 초과하는 점도 평균 분자량을 갖는 방향족 폴리카보네이트 수치는, 수지의 엔트로피 탄성이 향상된다. 그 결과, 구조 부재로 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.

[0112] 보다 바람직한 양태로는, A-2 성분이 점도 평균 분자량 $7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ 의 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2-1-1 성분), 및 점도 평균 분자량 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 의 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2-1-2 성분) 으로 이루어지고, 그 점도 평균 분자량이 $1.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$ 인 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2-1 성분) (이하, "고분자량 성분 함유 방향족 폴리카보네이트 수치" 라고 칭하는 경우가 있다) 도 사용할 수 있다.

[0113] 이러한 고분자량 성분 함유 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2-1 성분) 에 있어서, A-2-1-1 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. 또한 A-2-1-2 성분의 분자량은 $1.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ 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.

[0114] 고분자량 성분 함유 방향족 폴리카보네이트 수치 (A-2-1 성분) 은 상기 A-2-1-1 성분과 A-2-1-2 성분을 다양한 비율로 혼합하여, 소정의 분자량 범위를 만족하도록 조정하여 얻을 수 있다. 바람직하게는, A-2-1 성분 100 중량% 중, A-2-1-1 성분이 2 ~ 40 중량% 인 경우이고, 보다 바람직하게는 A-2-1-1 성분이 3 ~ 30 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 A-2-1-1 성분이 4 ~ 20 중량% 이고, 특히 바람직하게는 A-2-1-1 성분이 5 ~ 20 중량% 이다.

[0115] 또한, A-2-1 성분의 조제 방법으로는, (1) A-2-1-1 성분과 A-2-1-2 성분을, 각각 독립적으로 중합하고 이것들을 혼합하는 방법, (2) 일본 공개특허공보 평5-306336호에 나타내는 방법으로 대표되는, GPC 법에 의한 분자량 분포 차트에 있어서 복수의 폴리머 피크를 나타내는 방향족 폴리카보네이트 수지를 동일계 내에 있어서 제조하는 방법을 이용하고, 이러한 방향족 폴리카보네이트 수지를 본 발명의 A-2-1 성분의 조건을 만족하도록 제조하는 방법, 및 (3) 이러한 제조 방법 ((2) 의 제조법) 에 의해 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수치와 별도로 제조된 A-2-1-1 성분 및/또는 A-2-1-2 성분을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0116] 본 발명에서 말하는 점도 평균 분자량은, 먼저, 다음 식으로 산출되는 비점도 (n_{sp}) 를 20 °C 에서 염화메틸렌 100 ml 에 폴리카보네이트 수치 0.7 g 을 용해시킨 용액으로부터 오스트발트 점도계를 이용하여 구하고,

[0117]
$$\text{비점도 } (n_{sp}) = (t - t_0)/t_0$$

[0118] [t_0 은 염화메틸렌의 낙하 초수, t 는 시료 용액의 낙하 초수]

[0119] 구해진 비점도 (n_{sp}) 로부터 다음의 수식에 의해 점도 평균 분자량 M_v 를 산출한다.

[0120]
$$n_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \text{ (단 } [\eta] \text{ 은 극한 점도)}$$

[0121]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

[0122]
$$c = 0.7$$

- [0123] 또한, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분), 및 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 으로 이루어지는 수지 성분의 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 용해되는 성분의 고체를 얻는다. 이러한 고체 0.7 g 을 염화메틸렌 100 ml 에 용해시킨 용액으로부터, 상기와 동일하게 하여 20 ℃ 에 있어서의 비점도를 구하고, 그 비점도로부터 상기와 동일하게 하여 점도 평균 분자량 M_v 를 산출한다.
- [0124] (B 성분 : 편평 단면 유리 섬유)
- [0125] 본 발명의 수지 조성물은, 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 을 함유한다. 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 섬유 단면의 장경의 평균값은 10 ~ 50 μm , 바람직하게는 15 ~ 40 μm , 보다 바람직하게는 20 ~ 35 μm 이다. 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값은 1.5 ~ 8, 바람직하게는 2 ~ 6, 보다 바람직하게는 2.5 ~ 5 이다. 장경과 단경의 비의 평균값이 이 범위인 편평 단면 유리 섬유를 사용한 경우, 1.5 미만의 비원형 단면 섬유를 사용한 경우에 비하여, 이방성, 웰드 강도가 크게 개량되고, 또한, 난연성을 크게 향상시킬 수 있다. 이 난연성의 향상은 성형품 표면에 있어서, 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 장변면이 성형품 표면과 평행하게 배향함으로써, 연소시의 수지 탄화 피막에 의한 산소 차단 효과에 더하여 편평 단면 유리 섬유에 의한 산소 차단 효과가 원형 단면 섬유에 비하여, 보다 유효하게 작용하기 때문인 것으로 생각된다.
- [0126] 또한 편평 단면 형상에는 편평 외에, 타원상, 눈썹상, 및 세잎상, 혹은 이것과 유사한 형상의 비원형 단면 형상이 포함된다. 그 중에서도 기계적 강도, 저이방성의 개량의 점에서 편평 형상이 바람직하다.
- [0127] 또한, 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 평균 섬유 길이와 평균 섬유 직경의 비 (어스펙트비) 는 바람직하게는 2 ~ 120, 보다 바람직하게는 2.5 ~ 70, 더욱 바람직하게는 3 ~ 50 이고, 섬유 길이와 평균 섬유 직경의 비가 2 미만이면 기계적 강도의 향상 효과가 작고, 섬유 길이와 평균 섬유 직경의 비가 120 을 초과하면 이방성이 커지는 것 외에, 성형품 외관도 악화되게 된다.
- [0128] 이러한 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 평균 섬유 직경이란, 편평 단면 형상을 동일 면적의 진원형으로 환산했을 때의 수평균 섬유 직경을 말한다. 또한 평균 섬유 길이란, 본 발명에서 사용하는 수지 조성물 중에 있어서의 수평균 섬유 길이를 말한다. 또한, 이러한 수평균 섬유 길이는, 성형품의 고온 회화, 용제에 의한 용해, 그리고 약품에 의한 분해 등의 처리로 채취되는 충전재의 잔류물을 광학 현미경 관찰한 화상으로부터 화상 해석 장치에 의해 산출되는 값이다. 또한, 이러한 값의 산출에 있어서는 섬유 직경을 기준으로 그 이하의 길이의 것은 카운트하지 않는 방법에 의한 값이다.
- [0129] 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 유리 조성은, A 유리, C 유리, 및 E 유리 등으로 대표되는 각종 유리 조성이 적용되고, 특별히 한정되지 않는다. 이러한 유리 충전재는, 필요에 따라 TiO_2 , SO_3 , 및 P_2O_5 등의 성분을 함유하는 것이어도 된다. 이들 중에서도 E 유리 (무알칼리 유리) 가 보다 바람직하다.
- [0130] 이러한 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 은, 주지의 표면 처리제, 예를 들어 실란 커플링제, 티타네이트 커플링제, 또는 알루미늄에이트 커플링제 등으로 표면 처리가 실시된 것이 기계적 강도의 향상의 점에서 바람직하다. 또한, 올레핀 수지, 스티렌 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 및 우레탄 수지 등으로 집속 처리된 것이 바람직하고, 에폭시 수지가 웰드 강도의 점에서 특히 바람직하다.
- [0131] 수속 처리에 제공되는 에폭시 수지로는, 각종의 것이 있다. 예를 들어, 비스페놀·에피클로르하이드린형 에폭시 수지, 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 테트라에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜아민, 에폭시알킬에스테르 혹은 에폭시화 불포화 화합물 등의 에폭시 수지를 들 수 있다. 수속제가 에폭시 수지 이외인 경우, 웰드 강도가 에폭시 수지를 사용한 경우에 비하여 열등한 경우가 있다. 편평 단면 유리 섬유의 집속제 부착량은, 편평 단면 유리 섬유 100 중량% 중 바람직하게는 0.1 ~ 3 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 1 중량% 이다. 수속제 부착량이 0.1 중량% 미만에서는, 수속제가 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 상에 균일하게 존재하기 어려워, 그 기능이 충분히 발휘되지 않고, 3 중량% 를 초과해도 그 이상의 효과를 기대할 수 없다.
- [0132] 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 10 ~ 300 중량부이고, 바람직하게는 20 ~ 200 중량부, 보다 바람직하게는 30 ~ 150 중량부이다. B 성분의 함유량이 10 중량부 미만에서는 강성이나 강도가 충분히 발휘되지 않고, 300 중량부를 초과하면 난연성이나 웰드 강도가 손실되거나, 혼련 압출시

에 스트랜드 절단이나 서징 등이 발생하여 생산성이 저하한다는 문제가 발생한다.

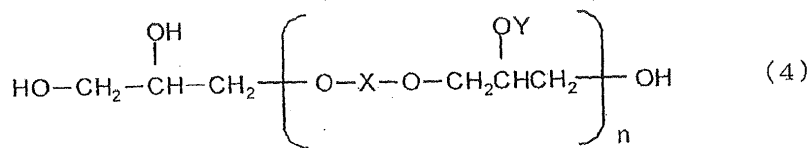
[0133] (C 성분 : 밀착성 개량제)

[0134] 본 발명의 수지 조성물은, 밀착성 개량제 (C 성분) 을 함유한다. 밀착성 개량제 (C 성분) 은, 수지 성분 (A 성분) 과 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 밀착성을 향상시키는 화합물이다.

[0135] 본 발명의 수지 조성물은, 본 발명의 효과인 웰드 강도 개선 효과를 현저하게 발현시키기 위해서, 밀착성 개량제 (C 성분) 을 함유시킬 필요가 있다. 밀착성 개량제 (C 성분) 을 배합시킴으로써, 수지 성분 (A 성분) 과 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 의 밀착성을 강고하게 하게 하는 것이 가능해지고, 이로써 웰드 강도 개선 효과가 현저하게 발현한다. 밀착성 개량제 (C 성분) 는, 1 분자 중에 에폭시기 및 카르복실산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기를 갖는 유기 화합물이 바람직하다.

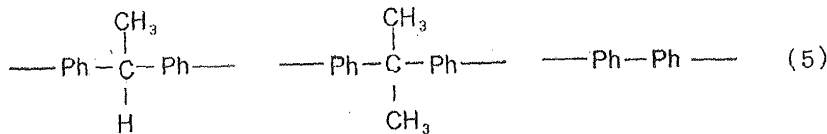
[0136] 에폭시기 함유 화합물로는, 에폭시기를 함유하는 유기 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 페녹시 수지 및 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0137] 페녹시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (4) 로 나타내는 페녹시 수지 등을 들 수 있다.



[0138]

[0139] (식 중, X 는 하기 식 (5) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기, Y 는 수소 원자 또는 수산기와 반응하는 화합물의 잔기, n 은 0 이상의 정수이다.)

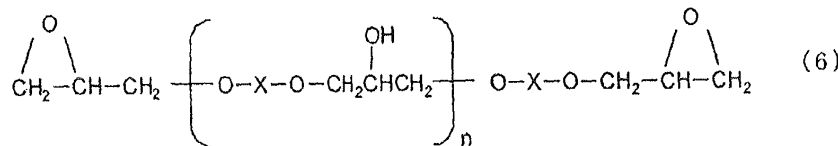


[0140]

[0141] (식 중, Ph 는 페닐기를 나타낸다.)

[0142] 상기 식 (4) 에 있어서, 수산기와 반응하는 화합물로는, 에스테르, 카보네이트, 에폭시기 등을 갖는 화합물, 카르복실산 무수물, 산 할라이드, 이소시아네이트기 등을 갖는 화합물 등을 들 수 있고, 에스테르로는, 특히 분자 내 에스테르가 바람직하고, 예를 들어 카프로락톤 등을 들 수 있다. 상기 식 (4) 로 나타내는 페녹시 수지에 있어서, Y 가 수소 원자인 화합물은, 2 개의 페놀류와 에피클로르하이드린으로부터 용이하게 제조할 수 있다. 또한, Y 가 수산기와 반응하는 화합물의 잔기인 화합물은, 2 개의 페놀류와 에피클로르하이드린으로부터 제조한 페녹시 수지와 상기 수산기와 반응하는 화합물을 가열하에서 혼합함으로써, 용이하게 제조할 수 있다.

[0143] 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (6) 으로 나타내는 에폭시 수지 등을 들 수 있다.



[0144]

[0145] (식 중, X 및 n 은 식 (4) 와 동일하다.)

[0146] 상기 식 (6) 으로 나타내는 에폭시 수지는, 2 개의 페놀류와 에피클로르하이드린으로부터 용이하게 제조할 수 있다. 2 가 페놀류로는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [비스페놀 A] 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄 또는 4,4'-디하이드록시비페닐 등이 사용된다.

[0147] 또한, 에폭시기를 함유하는 유기 화합물로서 글리시딜기 함유 비닐계 단위의 중합체를 들 수 있다. 글리시딜기 함유 비닐계 단위의 구체예로서, 글리시딜메타크릴레이트, 이타콘산글리시딜, 이타콘산디글리시딜, 알릴글리시딜에테르, 스티렌-4-글리시딜에테르 또는 4-글리시딜스티렌 등을 들 수 있고, 내충격성이나 웰드 강도·신

장도 개선 효과가 크다는 관점에서, 글리시딜메타크릴레이트가 가장 바람직하게 사용된다.

- [0148] 페녹시 수지 및 에폭시 수지로서 시판품을 사용할 수도 있다. 페녹시 수지 (비스페놀 A 형) 의 시판품으로는, PKHB (InChem 사 제조, Mw = 13,700), PKHH (InChem 사 제조, Mw = 29,000), PKFE (InChem 사 제조, Mw = 36,800), YP-50 (토토 화성사 제조, Mw = 43,500) 등을 들 수 있다. 또한, 에폭시 수지 (비스페놀 A 형) 의 시판품으로는, EPICLON HM-101 (다이넛폰 잉크 화학 공업사 제조, Mw = 48,000), jER1256 (미츠비시 화학 주식회사 제조, Mw = 50,000) 등을 들 수 있다.
- [0149] 페녹시 수지 및 에폭시 수지의 중량 평균 분자량으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 5,000 ~ 100,000, 바람직하게는 8,000 ~ 80,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 50,000 이다. 중량 평균 분자량이 5,000 ~ 100,000 의 범위이면, 특히 기계적 물성이 양호하다.
- [0150] 페녹시 수지 및 에폭시 수지의 에폭시 당량으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 100 ~ 12,000, 바람직하게는 150 ~ 10,000, 더욱 바람직하게는 200 ~ 8,000 이다. 에폭시 당량이 100 ~ 12,000 의 범위이면, 특히 기계적 물성이 양호하다.
- [0151] 카르복실산기 함유 화합물로는, 카르복실산기를 함유하는 유기 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 난연제에 대한 내성, 내열성, A 성분과의 상용성의 관점에서, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및 폴리알릴레이트 수지와 같은 방향족 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 내충격성이나 유동성이 우수한 점에서, 폴리부틸렌테레프탈레이트가 가장 바람직하게 사용된다.
- [0152] 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지로는, 폴리에스테르를 형성하는 디카르복실산 성분과 디올 성분 중, 디카르복실산 성분 100 몰% 의 70 몰% 이상이 방향족 디카르복실산인 방향족 폴리에스테르 수지가 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 몰% 이상, 가장 바람직하게는 99 몰% 이상이 방향족 디카르복실산인 방향족 폴리에스테르 수지이다. 이 디카르복실산의 예로서, 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 2-클로로테레프탈산, 2,5-디클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 4,4-스틸벤디카르복실산, 4,4-비페닐디카르복실산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 비스벤조산, 비스(p-카르복시페닐)메탄, 안트라센디카르복실산, 4,4-디페닐에테르디카르복실산, 4,4-디페녹시에탄디카르복실산, 5-Na 술폰이소프탈산, 에틸렌-비스-p-벤조산 등을 들 수 있다. 이들 디카르복실산은 단독으로 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 방향족 폴리에스테르 수지에는, 상기의 방향족 디카르복실산 이외에, 30 몰% 미만의 지방족 디카르복실산 성분을 공중합할 수 있다. 그 구체예로서, 아디프산, 세바크산, 아젤라인산, 도데칸2산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등을 들 수 있다. 디올 성분으로는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 트랜스-또는 시스-2,2,4,4-테트라메틸-1,3-시클로부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 데카메틸렌글리콜, 시클로헥산디올, p-자일렌디올, 비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라브로모비스페놀 A-비스(2-하이드록시에틸에테르) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 디올 성분 중의 2 가 페놀은 30 몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0153] 방향족 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 방향족 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법에 대해서는, 통상적인 방법에 따라, 티탄, 게르마늄, 안티몬 등을 함유하는 중축합 촉매의 존재하에서, 가열하면서 디카르복실산 성분과 상기 디올 성분을 중합시키고, 부생하는 물 또는 저급 알코올을 계 외로 배출함으로써 실시된다. 예를 들어, 게르마늄계 중합 촉매로는, 게르마늄의 산화물, 수산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 페놀레이트 등을 예시할 수 있고, 더욱 구체적으로는, 산화게르마늄, 수산화게르마늄, 사염화게르마늄, 테트라메톡시게르마늄 등을 예시할 수 있다. 또한 본 발명에서는, 종래 공지된 중축합의 전단층인 에스테르 교환 반응에 있어서 사용되는, 망간, 아연, 칼슘, 마그네슘 등의 화합물을 함께 사용할 수 있고, 및 에스테르 교환 반응 종료 후에 인산 또는 아인산의 화합물 등에 의해, 이러한 촉매를 실효시켜 중축합하는 것도 가능하다. 또한 방향족 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 방향족 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 제조 방법은, 배치식, 연속 중합식의 어느 방법을 취하는 것도 가능하다.
- [0154] 방향족 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 방향족 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 분자량에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, o-클로로페놀을 용매로 하여 25 °C 에서 측정된 고유 점도가 0.4 ~ 1.5 인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 1.2 이다.
- [0155] 또한 방향족 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 및 방향족 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 말단 카르복실기 양은

바람직하게는 5 ~ 75 eq/ton, 보다 바람직하게는 5 ~ 70 eq/ton, 더욱 바람직하게는 7 ~ 65 eq/ton 이다.

[0156] 방향족 폴리알릴레이트 수지로는, 방향족 디카르복실산 또는 그 유도체와 2 가 페놀 또는 그 유도체로부터 얻어지는 것이다. 폴리알릴레이트의 조제에 사용되는 방향족 디카르복실산으로는, 2 가 페놀과 반응하여 만족스러운 중합체를 부여하는 것이면 어떠한 것이어도 되고, 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용된다.

[0157] 바람직한 방향족 디카르복실산 성분으로서, 테레프탈산, 이소프탈산을 들 수 있다. 또한 이들의 혼합물이어도 된다.

[0158] 2 가 페놀 성분의 구체예로는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰과이드, 4,4'-디하이드록시디페닐케톤, 4,4'-디하이드록시디페닐메탄, 2,2'-비스(4하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산, 4,4'-디하이드록시디페닐, 하이드로퀴논 등을 들 수 있다. 이들 2 가 페놀 성분은 파라 치환체이지만, 다른 이성체를 사용해도 되고, 또한 2 가 페놀 성분 에 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등을 병용해도 된다.

[0159] 상기 중에서도 바람직한 폴리알릴레이트 수지로는, 방향족 디카르복실산 성분이 테레프탈산 및 이소프탈산으로 이루어지고, 2 가 페놀 성분으로서 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 으로 이루어지는 것을 들 수 있다. 테레프탈산과 이소프탈산의 비율은, 테레프탈산/이소프탈산 = 9/1 ~ 1/9 (몰비) 가 바람직하고, 특히 용융 가공성, 성능 밸런스의 점에서 7/3 ~ 3/7 이 바람직하다.

[0160] 다른 대표적인 폴리알릴레이트 수지로는, 방향족 디카르복실산 성분이 테레프탈산으로 이루어지고, 2 가 페놀 성분이 비스페놀 A 및 하이드로퀴논으로 이루어지는 것을 들 수 있다. 이러한 비스페놀 A 와 하이드로퀴논의 비율은, 비스페놀 A/하이드로퀴논 = 50/50 ~ 70/30 (몰비) 이 바람직하고, 55/45 ~ 70/30 이 보다 바람직하고, 60/40 ~ 70/30 이 더욱 바람직하다.

[0161] 폴리알릴레이트 수지의 점도 평균 분자량은, 약 7,000 ~ 100,000 의 범위가 물성 및 압출 가공성으로부터 바람직하다. 또한 폴리알릴레이트 수지는 계면 중축합법 및 에스테르 교환 반응법의 어느 중합 방법도 선택할 수 있다.

[0162] 밀착성 개량제 (C 성분) 은, 폐녹시 수지, 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및 폴리알릴레이트 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지인 것이 바람직하다.

[0163] 밀착성 개량제 (C 성분) 의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 5 ~ 25 중량부이고, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 중량부이다. C 성분의 함유량이 5 중량부 미만에서는, 우수한 웰드 강도를 갖는 수지 조성물이 얻어지지 않는다. 또한, 25 중량부를 초과하면, 난연성이 손상된다.

[0164] (D 성분 : 인계 난연제)

[0165] 본 발명의 수지 조성물은, 인계 난연제 (D 성분) 을 함유한다. 인계 난연제 (D 성분) 은, 분자 중에 인 원자를 포함하는 것이면 특별히 한정되는 것은 없다.

[0166] 인계 난연제 (D 성분) 은, 인산에스테르, 축합 인산에스테르 및 포스파젠 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 인계 난연제인 것이 바람직하다. 또한 인계 난연제 (D 성분) 으로서 적린을 들 수 있다. 인계 난연제 (D 성분) 과 방향족 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 을 공존시키면, 상승적으로 난연성을 향상시킬 수 있다.

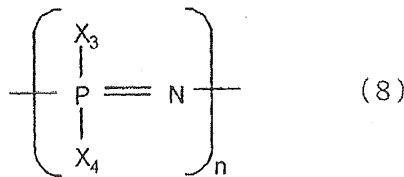
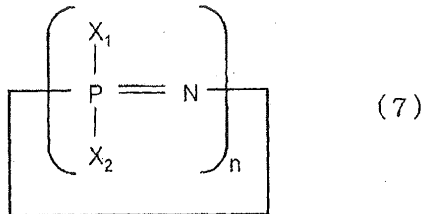
[0167] 인산에스테르는, 인산과 알코올 화합물 또는 페놀 화합물의 에스테르 화합물을 말한다. 본 발명에 있어서는 인산에스테르를 배합함으로써, 수지 조성물에 난연성을 부여할 수 있다.

[0168] 인산에스테르의 구체예로는, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리(2-에틸헥실)포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리페닐포스테이트, 트리카레질포스페이트, 트리자일레닐포스페이트, 트리스(이소프로필페닐)포스페이트, 트리스(페닐페닐)포스페이트, 트리나프틸포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 자일레닐디페닐포스페이트, 디페닐(2-에틸헥실)포스페이트, 디(이소프로필페닐)페닐포스페이트, 모노이소테실포스페이트, 2-아크릴로일옥시에틸 엑시드 포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸 엑시드 포스페이트, 디페닐-2-아크릴로일옥시에틸포스페이트, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트, 멜라민포스페이트, 디멜라민포스

페이트, 펠라민피로포스페이트, 트리페닐포스핀옥사이드, 트리크레질포스핀옥사이드, 메탄포스폰산디페닐, 페닐포스폰산디에틸, 레조르시놀폴리페닐포스페이트, 레조르시놀폴리(디-2,6-자일릴)포스페이트, 비스페놀 A 폴리카레질포스페이트, 하이드로퀴논폴리(2,6-자일릴)포스페이트 그리고 이들의 축합물 등의 축합 인산에스테르를 들 수 있다.

[0169] 축합 인산에스테르로는, 레조르시놀비스(디-2,6-자일릴)포스페이트, 레조르시놀비스(디페닐포스페이트), 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트) 등을 들 수 있다. 레조르시놀비스(디-2,6-자일릴)포스페이트의 시판품으로는, PX-200 (다이하치 화학 공업 (주) 제조) 을 들 수 있다. 레조르시놀비스(디페닐포스페이트) 의 시판품으로는, CR-733S (다이하치 화학 공업 (주) 제조) 를 들 수 있다. 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트) 의 시판품으로는, CR-741 (다이하치 화학 공업 (주) 제조) 을 들 수 있다. 그 중에서도, 내열성이 우수한 점에서, 레조르시놀비스(디-2,6-자일릴)포스페이트가 바람직하게 사용된다.

[0170] 포스파젠 화합물은, 분자 중에 인 원자와 질소 원자를 함유함으로써, 수지 조성물에 난연성을 부여할 수 있다. 포스파젠 화합물은, 할로겐 원자를 포함하지 않고, 분자 중에 포스파젠 구조를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 여기서 말하는 포스파젠 구조란, 식 : $-P(R_2)=N-$ [식 중, R_2 는 유기기] 으로 나타내는 구조를 나타낸다. 포스파젠 화합물은 식 (7), (8) 로 나타낸다.



[0171] (식 중, X_1, X_2, X_3, X_4 는, 수소, 수산기, 아미노기, 또는 할로겐 원자를 포함하지 않는 유기기를 나타낸다. 또한, n 은 3 ~ 10 의 정수를 나타낸다).

[0173] 상기 식 (7), (8) 중, X_1, X_2, X_3, X_4 로 나타내는 할로겐 원자를 포함하지 않는 유기기로는, 예를 들어, 알콕시기, 페닐기, 아미노기, 알릴기 등을 들 수 있다.

[0174] 포스파젠 화합물의 시판품으로는, SPR-100, SA-100, SPB-100, SPB-100L (이상, 오오즈카 화학 (주) 제조), FP-100, FP-110 (이상, 후시미 제약소 제조) 을 들 수 있다.

[0175] 또한, 적린으로는, 미처리의 적린뿐만 아니라, 적린의 표면을 금속 수화물 및 수지를 이용하여 피막하여 안정성을 높인 것도 사용된다. 금속 수화물로는, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화아연, 수산화티탄 등을 들 수 있다. 수지의 종류, 피막량에 대하여 특별히 한정은 없지만, 수지로는, 본 발명에서 사용되는 폴리카보네이트 수지와외의 친화성이 높은 페놀 수지, 에폭시 수지 등이 바람직하다.

[0176] 또한, 피막량은, 적린에 대하여 1 질량% 이상이 바람직하다. 1 질량% 에 이르지 않는 경우에, 피막 효과가 충분하지 않고, 고온의 혼련시 등에 포스핀 가스가 발생하는 경우가 있다. 이러한 피막량은 안정성이라는 의미에서는 많으면 많을수록 바람직하지만, 난연성의 관점에서 20 질량% 를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

[0177] 인계 난연제 (D 성분) 의 함유량은 A 성분 100 중량부에 대하여, 5 ~ 45 중량부이고, 바람직하게는 10 ~ 40 중량부, 보다 바람직하게는 15 ~ 35 중량부이다. D 성분의 함유량이 5 중량부 미만에서는, 우수한 난연성이 얻어지지 않는다. 또한, 45 중량부를 초과하면, 웰드 강도나 내열성이 현저하게 저하한다.

[0178] (E 성분 : 함불소 적하 방지제)

[0179] 본 발명의 수지 조성물은, 함불소 적하 방지제 (E 성분) 을 함유한다. 함불소 적하 방지제 (E 성분) 을 상

기 난연제와 병용함으로써, 보다 양호한 난연성을 얻을 수 있다. 함불소 적하 방지제 (E 성분) 으로는, 피브릴 형성능을 갖는 함불소 폴리머를 들 수 있다. 이러한 폴리머로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌계 공중합체 (예를 들어, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 등), 미국 특허 제4379910호에 나타내는 것과 같은 부분 불소화 폴리머, 불소화디페놀로부터 제조되는 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하 PTFE 라고 칭하는 경우가 있다) 이다.

[0180] 피브릴 형성능을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 (피브릴화 PTFE) 은 매우 높은 분자량을 갖고, 전단력 등의 외적 작용에 의해 PTFE 끼리를 결합하여 섬유상이 되는 경향을 나타내는 것이다. 그 수평균 분자량은, 150 만 ~ 수천만의 범위이다. 이러한 하한은 보다 바람직하게는 300 만이다. 이러한 수평균 분자량은, 일본 공개특허공보 평6-145520호에 개시되어 있는 바와 같이, 380 °C 에서의 폴리테트라플루오로에틸렌의 용융 점도에 기초하여 산출된다. 즉, 피브릴화 PTFE 는, 이러한 공보에 기재된 방법으로 측정되는 380 °C 에 있어서의 용융 점도가 $10^7 \sim 10^{13}$ poise 의 범위이고, 바람직하게는 $10^8 \sim 10^{12}$ poise 의 범위이다.

[0181] 이러한 PTFE 는, 고체 형상 외에, 수성 분산액 형태의 것도 사용 가능하다. 또한 이러한 피브릴 형성능을 갖는 PTFE 는 수지 중에서의 분산성을 향상시키고, 더욱 양호한 난연성 및 기계적 특성을 얻기 위해서 다른 수지와 혼합 형태의 PTFE 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 일본 공개특허공보 평6-145520호에 개시되어 있는 바와 같이, 이러한 피브릴화 PTFE 를 심으로 하고, 저분자량의 폴리테트라플루오로에틸렌을 겹질로 한 구조를 갖는 것도 바람직하게 이용된다.

[0182] 피브릴화 PTFE 의 시판품으로는 예를 들어 미즈이·듀퐁 플루오로 케미칼 (주) 의 테플론 (등록상표) 6J, 다이킨 화학 공업 (주) 의 폴리프레온 MPA FA500, F-201L 등을 들 수 있다. 피브릴화 PTFE 의 수성 분산액의 시판품으로는, 아사히 아이씨아이 플루오로 폴리머즈 (주) 제조의 풀온 AD-1, AD-936, 다이킨 공업 (주) 제조의 풀온 D-1, D-2, 미즈이·듀퐁 플루오로 케미칼 (주) 제조의 테플론 (등록상표) 30J 등을 대표적으로 들 수 있다.

[0183] 혼합 형태의 피브릴화 PTFE 로는, (1) 피브릴화 PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체의 수성 분산액 또는 용액을 혼합하여 공침전을 실시하여 공응집 혼합물을 얻는 방법 (일본 공개특허공보 소60-258263호, 일본 공개특허공보 소63-154744호 등에 기재된 방법), (2) 피브릴화 PTFE 의 수성 분산액과 건조시킨 유기 중합체 입자를 혼합하는 방법 (일본 공개특허공보 평4-272957호에 기재된 방법), (3) 피브릴화 PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체 입자 용액을 균일하게 혼합하고, 이러한 혼합물로부터 각각의 매체를 동시에 제거하는 방법 (일본 공개특허공보 평 06-220210호, 일본 공개특허공보 평08-188653호 등에 기재된 방법), (4) 피브릴화 PTFE 의 수성 분산액 중에서 유기 중합체를 형성하는 단량체를 중합하는 방법 (일본 공개특허공보 평9-95583호에 기재된 방법), 및 (5) PTFE 의 수성 분산액과 유기 중합체 분산액을 균일하게 혼합 후, 추가로 그 혼합 분산액 중에서 비닐계 단량체를 중합하고, 그 후 혼합물을 얻는 방법 (일본 공개특허공보 평11-29679호 등에 기재된 방법) 에 의해 얻어진 것을 사용할 수 있다.

[0184] 이들 혼합 형태의 피브릴화 PTFE 의 시판품으로는, 미즈비시 레이온 (주) 의 「메타블렌 A3800」 (상품명), GE 스페셜티 케미컬즈사 제조 「BLENDEX B449」 (상품명) 및 Pacific Interchem Corporation 사 제조 「POLY TS AD001」 (상품명) 등이 예시된다.

[0185] 본 발명의 수지 조성물이 갖는 양호한 기계적 강도를 보다 유효하게 활용하기 위해서는, 상기 피브릴화 PTFE 는 가능한 한 미세 분산되는 것이 바람직하다. 이러한 미세 분산을 달성하는 수단으로서, 상기 혼합 형태의 피브릴화 PTFE 는 유리하다. 또한 수성 분산액 형태의 것을 용융 혼련기에 직접 공급하는 방법도 미세 분산에는 유리하다. 단 수성 분산액 형태의 것은 약간 색상이 악화되는 점에 배려를 필요로 한다. 혼합 형태에 있어서의 피브릴화 PTFE 의 비율로는, 이러한 혼합물 100 중량% 중, 피브릴화 PTFE 가 10 ~ 80 중량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 ~ 75 중량% 이다. 피브릴화 PTFE 의 비율이 이러한 범위에 있는 경우에는, 피브릴화 PTFE 의 양호한 분산성을 달성할 수 있다.

[0186] 함불소 적하 방지제 (E 성분) 의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 3 중량부이고, 바람직하게는 0.05 ~ 2.5 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 2 중량부이다. E 성분의 함유량이 0.01 중량부 미만에서는, 유효한 드립 방지 효과가 얻어지지 않는다. 또한, 3 중량부를 초과하면, 내충격성이나 성형품 외관이 악화된다.

[0187] (F 성분 : 규산염 화합물)

[0188] 본 발명의 수지 조성물은, 규산염 화합물 (F 성분) 을 함유하는 것이 바람직하다. 규산염 화합물 (F 성분)

은, 적어도 금속 산화물 성분과 SiO₂ 성분으로 이루어지는 화합물로서, 오르토실리케이트, 디실리케이트, 고리형 실리케이트, 및 사슬형 실리케이트 등이 바람직하다. F 성분의 규산염 화합물은 결정 상태를 취하는 것이고, 또한 결정의 형상도 섬유상이나 판상 등의 각종 형상을 취할 수 있다.

- [0189] 규산염 화합물 (F 성분) 은 복합 산화물, 산소산염 (이온 격자로 이루어진다), 고용체의 어느 화합물이어도 되고, 또한 복합 산화물은 단일 산화물의 2 종 이상의 조합, 및 단일 산화물과 산소산염의 2 종 이상의 조합의 어느 것이어도 되고, 또한 고용체에 있어서도 2 종 이상의 금속 산화물의 고용체, 및 2 종 이상의 산소산염의 고용체의 어느 것이어도 된다.
- [0190] 규산염 화합물 (F 성분) 은, 수화물이어도 된다. 수화물에 있어서의 결정수의 형태는 Si-OH 로서 수소규산 이온으로서 들어오는 것, 금속 양이온에 대하여 수산 이온 (OH⁻) 으로서 이온적으로 들어오는 것, 및 구조의 간극에 H₂O 분자로서 들어오는 것의 어느 형태여도 된다.
- [0191] 규산염 화합물 (F 성분) 은, 천연물에 대응하는 인공 합성물을 사용할 수도 있다. 인공 합성물로는, 종래 공지된 각종 방법, 예를 들어 고체 반응, 수열 반응, 및 초고압 반응 등을 이용한 각종 합성법으로부터 얻어진 규산염 화합물을 이용할 수 있다.
- [0192] 각 금속 산화물 성분 (MO) 에 있어서의 규산염 화합물의 구체예로는 이하의 것을 들 수 있다. 여기서 괄호 안의 표기는 이러한 규산염 화합물을 주성분으로 하는 화합물 등의 명칭으로서, 예시된 금속염으로서 괄호 안의 화합물을 사용할 수 있는 것을 의미한다.
- [0193] K₂O 를 그 성분에 포함하는 것으로는, K₂O · SiO₂, K₂O · 4SiO₂ · H₂O, K₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ (칼실라이트), K₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂ (백류석), 및 K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ (정장석), 등을 들 수 있다.
- [0194] Na₂O 를 그 성분에 포함하는 것으로는, Na₂O · SiO₂, 및 그 수화물, Na₂O · 2SiO₂, 2Na₂O · SiO₂, Na₂O · 4SiO₂, Na₂O · 3SiO₂ · 3H₂O, Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂, Na₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂ (비취 휘석), 2Na₂O · 3CaO · 5SiO₂, 3Na₂O · 2CaO · 5SiO₂, 및 Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ (조장석) 등을 들 수 있다.
- [0195] Li₂O 를 그 성분에 포함하는 것으로는, Li₂O · SiO₂, 2Li₂O · SiO₂, Li₂O · SiO₂ · H₂O, 3Li₂O · 2SiO₂, Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂ (페타라이트), Li₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂ (유크립타이트), 및 Li₂O · Al₂O₃ · 4SiO₂ (스프듀민) 등을 들 수 있다.
- [0196] BaO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, BaO · SiO₂, 2BaO · SiO₂, BaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (셀시안), 및 BaO · TiO₂ · 3SiO₂ (벤토나이트) 등을 들 수 있다.
- [0197] CaO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, 3CaO · SiO₂ (시멘트 클린커 화합물의 에라이트), 2CaO · SiO₂ (시멘트 클린커 화합물의 벨라이트), 2CaO · MgO · 2SiO₂ (에커마나이트), 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ (겔레나이트), 에커마나이트와 겔레나이트의 고용체 (메릴라이트), CaO · SiO₂ (윌라스토나이트 (α-형, β-형 모두 포함한다)), CaO · MgO · 2SiO₂ (디옵사이드), CaO · MgO · SiO₂ (회고토 감람석), 3CaO · MgO · 2SiO₂ (메르위나이트), CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ (아노타이트), 5CaO · 6SiO₂ · 5H₂O (토버모라이트, 그 외 5CaO · 6SiO₂ · 9H₂O 등) 등의 토버모라이트 그룹 수화물, 2CaO · SiO₂ · H₂O (힐레브란다이트) 등의 윌라스토나이트 그룹 수화물, 6CaO · 6SiO₂ · H₂O (조노트라이트) 등의 조노트라이트 그룹 수화물, 2CaO · SiO₂ · 2H₂O (자이롤라이트) 등의 자이롤라이트 그룹 수화물, CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ · H₂O (로소나이트), CaO · FeO · 2SiO₂ (헤덴키석; hedenbergite), 3CaO · 2SiO₂ (치르코아나이트), 3CaO · Al₂O₃ · 3SiO₂ (그로셀라), 3CaO · Fe₂O₃ · 3SiO₂ (앤드라다이트), 6CaO · 4Al₂O₃ · FeO · SiO₂ (프레오크로아이트), 그리고 크리노조이사이트, 흥림석, 갈람석, 베수브석, 부석, 스카우타이트, 및 오자이트 등을 들 수 있다.
- [0198] 또한 CaO 를 그 성분에 포함하는 규산염 화합물로서 포틀랜드 시멘트를 들 수 있다. 포틀랜드 시멘트의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니고, 보통, 조강, 초조강, 중용열, 내황산염, 백색 등의 어느 종류도 사용할 수 있다. 또한 각종 혼합 시멘트, 예를 들어 고로 시멘트, 실리카 시멘트, 플라이 애시 시멘트 등도 F 성분으로서 사용할 수 있다.
- [0199] 또한 그 밖의 CaO 를 그 성분에 포함하는 규산염 화합물로서 고로 슬러그나 페라이트 등을 들 수 있다.

- [0200] ZnO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $ZnO \cdot SiO_2$, $2ZnO \cdot SiO_2$ (트루스타이트), 및 $4ZnO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (이극광) 등을 들 수 있다.
- [0201] MnO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $MnO \cdot SiO_2$, $2MnO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot 4MnO \cdot 5SiO_2$ (로도나이트) 및 코즈라이트 등을 들 수 있다.
- [0202] FeO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $FeO \cdot SiO_2$ (페로시라이트), $2FeO \cdot SiO_2$ (철감람석), $3FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (알만딘), 및 $2CaO \cdot 5FeO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ (철악티노섬석) 등을 들 수 있다.
- [0203] CoO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $CoO \cdot SiO_2$ 및 $2CoO \cdot SiO_2$ 등을 들 수 있다.
- [0204] MgO 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $MgO \cdot SiO_2$ (스테아타이트, 엔스타타이트), $2MgO \cdot SiO_2$ (포르스테라이트), $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (파이로프), $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (코디어라이트), $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (텔크), $5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$ (아타플자이트), $4MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 7H_2O$ (세피오라이트), $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (크리소라이트), $5MgO \cdot 2CaO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ (투섬석), $5MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ (녹니석), $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (플로고파이트), $Na_2O \cdot 3MgO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ (납섬석), 그리고 마그네슘 전기석, 직섬석, 카민톤섬석, 버미클라이트, 스멕타이트 등을 들 수 있다.
- [0205] Fe_2O_3 을 그 성분에 포함하는 것으로는, $Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ 등을 들 수 있다.
- [0206] ZrO_2 를 그 성분에 포함하는 것으로는, $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (지르콘) 및 AZS 내화물 등을 들 수 있다.
- [0207] Al_2O_3 을 그 성분에 포함하는 것으로는, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (실리마나이트, 안달루사이트, 키아나이트), $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (멀라이트), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (카올리나이트), $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (파이로필라이트), $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (벤토나이트), $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ (하석), $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (무스코바이트, 세리사이트), $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (플로고파이트), 그리고 각종 제올라이트, 불소 규운모, 및 흑운모 등을 들 수 있다.
- [0208] 상기 규산염 화합물 중에서도 특히 바람직한 것은, 텔크, 마이카, 및 윌라스토나이트이다.
- [0209] (텔크)
- [0210] 텔크는, 화학 조성적으로는 함수 규산마그네슘이고, 일반적으로는 화학식 $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$ 로 나타내고, 통상적으로 층상 구조를 가진 인편상(鱗片狀)의 입자이다. 또한 텔크는, 조성적으로는 SiO_2 를 56 ~ 65 중량%, MgO 를 28 ~ 35 중량%, H_2O 약 5 중량% 정도로 구성되어 있다. 그 밖의 소량 성분으로서 Fe_2O_3 이 0.03 ~ 1.2 중량%, Al_2O_3 이 0.05 ~ 1.5 중량%, CaO 가 0.05 ~ 1.2 중량%, K_2O 가 0.2 중량% 이하, Na_2O 가 0.2 중량% 이하 등을 함유하고 있다. 텔크의 입자 직경은, 침강법에 의해 측정되는 평균 입경이 0.1 ~ 15 μm (보다 바람직하게는 0.2 ~ 12 μm , 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 10 μm , 특히 바람직하게는 0.5 ~ 5 μm) 의 범위인 것이 바람직하다. 또한 벌크 밀도를 0.5 (g/cm^3) 이상으로 한 텔크를 원료로서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 텔크의 평균 입경은, 액상 침강법의 하나인 X 선 투과법으로 측정된 D50 (입자 직경 분포의 메디안 직경) 을 말한다. 이러한 측정을 실시하는 장치의 구체예로는 마이크로 메리트스사 제조 Sediograph5100 등을 들 수 있다.
- [0211] 또한 텔크를 원석으로부터 분쇄할 때의 제법에 관해서는 특별히 제한은 없고, 축류형 밀법, 에놀러형 밀법, 롤 밀법, 볼 밀법, 제트 밀법, 및 용기 회전식 압축 전단형 밀법 등을 이용할 수 있다. 또한 분쇄 후의 텔크는, 각종 분급기에 의해 분급 처리되어, 입자 직경의 분포가 일정한 것이 바람직하다. 분급기로는 특별히 제한은 없고, 임팩터형 관성력 분급기 (배리어블 임팩터 등), 코안다 효과 이용형 관성력 분급기 (엘보 제트 등), 원심장 분급기 (다단 사이클론, 마이크로 플렉스, 디스퍼전 세퍼레이터, 애큐컷, 터보 크러시 파이어, 터보 플렉스, 미크론 세퍼레이터, 및 슈퍼 세퍼레이터 등) 등을 들 수 있다.
- [0212] 또한 텔크는, 그 취급성 등의 점에서 응집 상태인 것이 바람직하고, 이러한 제법으로는 탈기 압축에 의한 방법, 집속제를 사용하여 압축하는 방법 등이 있다. 특히 탈기 압축에 의한 방법이 간편하고 또한 불필요한 집속제

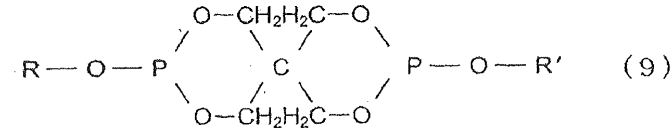
수지 성분을 본 발명의 수지 조성물 중에 혼입시키지 않는 점에서 바람직하다.

- [0213] (마이카)
- [0214] 마이카는, 마이크로 트랙 레이저 회절법에 의해 측정된 평균 입경이 10 ~ 100 μm 인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 평균 입경이 20 ~ 50 μm 인 것이다. 마이카의 평균 입경이 10 μm 미만에서는 강성에 대한 개량 효과가 충분하지 않고, 100 μm 를 초과해도 강성의 향상이 충분하지 않고, 충격 특성 등의 기계적 강도의 저하도 현저하여 바람직하지 않다. 마이카는, 전자 현미경의 관찰에 의해 실측한 두께가 0.01 ~ 1 μm 인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 두께가 0.03 ~ 0.3 μm 이다. 어스펙트비로는 바람직하게는 5 ~ 200, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 의 것을 사용할 수 있다. 또한 사용하는 마이카는 무스코바이트 마이카가 바람직하고, 그 모스 경도는 약 3 이다. 무스코바이트 마이카는 플로고 파이트 등 다른 마이카와 비교하여 보다 고강성 및 고강도를 달성할 수 있고, 본 발명의 과제를 보다 양호한 레벨에 있어서 해결한다. 또한, 마이카의 분쇄법으로는 건식 분쇄법 및 습식 분쇄법의 어느 것으로 제조된 것이어도 된다. 건식 분쇄법이 저비용이고 일반적이지만, 한편 습식 분쇄법은, 마이카를 보다 얇고 세밀하게 분쇄하는 데에 유효하고, 그 결과 수지 조성물의 강성 향상 효과는 보다 높아진다.
- [0215] (윌라스토나이트)
- [0216] 윌라스토나이트의 섬유 직경은, 0.1 ~ 10 μm 가 바람직하고, 0.1 ~ 5 μm 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 3 μm 가 더욱 바람직하다. 또한 그 어스펙트비 (평균 섬유 길이/평균 섬유 직경) 은 3 이상이 바람직하다. 어스펙트비의 상한으로는 30 이하를 들 수 있다. 여기서 섬유 직경은 전자 현미경으로 강화 필러를 관찰하고, 개개의 섬유 직경을 구하고, 그 측정치로부터 수평균 섬유 직경을 산출한다. 전자 현미경을 사용하는 것은, 대상으로 하는 레벨의 크기를 정확하게 측정하는 것이 광학 현미경에서는 곤란하기 때문이다. 섬유 직경은, 전자 현미경의 관찰로 얻어지는 화상에 대하여, 섬유 직경을 측정하는 대상의 필러를 랜덤으로 추출하고, 중앙부의 가까운 곳에서 섬유 직경을 측정하고, 얻어진 측정치로부터 수평균 섬유 직경을 산출한다. 관찰의 배율은 약 1000 배로 하고, 측정 갯수는 500 개 이상 (600 개 이하가 작업상 바람직하다) 으로 실시한다. 한편 평균 섬유 길이의 측정, 필러를 광학 현미경으로 관찰하고, 개개의 길이를 구하여, 그 측정치로부터 수평균 섬유 길이를 산출한다. 광학 현미경의 관찰은, 필러끼리 별로 서로 중첩하지 않도록 분산된 샘플을 준비하는 것에서 시작한다. 관찰은 대물 렌즈 20 배의 조건으로 실시하고, 그 관찰 이미지를 화소 수가 약 25 만인 CCD 카메라에 화상 데이터로서 취입한다. 얻어진 화상 데이터를 화상 해석 장치를 사용하여, 화상 데이터의 2 점 사이의 최대 거리를 구하는 프로그램을 사용하여, 섬유 길이를 산출한다. 이러한 조건하에서는 1 화소당의 크기가 1.25 μm 의 길이에 상당하고, 측정 갯수는 500 개 이상 (600 개 이하가 작업상 바람직하다) 으로 실시한다.
- [0217] 윌라스토나이트는, 그 원래 갖는 백색도를 충분히 수지 조성물에 반영시키기 위해서, 원료 광석 중에 혼입되는 철분 그리고 원료 광석을 분쇄할 때에 기기의 마모에 의해 혼입되는 철분을 자선기에 의해 최대한 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 자선기 처리에 의해 윌라스토나이트 중의 철의 함유량은 Fe_2O_3 으로 환산하여, 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0218] 규산염 화합물, 바람직하게는, 탭크, 마이카, 윌라스토나이트는, 표면 처리되어 있지 않은 것이 바람직하지만, 실란 커플링제, 고급 지방산 에스테르, 및 왁스 등의 각종 표면 처리제로 표면 처리되어 있어도 된다. 또한 각종 수지, 고급 지방산 에스테르, 및 왁스 등의 집속제로 조립하여 과립상으로 되어 있어도 된다.
- [0219] 규산염 화합물 (F 성분) 의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 중량부, 더욱 바람직하게는 2 ~ 8 중량부이다. F 성분의 함유량이 0.1 중량부 미만에서는, 충분한 난연성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 10 중량부를 초과하면, 웰드 강도나 내충격성이 저하하는 경우가 있다.
- [0220] 본 발명의 수지 조성물에는, 성형 가공시의 분자량 저하나 색상을 안정화시키기 위한 각종 안정제, 이형제, 색재, 및 E 성분 이외의 난연제 등을 사용할 수 있다.
- [0221] (그 밖의 첨가제에 대하여)
- [0222] (i) 안정제
- [0223] 본 발명의 수지 조성물에는 공지된 각종 안정제를 배합할 수 있다. 안정제로는, 인계 안정제, 힌더드 페놀계 산화 방지제, 자외선 흡수제 및 광 안정제 등을 들 수 있다.

- [0224] (i-1) 인계 안정제
- [0225] 인계 안정제로는, 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들의 에스테르, 그리고 제 3 급 포스핀 등이 예시된다. 이들 중에서도 특히, 아인산, 인산, 아포스폰산, 및 포스폰산, 트리오르가노포스페이트 화합물, 및 엑시드 포스페이트 화합물이 바람직하다. 또한, 엑시드 포스페이트 화합물에 있어서의 유기기는, 1 치환, 2 치환, 및 이들의 혼합물 모두를 포함한다. 그 화합물에 대응하는 하기의 예시 화합물에 있어서도 동일하게 모두 포함하는 것으로 한다.
- [0226] 트리오르가노포스페이트 화합물로는, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리데실포스페이트, 트리도데실포스페이트, 트리라우틸포스페이트, 트리스테아릴포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리클로로페닐포스페이트, 디페닐크레질포스페이트, 디페닐모노오르토크세닐포스페이트, 및 트리부톡시에틸포스페이트 등이 예시된다. 이들 중에서도 트리알킬포스페이트가 바람직하다. 이러한 트리알킬포스페이트의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 22, 보다 바람직하게는 1 ~ 4 이다. 특히 바람직한 트리알킬포스페이트는 트리메틸포스페이트이다.
- [0227] 엑시드 포스페이트 화합물로는, 메틸 엑시드 포스페이트, 에틸 엑시드 포스페이트, 부틸 엑시드 포스페이트, 부톡시에틸 엑시드 포스페이트, 옥틸 엑시드 포스페이트, 데실 엑시드 포스페이트, 라우틸 엑시드 포스페이트, 스테아릴 엑시드 포스페이트, 올레일 엑시드 포스페이트, 베헤닐 엑시드 포스페이트, 페닐 엑시드 포스페이트, 노닐페닐 엑시드 포스페이트, 시클로헥실 엑시드 포스페이트, 페녹시에틸 엑시드 포스페이트, 알콕시폴리에틸렌글리콜 엑시드 포스페이트, 및 비스페놀 A 엑시드 포스페이트 등이 예시된다. 이들 중에서도 탄소수 10 이상의 장사슬 디알킬 엑시드 포스페이트가 열 안정성의 향상에 유효하고, 그 엑시드 포스페이트 자체의 안정성이 높은 점에서 바람직하다.
- [0228] 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(2,4-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 페닐비스페놀 A 펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 및 디시클로헥실펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다.
- [0229] 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.
- [0230] 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 병용이 가능하여 바람직하다.
- [0231] 포스포네이트 화합물로는, 벤젠포스폰산디메틸, 벤젠포스폰산디에틸, 및 벤젠포스폰산디프로필 등을 들 수 있다.
- [0232] 제 3 급 포스핀으로는, 트리에틸포스핀, 트리프로필포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리아밀포스핀, 디메틸페닐포스핀, 디부틸페닐포스핀, 디페닐메틸포스핀, 디페닐옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리-p-톨릴포스

핀, 트리나프틸포스핀, 및 디페닐벤질포스핀 등이 예시된다. 특히 바람직한 제 3 급 포스핀은, 트리페닐포스핀이다.

[0233] 바람직한 인계 안정제는, 트리오르가노포스페이트 화합물, 엑시드 포스페이트 화합물, 및 하기 식 (9) 로 나타내는 포스파이트 화합물이다. 특히 트리오르가노포스페이트 화합물을 배합하는 것이 바람직하다.



[0234]

[0235] (식 (9) 중, R 및 R' 는, 탄소수 6 ~ 30 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이하어도 된다.)

[0236] 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 있으며 모두 이용할 수 있다.

[0237] 또한 상기 식 (9) 중에서도 보다 바람직한 포스파이트 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.

[0238] (i-2) 힌더드 페놀계 산화 방지제

[0239] 힌더드 페놀 화합물로는, 통상적으로, 수지에 배합되는 각종 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 힌더드 페놀 화합물로는, 예를 들어, α-토코페롤, 부틸하이드록시톨루엔, 시나필알코올, 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-하이드록시벤질포스폰이트디에틸에스테르, 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-α-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]히드라진, 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-트리스 2[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-메틸페닐)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.

[0240] 상기 화합물 중에서도, 본 발명에 있어서는 테트라키스[메틸렌-3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]메탄, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 및 3,9-비스[2-(3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸이 바람직하게 이용된다. 특히 3,9-비스[2-(3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸]-

2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸이 바람직하다. 상기 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0241] 인계 안정제 및 힌더드 페놀계 산화 방지제는 어느 것이 배합되는 것이 바람직하다. 특히 인계 안정제가 배합되는 것이 바람직하고, 트리오르가노포스페이트 화합물이 배합되는 것이 보다 바람직하다. 인계 안정제 및 힌더드 페놀계 산화 방지제의 배합량은, 각각 A 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.005 ~ 1 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.3 중량부이다.

[0242] (i-3) 자외선 흡수제

[0243] 본 발명의 수지 조성물은 자외선 흡수제를 함유할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은 양호한 색상도 갖는 점에서, 자외선 흡수제의 배합에 의해 옥외의 사용에 있어서도 이러한 색상을 장기간 유지할 수 있다.

[0244] 자외선 흡수제로는, 구체적으로는 벤조페논계에서는, 예를 들어, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥토시벤조페논, 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-도데실옥시벤소페논, 및 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카르복시벤조페논 등이 예시된다.

[0245] 자외선 흡수제로는, 구체적으로, 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-옥토시페닐)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)-2H-벤조트리아졸과 그 모노머와 공중합 가능한 비닐계 모노머의 공중합체 등의 2-하이드록시페닐-2H-벤조트리아졸 골격을 갖는 중합체 등이 예시된다.

[0246] 자외선 흡수제로는, 구체적으로, 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.

[0247] 자외선 흡수제로는, 구체적으로 고리형 이미노에스테르계에서는, 예를 들어 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(4,4'-디페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 및 2,2'-(2,6-나프탈렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온) 등이 예시된다.

[0248] 또한 자외선 흡수제로는, 구체적으로 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.

[0249] 또한 상기 자외선 흡수제는, 라디칼 중합이 가능한 단량체 화합물의 구조를 취함으로써, 이러한 자외선 흡수성 단량체 및/또는 힌더드 아민 구조를 갖는 광 안정성 단량체와, 알킬(메트)아크릴레이트 등의 단량체를 공중합한 폴리머형의 자외선 흡수제여도 된다. 상기 자외선 흡수성 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르의 에스테르 치환기 중에 벤조트리아졸 골격, 벤조페논 골격, 트리아진 골격, 고리형 이미노에스테르 골격, 및 시아노아크릴레이트 골격을 함유하는 화합물이 바람직하게 예시된다.

[0250] 상기 중에서도 자외선 흡수능의 점에 있어서는 벤조트리아졸계 및 하이드록시페닐트리아진계가 바람직하고, 내열성이나 색상의 점에서는, 고리형 이미노에스테르계 및 시아노아크릴레이트계가 바람직하다. 상기 자외선 흡수제는 단독으로 혹은 2종 이상의 혼합물로 사용해도 된다.

[0251] 자외선 흡수제의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 중량부, 보다 바람직하게는

0.02 ~ 2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.03 ~ 1.5 중량부, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 1 중량부이다.

[0252] (i-4) 그 밖의 열안정제

[0253] 본 발명의 수지 조성물에는, 상기의 인계 안정제 및 힌더드 페놀계 산화 방지제 이외의 다른 열안정제를 배합할 수도 있다. 이러한 그 밖의 열안정제는, 이들 안정제 및 산화 방지제의 어느 것과 병용되는 것이 바람직하고, 특히 양자와 병용되는 것이 바람직하다. 이러한 다른 열안정제로는, 예를 들어 3-하이드록시-5,7-디-tert-부틸-푸란-2-온과 o-자일렌의 반응 생성물로 대표되는 락톤계 안정제 (이러한 안정제의 상세한 것은 일본 공개특허공보 평7-233160호에 기재되어 있다) 가 바람직하게 예시된다. 이러한 화합물은 Irganox HP-136 (상표, CIBA SPECIALTY CHEMICALS 사 제조) 으로서 시판되며, 그 화합물을 이용할 수 있다. 또한 그 화합물과 각종 포스파이트 화합물 및 힌더드 페놀 화합물을 혼합한 안정제가 시판되고 있다. 예를 들어 상기 사 제조의 Irganox HP-2921 이 바람직하게 예시된다. 본 발명에 있어서도 이러한 미리 혼합된 안정제를 이용할 수도 있다. 락톤계 안정제의 배합량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.0005 ~ 0.05 중량부, 보다 바람직하게는 0.001 ~ 0.03 중량부이다.

[0254] 또한 그 밖의 안정제로는, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-라우틸티오프로피오네이트), 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 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 ~ 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.08 중량부이다.

[0255] (ii) 이형제

[0256] 본 발명의 수지 조성물은, 그 성형시의 생산성 향상이나 성형품의 치수 정밀도의 향상을 목적으로 하여, 추가로, 지방산 에스테르, 폴리올레핀계 왁스, 실리콘 화합물, 불소 화합물 (폴리플루오로알킬에테르로 대표되는 불소 오일 등), 파라핀 왁스, 밀랍 등의 공지된 이형제를 배합할 수도 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 양호한 유동성을 갖는 점에서 압력 전파가 양호하고, 변형이 균일화된 성형품이 얻어진다. 한편으로 그 성형 수축률이 낮은 점에서 이형 저항이 커지기 쉽고, 그 결과 이형시에 있어서의 성형품의 변형을 초래하기 쉽다. 상기 특정한 성분의 배합은, 이러한 문제를 수지 조성물의 특성을 저해하지 않고 해결하는 것이다.

[0257] 이러한 지방산 에스테르는, 지방족 알코올과 지방족 카르복실산의 에스테르이다. 이러한 지방족 알코올은 1 가 알코올이어도 되고 2 가 이상의 다가 알코올이어도 된다. 또한 그 알코올의 탄소수는, 바람직하게는 3 ~ 32, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 이다. 한편, 지방족 카르복실산은 바람직하게는 탄소수 3 ~ 32, 보다 바람직하게는 탄소수 10 ~ 30 의 지방족 카르복실산이다. 그 중에서도 포화 지방족 카르복실산이 바람직하다. 본 발명의 지방산 에스테르는, 전체 에스테르 (폴 에스테르) 가 고온시의 열 안정성이 우수한 점에서 바람직하다. 본 발명의 지방산 에스테르에 있어서의 산가는, 20 이하 (실질적으로 0 을 취할 수 있다) 인 것이 바람직하다. 또한 지방산 에스테르의 수산기가는, 0.1 ~ 30 의 범위가 보다 바람직하다. 또한 지방산 에스테르의 요오드가는, 10 이하 (실질적으로 0 을 취할 수 있다) 가 바람직하다. 이들 특성은 JIS K 0070 에 규정된 방법에 의해 구할 수 있다.

[0258] 폴리올레핀계 왁스로는, 분자량이 1,000 ~ 10,000 인, 에틸렌 단독 중합체, 탄소 원자수 3 ~ 60 의 α-올레핀의 단독 중합체 또는 공중합체, 혹은 에틸렌과 탄소 원자수 3 ~ 60 의 α-올레핀의 공중합체가 예시된다. 이러한 분자량은, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 법에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 수평균 분자량이다. 이러한 수평균 분자량의 상한은, 보다 바람직하게는 6,000, 더욱 바람직하게는 3,000 이다. 폴리올레핀계 왁스에 있어서의 α-올레핀 성분의 탄소수는 바람직하게는 60 이하, 보다 바람직하게는 40 이하이다. 보다 바람직한 구체예로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐 등이 예시된다. 바람직한 폴리올레핀계 왁스는 에틸렌 단독 중합체, 혹은 에틸렌과 탄소 원자수 3 ~ 60 의 α-올레핀의 공중합체이다. 탄소 원자수 3 ~ 60 의 α-올레핀의 비율은, 바람직하게는 20 몰% 이하, 보다 바람직하게는 10 몰% 이하이다. 이른바 폴리에틸렌 왁스로서 시판되고 있는 것이 바람직하게 이용된다.

[0259] 상기의 이형제의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.005 ~ 5 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 4 중량부, 더욱 바람직하게는 0.02 ~ 3 중량부이다.

[0260] (iii) 염 안료

[0261] 본 발명의 수지 조성물은 추가로 각종 염 안료를 함유하고 다양한 의장성을 발현하는 성형품을 제공할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 염 안료로는, 페틸렌계 염료, 쿠마린계 염료, 티오인디고계 염료, 안트라퀴논계 염료,

티오크산톤계 염료, 감청 등의 페로시아화물, 페리논계 염료, 퀴놀린계 염료, 퀴나크리돈계 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, 알루미늄 가루가 바람직하다. 또한, 형광 증백제나 그 이외의 발광을 하는 형광 염료를 배합함으로써, 발광색을 살린 더욱 양호한 의장 효과를 부여할 수 있다.

[0262] 본 발명에서 사용하는 형광 염료 (형광 증백제를 포함한다) 로는, 예를 들어, 쿠마린계 형광 염료, 벤조피란계 형광 염료, 페틸렌계 형광 염료, 안트라퀴논계 형광 염료, 티오인디고계 형광 염료, 크산텐계 형광 염료, 크산톤계 형광 염료, 티오크산텐계 형광 염료, 티오크산톤계 형광 염료, 티아진계 형광 염료, 및 디아미노스티벤계 형광 염료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 내열성이 양호하고 폴리카보네이트 수지의 성형 가공시에 있어서의 열화가 적은 쿠마린계 형광 염료, 벤조피란계 형광 염료, 및 페틸렌계 형광 염료가 바람직하다.

[0263] 상기의 염 안료의 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 0.00001 ~ 1 중량부가 바람직하고, 0.00005 ~ 0.5 중량부가 보다 바람직하다.

[0264] (iv) 난연제

[0265] 본 발명의 수지 조성물에는, D 성분으로서 사용되는 인계 난연제 이외의 난연제로서 알려진 각종 화합물이 배합된다. 또한, 난연제로서 사용되는 화합물의 배합은 난연성의 향상뿐만 아니라, 각 화합물의 성질에 기초하여, 예를 들어 대전 방지성, 유동성, 강성, 및 열 안정성의 향상 등도 초래된다.

[0266] 이러한 난연제로는, (1) 유기 금속염계 난연제 (예를 들어 유기 술폰산알칼리 (토) 금속염, 붕산 금속염계 난연제, 및 주석산 금속염계 난연제 등), (2) 실리콘 화합물로 이루어지는 실리콘계 난연제, 그리고 (3) 할로젠계 난연제 (예를 들어, 브롬화예폭시 수지, 브롬화폴리스티렌, 브롬화폴리카보네이트 (올리고머를 포함한다), 브롬화폴리아크릴레이트, 및 염소화폴리에틸렌 등) 등을 들 수 있다.

[0267] (iv-1) 유기 금속염계 난연제

[0268] 유기 금속염계 난연제는, 내열성이 거의 유지됨과 함께 많은 대전 방지성을 부여할 수 있는 점에서 유리하다. 본 발명에 있어서 가장 유리하게 사용되는 유기 금속염계 난연제는, 함불소 유기 금속염 화합물이다. 본 발명의 함불소 유기 금속염 화합물이란, 불소 치환된 탄화수소기를 갖는 유기산으로 이루어지는 아ни온 성분과 금속 이온으로 이루어지는 카티온 성분으로 이루어지는 금속염 화합물을 말한다. 보다 바람직한 구체예로는, 불소 치환 유기 술폰산의 금속염, 불소 치환 유기 황산에스테르의 금속염, 및 불소 치환 유기 인산에스테르의 금속염이 예시된다. 함불소 유기 금속염 화합물은 1 종 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 불소 치환 유기 술폰산의 금속염이고, 특히 바람직한 것은 퍼플루오로알킬기를 갖는 술폰산의 금속염이다. 여기서 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 1 ~ 18 의 범위가 바람직하고, 1 ~ 10 의 범위가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 8 의 범위이다.

[0269] 유기 금속염계 난연제의 금속 이온을 구성하는 금속은, 알칼리 금속 혹은 알칼리 토금속으로서, 알칼리 금속으로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 들 수 있고, 알칼리 토금속으로는, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 알칼리 금속이다. 따라서 바람직한 유기 금속염계 난연제는, 퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염이다. 이러한 알칼리 금속 중에서도, 투명성의 요구가 보다 높은 경우에는 루비듐 및 세슘이 바람직한 한편, 이들은 범용적이지 않고 또한 정제도 하기 어려운 점에서, 결과적으로 비용의 점에서 불리해지는 경우가 있다. 한편, 비용이나 난연성의 점에서 유리하지만 리튬 및 나트륨은 반대로 투명성의 점에서 불리한 경우가 있다. 이들을 감안하여 퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염 중의 알칼리 금속을 구분하여 사용할 수 있지만, 어느 점에 있어서도 특성의 밸런스가 우수한 퍼플루오로알킬술폰산칼륨염이 가장 바람직하다. 이러한 칼륨염과 다른 알칼리 금속으로 이루어지는 퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염을 병용할 수도 있다.

[0270] 이러한 퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염으로는, 트리플루오로메탄술폰산칼륨, 퍼플루오로부탄술폰산칼륨, 퍼플루오로헥산술폰산칼륨, 퍼플루오로옥탄술폰산칼륨, 펜타플루오로에탄술폰산나트륨, 퍼플루오로부탄술폰산나트륨, 퍼플루오로옥탄술폰산나트륨, 트리플루오로메탄술폰산리튬, 퍼플루오로부탄술폰산리튬, 퍼플루오로헥탄술폰산리튬, 트리플루오로메탄술폰산세슘, 퍼플루오로부탄술폰산세슘, 퍼플루오로옥탄술폰산세슘, 퍼플루오로헥산술폰산세슘, 퍼플루오로부탄술폰산루비듐, 및 퍼플루오로헥산술폰산루비듐 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 혹은 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 특히 퍼플루오로부탄술폰산칼륨이 바람직하다.

[0271] 상기의 함불소 유기 금속염은 이온 크로마토그래피법에 의해 측정된 불화물 이온의 함유량이 바람직하게는 50

ppm 이하, 보다 바람직하게는 20 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하이다. 불화물 이온의 함유량이 낮을 수록, 난연성이나 내광성이 양호해진다. 불화물 이온의 함유량의 하한은 실질적으로 0 으로 하는 것도 가능하지만, 정제 공정수와 효과의 균형으로부터 실용적으로는 0.2 ppm 정도가 바람직하다.

[0272] 이러한 불화물 이온의 함유량의 퍼플루오로알킬술포산알칼리 금속염은 예를 들어 다음과 같이 정제된다. 퍼플루오로알킬술포산알칼리 금속염을, 그 금속염의 2 ~ 10 중량배의 이온 교환수에, 40 ~ 90 °C (보다 바람직하게는 60 ~ 85 °C) 의 범위에 있어서 용해시킨다. 그 퍼플루오로알킬술포산알칼리 금속염은, 퍼플루오로알킬술포산을 알칼리 금속의 탄산염 또는 수산화물로 중화시키는 방법, 혹은 퍼플루오로알킬술포닐플루오라이드를 알칼리 금속의 탄산염 또는 수산화물로 중화시키는 방법에 의해 (보다 바람직하게는 후자의 방법에 의해) 생성된다. 또한 그 이온 교환수는, 특히 바람직하게는 전기 저항치가 18 MΩ·cm 이상인 물이다. 금속염을 용해시킨 액을 상기 온도하에서 0.1 ~ 3 시간, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 2.5 시간 교반한다. 그 후 그 액을 0 ~ 40 °C, 보다 바람직하게 10 ~ 35 °C 의 범위로 냉각시킨다. 냉각에 의해 결정이 석출된다. 석출된 결정을 여과에 의해 취출한다. 이로써 바람직한 정제된 퍼플루오로알킬술포산알칼리 금속염이 제조된다.

[0273] 함불소 유기 금속염 화합물의 배합량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 바람직하게는 0.005 ~ 1.0 중량부, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.8 중량부, 더욱 바람직하게는 0.008 ~ 0.5 중량부이다. 이러한 바람직한 범위일수록 함불소 유기 금속염의 배합에 의해 기대되는 효과 (예를 들어 난연성이나 대전 방지성 등) 가 발휘됨과 함께, 폴리카보네이트 수지 조성물의 내광성에 미치는 악영향도 적어진다.

[0274] 그 외 상기 함불소 유기 금속염 화합물 이외의 유기 금속염계 난연제로는, 불소 원자를 함유하지 않은 유기 술포산의 금속염이 바람직하다. 그 금속염으로는, 예를 들어 지방족 술포산의 알칼리 금속염, 지방족 술포산의 알칼리 토금속염, 방향족 술포산의 알칼리 금속염, 및 방향족 술포산의 알칼리 토금속염 등 (모두 불소 원자를 함유하지 않는다) 을 들 수 있다.

[0275] 지방족 술포산 금속염의 바람직한 예로는, 알킬술포산알칼리 (토) 금속염을 들 수 있고, 이들은 1 종 혹은 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다 (여기서, 알칼리 (토) 금속염의 표기는, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 모두 포함하는 의미로 사용한다). 이러한 알킬술포산알칼리 (토) 금속염에 사용하는 알칸술포산의 바람직한 예로는, 메탄술포산, 에탄술포산, 프로판술포산, 부탄술포산, 메틸부탄술포산, 헥산술포산, 헵탄술포산, 옥탄술포산 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 혹은 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0276] 방향족 술포산알칼리 (토) 금속염에 사용하는 방향족 술포산으로는, 모노머상 또는 폴리머상의 방향족 설펜이드의 술포산, 방향족 카르복실산 및 에스테르의 술포산, 모노머상 또는 폴리머상의 방향족 에테르의 술포산, 방향족 술포네이트의 술포산, 모노머상 또는 폴리머상의 방향족 술포산, 모노머상 또는 폴리머상의 방향족 술포술포산, 방향족 케톤의 술포산, 복소 고리형 술포산, 방향족 술포사이드의 술포산, 방향족 술포산의 메틸렌형 결합에 의한 축합체로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 산을 들 수 있고, 이들은 1 종 혹은 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0277] 방향족 술포산알칼리 (토) 금속염의 구체예로는, 예를 들어 디페닐설펜이드-4,4'-디술포산디나트륨, 디페닐설펜이드-4,4'-디술포산디칼륨, 5-술포이소프탈산칼륨, 5-술포이소프탈산나트륨, 폴리메틸렌테레프탈산폴리술포산폴리나트륨, 1-메톡시나프탈렌-4-술포산칼륨, 4-도데실페닐에테르디술포산디나트륨, 폴리(2,6-디메틸페닐렌옥사이드)폴리술포산폴리나트륨, 폴리(1,3-페닐렌옥사이드)폴리술포산폴리나트륨, 폴리(1,4-페닐렌옥사이드)폴리술포산폴리나트륨, 폴리(2,6-디페닐페닐렌옥사이드)폴리술포산폴리칼륨, 폴리(2-플루오로-6-부틸페닐렌옥사이드)폴리술포산리튬, 벤젠술포네이트의 술포산칼륨, 벤젠술포산나트륨, 벤젠술포산스트론튬, 벤젠술포산마그네슘, p-벤젠디술포산디칼륨, 나프탈렌-2,6-디술포산디칼륨, 비페닐-3,3'-디술포산칼륨, 디페닐술포-3-술포산나트륨, 디페닐술포-3-술포산칼륨, 디페닐술포-3,3'-디술포산디칼륨, 디페닐술포-3,4'-디술포산디칼륨의, α, α, α-트리플루오로아세토페논-4-술포산나트륨, 벤조페논-3,3'-디술포산디칼륨, 티오펜-2,5-디술포산디나트륨, 티오펜-2,5-디술포산디칼륨, 티오펜-2,5-디술포산칼륨, 벤조티오펜술포산나트륨, 디페닐술포사이드-4-술포산칼륨, 나프탈렌술포산나트륨의 포르말린 축합물, 및 안트라센술포산나트륨의 포르말린 축합물 등을 들 수 있다.

[0278] 한편, 황산에스테르의 알칼리 (토) 금속염으로는, 특히 1 가 및/또는 다가 알코올류의 황산에스테르의 알칼리 (토) 금속염을 들 수 있고, 이러한 1 가 및/또는 다가 알코올류의 황산에스테르로는, 메틸황산에스테르, 에틸황산에스테르, 라우릴황산에스테르, 헥사데실황산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르의 황산에스테르, 펜타에리트리톨의 모노, 디, 트리, 테트라황산에스테르, 라우르산모노글리세라이드의 황산에스테르, 팔미트산모노글리세라이드의 황산에스테르, 및 스테아르산모노글리세라이드의 황산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 황산에

스테르의 알칼리 (토) 금속염으로서 바람직하게는 라우릴황산에스테르의 알칼리 (토) 금속염을 들 수 있다.

[0279] 또 다른 알칼리 (토) 금속염으로는, 방향족 술폰아미드의 알칼리 (토) 금속염을 들 수 있고, 예를 들어 사카린, N-(p-톨릴술폰닐)-p-톨루엔술폰아미드, N-(N'-벤질아미노카르보닐)술폰아미드, 및 N-(페닐카르복실)술폰아미드의 알칼리 (토) 금속염 등을 들 수 있다.

[0280] 상기 중에서도 바람직한 불소 원자를 함유하지 않는 유기 술폰산의 금속염은, 방향족 술폰산알칼리 (토) 금속염이고, 특히 칼륨염이 바람직하다. 이러한 방향족 술폰산알칼리 (토) 금속염을 배합하는 경우 그 함유량은, A 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 ~ 3 중량부이고, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 2.5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 2 중량부이다.

[0281] (iv-2) 실리콘계 난연제

[0282] 실리콘계 난연제로서 사용되는 실리콘 화합물은, 연소시의 화학 반응에 의해 난연성을 향상시키는 것이다. 그 화합물은 종래 방향족 폴리카보네이트 수지의 난연제로서 제안된 각종 화합물을 사용할 수 있다. 실리콘 화합물은 그 연소시에 그 자체가 결합하여 또는 수지에서 유래하는 성분과 결합하여 스트리처를 형성함으로써, 또는 그 스트리처 형성시의 환원 반응에 의해, 폴리카보네이트 수지에 난연 효과를 부여하는 것으로 생각되고 있다. 따라서 이러한 반응에 있어서의 활성이 높은 기를 포함하고 있는 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는 알콕시기 및 하이드로젠 (즉 Si-H 기) 에서 선택된 적어도 1 종의 기를 소정량 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 기 (알콕시기, Si-H 기) 의 함유 비율로는, 0.1 ~ 1.2 mol/100 g 의 범위가 바람직하고, 0.12 ~ 1 mol/100 g 의 범위가 보다 바람직하고, 0.15 ~ 0.6 mol/100 g 의 범위가 더욱 바람직하다. 이러한 비율은 알칼리 분해법으로부터, 실리콘 화합물의 단위 중량당 발생한 수소 또는 알코올의 양을 측정함으로써 구해진다. 또한, 알콕시기는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기가 바람직하고, 특히 메톡시기가 바람직하다.

[0283] 일반적으로 실리콘 화합물의 구조는, 이하에 나타내는 4 종류의 실록산 단위를 임의로 조합하는 것에 의해 구성된다. 즉,

[0284] M 단위 : $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $H_2(CH_3)SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2(C_6H_5)SiO_{1/2}$, $(CH_3)(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{1/2}$ 등의 1 관능성 실록산 단위,

[0285] D 단위 : $(CH_3)_2SiO$, $H(CH_3)SiO$, H_2SiO , $H(C_6H_5)SiO$, $(CH_3)(CH_2=CH)SiO$, $(C_6H_5)_2SiO$ 등의 2 관능성 실록산 단위,

[0286] T 단위 : $(CH_3)SiO_{3/2}$, $(C_6H_5)SiO_{3/2}$, $HSiO_{3/2}$, $(CH_2=CH)SiO_{3/2}$, $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 등의 3 관능성 실록산 단위,

[0287] Q 단위 : SiO_2 로 나타내는 4 관능성 실록산 단위이다.

[0288] 실리콘계 난연제에 사용되는 실리콘 화합물의 구조는, 구체적으로는, 시성식으로서 D_n , T_p , M_nD_n , M_nT_p , M_nQ_q , $M_nD_nT_p$, $M_nD_nQ_q$, $M_nT_pQ_q$, $M_nD_nT_pQ_q$, D_nT_p , D_nQ_q , $D_nT_pQ_q$ 를 들 수 있다. 이 중에서 바람직한 실리콘 화합물의 구조는, M_nD_n , M_nT_p , $M_nD_nT_p$, $M_nD_nQ_q$ 이고, 더욱 바람직한 구조는, M_nD_n 또는 $M_nD_nT_p$ 이다.

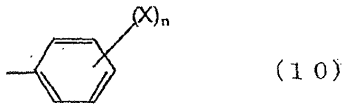
[0289] 여기서, 상기 시성식 중의 계수 m, n, p, q 는 각 실록산 단위의 중합도를 나타내는 1 이상의 정수이고, 각 시성식에 있어서의 계수의 합계가 실리콘 화합물의 평균 중합도가 된다. 이 평균 중합도는 바람직하게는 3 ~ 150 의 범위, 보다 바람직하게는 3 ~ 80 의 범위, 더욱 바람직하게는 3 ~ 60 의 범위, 특히 바람직하게는 4 ~ 40 의 범위이다. 이러한 바람직한 범위일수록 난연성에 있어서 우수해진다. 또한 후술하는 바와 같이 방향족 기를 소정량 포함하는 실리콘 화합물에 있어서는 투명성이나 색상도 우수하다.

[0290] 또한 m, n, p, q 중 어느 것이 2 이상의 수치인 경우, 그 계수가 부여된 실록산 단위는, 결합하는 수소 원자나 유기 잔기가 상이한 2 종 이상의 실록산 단위로 할 수 있다.

[0291] 실리콘 화합물은, 직사슬형이어도 되고 분기 구조를 갖는 것이어도 된다. 또한 실리콘 원자에 결합하는 유기 잔기는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 의 유기 잔기인 것이 바람직하다. 이러한 유기 잔기로는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 및 데실기 등의 알킬기, 시클로헥실기와 같은 시클로알킬기, 페닐기와 같은 아릴기, 그리고 톨릴기와 같은 아르알킬기를 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이다. 알킬기로는, 특히는 메틸기, 에틸기, 및 프로필기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 바람직하다.

[0292] 또한 실리콘계 난연제로서 사용되는 실리콘 화합물은 아릴기를 함유하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게

는 하기 식 (10) 으로 나타내는 방향족 기가 포함되는 비율 (방향족기량) 이 10 ~ 70 중량% (보다 바람직하게는 15 ~ 60 중량%) 이다.



[0293]

[0294]

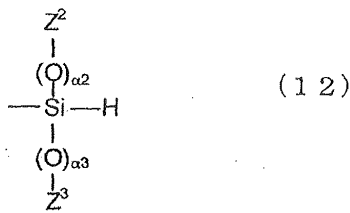
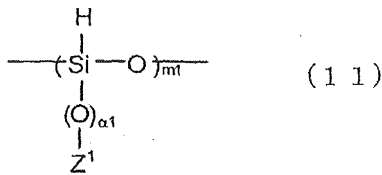
(식 (10) 중, X 는 각각 독립적으로 OH 기, 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기 잔기를 나타낸다. n 은 0 ~ 5 의 정수를 나타낸다. 또한 식 (10) 중에 있어서 n 이 2 이상인 경우에는 각각 서로 상이한 종류의 X 를 취할 수 있다.)

[0295]

실리콘계 난연제로서 사용되는 실리콘 화합물은, 상기 Si-H 기 및 알콕시기 이외에도 반응기를 함유하고 있어도 되고, 이러한 반응기로는 예를 들어, 아미노기, 카르복실기, 에폭시기, 비닐기, 메르캅토기, 및 메타크릴옥시기 등이 예시된다.

[0296]

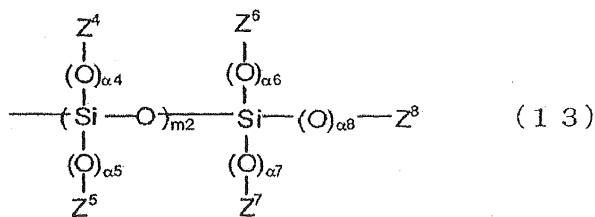
Si-H 기를 갖는 실리콘 화합물로는, 하기 식 (11) 및 (12) 로 나타내는 구성 단위의 적어도 1 종 이상을 포함하는 실리콘 화합물이 바람직하게 예시된다.



[0297]

[0298]

(식 (11) 및 식 (12) 중, Z¹ ~ Z³ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기 잔기, 또는 하기 식 (13) 으로 나타내는 화합물을 나타낸다. a¹ ~ a³ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다. m1 은 0 혹은 1 이상의 정수를 나타낸다. 또한 식 (11) 중에 있어서 m1 이 2 이상인 경우의 반복 단위는 각각 서로 상이한 복수의 반복 단위를 취할 수 있다.)



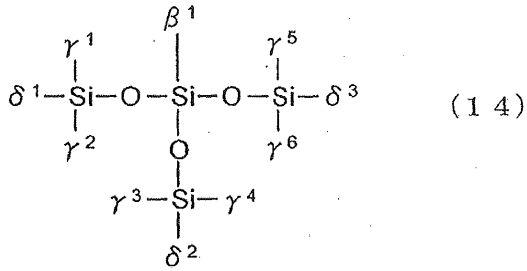
[0299]

[0300]

(식 (13) 중, Z⁴ ~ Z⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 1 개의 유기 잔기를 나타낸다. a⁴ ~ a⁸ 은 각각 독립적으로 0 또는 1 을 나타낸다. m2 는 0 혹은 1 이상의 정수를 나타낸다. 또한 식 (13) 중에 있어서 m2 가 2 이상인 경우의 반복 단위는 각각 서로 상이한 복수의 반복 단위를 취할 수 있다.)

[0301]

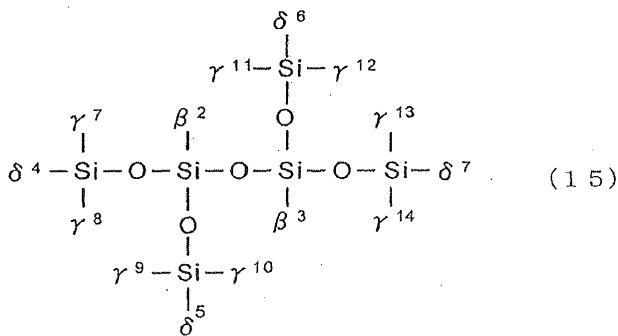
실리콘계 난연체에 사용되는 실리콘 화합물에 있어서, 알콕시기를 갖는 실리콘 화합물로는, 예를 들어 식 (14) 및 식 (15) 에 나타내는 화합물에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 들 수 있다.



[0302]

[0303]

(식 (14) 중, β^1 은 비닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 그리고 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 아르알킬기를 나타낸다. $\gamma^1, \gamma^2, \gamma^3, \gamma^4, \gamma^5, \gamma^6$ 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 및 시클로알킬기, 그리고 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 아르알킬기를 나타내고, 적어도 1 개의 기가 아릴기 또는 아르알킬기이다. $\delta^1, \delta^2, \delta^3$ 은 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기를 나타낸다.)



[0304]

[0305]

(식 (15) 중, β^2 및 β^3 은 비닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 그리고 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 아르알킬기를 나타낸다. $\gamma^7, \gamma^8, \gamma^9, \gamma^{10}, \gamma^{11}, \gamma^{12}, \gamma^{13}$ 및 γ^{14} 는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 그리고 탄소수 6 ~ 12 의 아릴기 및 아르알킬기를 나타내고, 적어도 1 개의 기가 아릴기 또는 아르알킬기이다. $\delta^4, \delta^5, \delta^6, \delta^7$ 은 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기를 나타낸다.)

[0306]

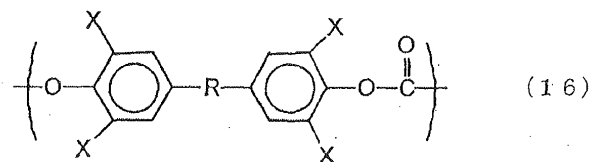
실리콘계 난연제의 배합량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부이고, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 5 중량부이다.

[0307]

(iV-3) 할로겐계 난연제

[0308]

할로겐계 난연제로는, 브롬화폴리카보네이트 (올리고머를 포함한다) 가 특히 바람직하다. 브롬화폴리카보네이트는 내열성이 우수하고, 또한 대폭으로 난연성을 향상시킬 수 있다. 본 발명에서 사용하는 브롬화폴리카보네이트는, 하기 식 (16) 으로 나타내는 구성 단위가 전체 구성 단위의 적어도 60 몰%, 바람직하게는 적어도 80 몰% 이고, 특히 바람직하게는 실질적으로 하기 식 (16) 으로 나타내는 구성 단위로 이루어지는 브롬화폴리카보네이트 화합물이다.



[0309]

[0310]

(식 (16) 중, X 는 브롬 원자, R 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬리덴기 또는 $-\text{SO}_2-$ 이다.)

[0311]

또한, 이러한 식 (16) 에 있어서, 바람직하게는 R 은 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필리덴기, $-\text{SO}_2-$, 특히 바람

직하게는 이소프로필리덴기를 나타낸다.

- [0312] 브롬화폴리카보네이트는, 잔존하는 클로로포메이트기 말단이 적고, 말단 염소량이 0.3 ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 ppm 이하이다. 이러한 말단 염소량은 시료를 염화메틸렌에 용해시키고, 4-(p-니트로벤질)피리딘을 첨가하여 말단 염소 (말단 클로로포메이트) 와 반응시키고, 이것을 자외 가시 분광 광도계 (히타치 제작소 제조 U-3200) 에 의해 측정하여 구할 수 있다. 말단 염소량이 0.3 ppm 이하이면, 폴리카보네이트 수지 조성물의 열 안정성이 보다 양호해지고, 더욱 고온의 성형이 가능해져, 그 결과 성형 가공성이 보다 우수한 수지 조성물이 제공된다.
- [0313] 또한 브롬화폴리카보네이트는, 잔존하는 수산기 말단이 적은 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 브롬화폴리카보네이트의 구성 단위 1 몰에 대하여, 말단 수산기량이 0.0005 몰 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0003 몰 이하이다. 말단 수산기량은, 시료를 증클로로포름에 용해시키고, ¹H-NMR 법에 의해 측정하여 구할 수 있다. 이러한 말단 수산기량이면, 수지 조성물의 열 안정성이 더욱 향상되어 바람직하다.
- [0314] 브롬화폴리카보네이트의 비점도는, 바람직하게는 0.015 ~ 0.1 의 범위, 보다 바람직하게는 0.015 ~ 0.08 의 범위이다. 브롬화폴리카보네이트의 비점도는, 전술한 본 발명의 A 성분인 폴리카보네이트 수지의 점도 평균 분자량을 산출하는 데에 있어서 사용한 상기 비점도의 산출식에 따라 산출된 것이다.
- [0315] 할로겐계 난연제의 배합량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 바람직하게는 1 ~ 25 중량부이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 중량부이다.
- [0316] (v) 열선 흡수능을 갖는 화합물
- [0317] 본 발명의 수지 조성물은, 열선 흡수능을 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 이러한 화합물로는 프탈로시아닌계 근적외선 흡수제, ATO, ITO, 산화이리듐 및 산화루테튬 등의 금속 산화물계 근적외선 흡수제, 붕화탄, 붕화세륨 및 붕화텅스텐 등의 금속 붕화물계 근적외선 흡수제 등의 근적외 흡수능이 우수한 각종 금속 화합물, 그리고 탄소 필러가 바람직하게 예시된다. 이러한 프탈로시아닌계 근적외선 흡수제로는 예를 들어 미즈이 화학 (주) 제조 MIR-362 가 시판되어 용이하게 입수 가능하다. 탄소 필러로는 카본 블랙, 그래파이트 (천연, 및 인공 모두 포함한다) 및 풀러렌 등이 예시되고, 바람직하게는 카본 블랙 및 그래파이트이다. 이들은 단체 또는 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0318] 프탈로시아닌계 근적외선 흡수제의 함유량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 0.0005 ~ 0.2 중량부가 바람직하고, 0.0008 ~ 0.15 중량부가 보다 바람직하고, 0.001 ~ 0.1 중량부가 더욱 바람직하다. 금속 산화물계 근적외선 흡수제, 금속 붕화물계 근적외선 흡수제 및 탄소 필러의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물 중, 0.1 ~ 200 ppm (중량 비율) 의 범위가 바람직하고, 0.5 ~ 150 ppm 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0319] (vi) 광 확산제
- [0320] 본 발명의 수지 조성물에는, 광 확산제를 배합하여 광 확산 효과를 부여할 수 있다. 이러한 광 확산제로는 고분자 미립자, 탄산칼슘과 같은 저굴절률의 무기 미립자, 및 이들의 복합물 등이 예시된다. 이러한 고분자 미립자는, 이미 폴리카보네이트 수지의 광 확산제로서 공지된 미립자이다. 보다 바람직하게는 입경 수 μm 의 아크릴 가교 입자 및 폴리오르가노실세스퀴옥산으로 대표되는 실리콘 가교 입자 등이 예시된다. 광 확산제의 형상은 구형, 원반형, 주형, 및 부정형 등이 예시된다. 이러한 구형은, 완전 구일 필요는 없고 변형되어 있는 것을 포함하며, 이러한 주형은 입방체를 포함한다. 바람직한 광 확산제는 구형이고, 그 입경은 균일할수록 바람직하다.
- [0321] 광 확산제의 함유량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 바람직하게는 0.005 ~ 20 중량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 5 중량부이다. 또한, 광 확산제는 2 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0322] (vii) 광 고반사용 백색 안료
- [0323] 본 발명의 수지 조성물에는, 광 고반사용 백색 안료를 배합하여 광 반사 효과를 부여할 수 있다. 이러한 백색 안료로는 이산화티탄 (특히 실리콘 등 유기 표면 처리제에 의해 처리된 이산화티탄) 안료가 특히 바람직하다. 이러한 광 고반사용 백색 안료의 함유량은, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 3 ~ 30 중량부가 바람직하고, 8 ~ 25 중량부가 보다 바람직하다. 또한, 광 고반사용 백색 안료는 2 종 이상을 병용할 수 있다.

- [0324] (viii) 대전 방지제
- [0325] 본 발명의 수지 조성물에는, 대전 방지 성능이 요구되는 경우가 있으며, 이러한 경우 대전 방지제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0326] 이러한 대전 방지제로는, 예를 들어 (1) 도데실벤젠술포산포스포늄염으로 대표되는 아릴술포산포스포늄염, 및 알킬술포산포스포늄염 등의 유기 술포산포스포늄염, 그리고 테트라플루오로붕산포스포늄염과 같은 붕산포스포늄염을 들 수 있다. 그 포스포늄염의 함유량은 A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 5 중량부 이하가 적절하고, 바람직하게는 0.05 ~ 5 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 4.5 중량부, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 4 중량부의 범위이다.
- [0327] 대전 방지제로는 예를 들어, (2) 유기 술포산리튬, 유기 술포산나트륨, 유기 술포산칼륨, 유기 술포산세슘, 유기 술포산루비듐, 유기 술포산칼슘, 유기 술포산마그네슘, 및 유기 술포산바륨 등의 유기 술포산알칼리 (토) 금속염을 들 수 있다. 이러한 금속염은 전술한 바와 같이, 난연제로서도 사용된다. 이러한 금속염은, 보다 구체적으로는 예를 들어 도데실벤젠술포산의 금속염이나 퍼플루오로알칸술포산의 금속염 등이 예시된다. 유기 술포산알칼리 (토) 금속염의 함유량은 A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 중량부 이하가 적절하고, 바람직하게는 0.001 ~ 0.4 중량부, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.3 중량부이다. 특히 칼륨, 세슘, 및 루비듐 등의 알칼리 금속염이 바람직하다.
- [0328] 대전 방지제로는, 예를 들어 (3) 알킬술포산암모늄염, 및 아릴술포산암모늄염 등의 유기 술포산암모늄염을 들 수 있다. 그 암모늄염은 A 성분 100 중량부를 기준으로 하여, 0.05 중량부 이하가 적절하다.
- [0329] 대전 방지제로는, 예를 들어 (4) 폴리에테르에스테르아미드와 같은 폴리(옥시알킬렌)글리콜 성분을 그 구성 성분으로서 함유하는 폴리머를 들 수 있다. 그 폴리머는 A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 5 중량부 이하가 적절하다.
- [0330] (ix) 그 밖의 첨가제
- [0331] 본 발명의 수지 조성물에는, A 성분 이외의 열가소성 수지, 고무질 중합체, 그 밖의 유동 개질제, 향균제, 유동 파라핀과 같은 분산제, 광 촉매제 방오제 및 포토크로믹제 등을 배합할 수 있다.
- [0332] A 성분 이외의 열가소성 수지로는, 시클로헥산디메탄올 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 (이른바 PET-G 수지), 폴리에틸렌나프탈레이트 수지, 및 폴리부틸렌나프탈레이트 수지 등), 폴리메틸메타크릴레이트 수지 (PMMA 수지), 고리형 폴리올레핀 수지, 폴리락트산 수지, 폴리카프로락톤 수지, 열가소성 불소 수지 (예를 들어 폴리불화비닐리덴 수지로 대표된다), 그리고 폴리올레핀 수지 (폴리에틸렌 수지, 에틸렌-(α -올레핀) 공중합체 수지, 폴리프로필렌 수지, 및 프로필렌-(α -올레핀) 공중합체 수지 등) 가 예시된다. 고무질 중합체로는, 각종 코어-셸형 그래프트 공중합체 및 열가소성 엘라스토머가 예시된다. 상기 다른 열가소성 수지 및 고무질 중합체는, A 성분 100 중량부를 기준으로 하여 10 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 중량부 이하가 바람직하다.
- [0333] (수지 조성물의 제조)
- [0334] 본 발명의 수지 조성물을 제조하는 데에는, 임의의 방법이 채용된다.
- [0335] 예를 들어 A 성분, B 성분, C 성분, D 성분, E 성분 및 임의로 다른 첨가제를, V 형 블렌더, 헨셀 믹서, 메카노 케미컬 장치, 압출 혼합기 등의 예비 혼합 수단을 이용하여 충분히 혼합한 후, 필요에 따라 압출 조립기나 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.
- [0336] 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 성분에 혼합 또는 압출기에 직접 공급하는 방법을 들 수 있다.
- [0337] 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 도중에 공급하는 방법 등도 들 수 있다. 또한, 배합하는 성분에 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 압출기로의 공급에 이른바 액주 장치,

또는 액침 장치를 사용할 수 있다.

- [0338] 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. 또한 압출 원료 중에 혼입된 이물질 등을 제거하기 위한 스크린을 압출기 다이스부 앞의 존에 설치하여, 이물질을 수지 조성물로부터 제거하는 것도 가능하다. 이러한 스크린으로는 금망, 스크린 체인저, 소결 금속 플레이트 (디스크 필터 등) 등을 들 수 있다.
- [0339] 용융 혼련기로는 2 축 압출기 외에 벤버리 믹서, 혼련 롤, 단축 압출기, 3 축 이상의 다축 압출기 등을 들 수 있다.
- [0340] 상기와 같이 압출된 수지는, 직접 절단하여 펠릿화하거나, 또는 스트랜드를 형성한 후 이러한 스트랜드를 펠릿 타이저로 절단하여 펠릿화된다. 펠릿화에 있어서 외부의 먼지 등의 영향을 저감시킬 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, 미스 컷물의 저감, 운송 또는 수송시에 발생하는 미소 가루의 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.
- [0341] 또한 펠릿의 형상은, 원주, 각주, 및 구상 등 일반적인 형상을 취할 수 있지만, 보다 바람직하게는 원주이다. 이러한 원주의 직경은 바람직하게는 1 ~ 5 mm, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 4 mm, 더욱 바람직하게는 2 ~ 3.3 mm 이다. 한편, 원주의 길이는 바람직하게는 1 ~ 30 mm, 보다 바람직하게는 2 ~ 5 mm, 더욱 바람직하게는 2.5 ~ 3.5 mm 이다.
- [0342] 본 발명의 수지 조성물은, 통상적으로 상기와 같이 제조된 펠릿을 사출 성형하여 성형품을 얻음으로써 각종 제품을 제조할 수 있다. 이러한 사출 성형에 있어서는, 통상적인 성형 방법뿐만 아니라, 사출 압축 성형, 사출 프레스 성형, 가스 어시스트 사출 성형, 발포 성형 (초임계 유체를 주입하는 방법을 포함한다), 인서트 성형, 인몰드 코팅 성형, 단열 금형 성형, 급속 가열 냉각 금형 성형, 2 색 성형, 샌드위치 성형, 및 초고속 사출 성형 등을 들 수 있다. 또한 성형은 콜드 러너 방식 및 핫 러너 방식 모두 선택할 수 있다.
- [0343] 또한 본 발명의 수지 조성물은, 압출 성형에 의해 각종 이형 압출 성형품, 시트, 필름 등의 형태로 사용할 수도 있다. 또한 시트, 필름의 성형에는 인플레이션법이나, 캘린더법, 캐스팅법 등도 사용 가능하다. 또한 특정한 연신 조작을 가함으로써 열수축 튜브로서 성형하는 것도 가능하다. 또한 본 발명의 수지 조성물을 회전 성형이나 블로우 성형 등에 의해 성형품으로 하는 것도 가능하다.
- [0344] 이로써 양호한 기계적 강도, 웰드 강도, 난연성을 겸비하는 수지 조성물 그리고 성형품이 제공된다. 즉, 본 발명에 의하면, (A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여, (B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부, (C) 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부, (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고 (E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 수지 조성물을 용융 성형한 성형품이 제공된다.
- [0345] 본 발명의 수지 조성물이 이용되는 성형품은, 각종 전자·전기 기기 부품, 카메라 부품, OA 기기 부품, 정밀 기계 부품, 기계 부품, 차량 부품, 그 외 농업 자재, 반송 용기, 유희 도구 및 잡화 등의 각종 용도, 특히 컴퓨터, 노트북, 울트라북, 태블릿, 휴대 전화용 하우징에 유용하고, 그 나타내는 산업상의 효과는 각별하다. 또한 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 성형품에는, 각종 표면 처리를 실시하는 것이 가능하다. 여기서 말하는 표면 처리란, 증착 (물리 증착, 화학 증착 등), 도금 (전기 도금, 무전해 도금, 용융 도금 등), 도장, 코팅, 인쇄 등의 수지 성형품의 표층 상에 새로운 층을 형성시키는 것으로서, 통상적인 폴리카보네이트 수지에 사용되는 방법을 적용할 수 있다. 표면 처리로는, 구체적으로는, 하드 코트, 발수·발유 코트, 자외선 흡수 코트, 적외선 흡수 코트, 그리고 메탈라이징 (증착 등) 등의 각종 표면 처리가 예시된다. 하드 코트는 특히 바람직하고 또한 필요로 하는 표면 처리이다. 더하여, 본 발명의 수지 조성물은, 개량된 금속 밀착성을 갖는 점에서, 증착 처리 및 도금 처리의 적용도 바람직하다. 이렇게 하여 금속층이 형성된 성형품은, 전자파 실드 부품, 도전 부품, 및 안테나 부품 등에 이용할 수 있다. 이러한 부품은 특히 시트상 및 필름상이 바람직하다.

- [0346] <웰드 강도를 향상시키는 방법>
- [0347] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 및 편평 단면 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물에, 밀착성 개량제 (C 성분) 를 첨가하면, 수지 조성물의 웰드 강도, 난연성, 강성이 향상되는 것을 알아낸 것에 기초한다.
- [0348] 본 발명은 (A) 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분) 및 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분) 으로 이루어지는 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여,
- [0349] (B) 섬유 단면의 장경의 평균값이 10 ~ 50 μm , 장경과 단경의 비 (장경/단경) 의 평균값이 1.5 ~ 8 인 편평 단면 유리 섬유 (B 성분) 10 ~ 300 중량부, (D) 인계 난연제 (D 성분) 5 ~ 45 중량부, 그리고
- [0350] (E) 함불소 적하 방지제 (E 성분) 0.01 ~ 3 중량부,
- [0351] 를 함유하고, 또한 수지 조성물 중의 A-1 성분 유래의 폴리디오르가노실록산 함유량이 0.05 ~ 4.00 중량% 인 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물의 웰드 강도를 향상시키는 방법으로서, 수지 성분 (A 성분) 100 중량부에 대하여, 밀착성 개량제 (C 성분) 5 ~ 25 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법을 포함한다.
- [0352] 여기서, 웰드란, 캐비티 내를 유동하는 용융 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물이 합류할 때에, 합류 부분이 완전하게 용해되지 않기 때문에 발생하는 경계선으로서, 이 웰드에서 기인한 유리 섬유의 배향 불균일에 의해 강도 저하가 발생하는 경우가 있다. 본 발명에 의하면, 이 웰드 강도가 향상된다.
- [0353] 실시예
- [0354] 본 발명자가 현재 최선이라고 생각하는 본 발명의 형태는, 상기의 각 요건의 바람직한 범위를 집약한 것이 되는데, 예를 들어, 그 대표예를 하기의 실시예 중에 기재한다. 물론 본 발명은 이들 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0355] (I) 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물의 평가
- [0356] (i) 폴리디오르가노실록산 성분 함유량
- [0357] 니혼 전자 주식회사 제조 JNM-AL400 을 이용하여 수지 조성물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하고, 2 가 페놀 (I) 유래의 피크의 적분비와 하이드록시아릴 말단 폴리디오르가노실록산 (II) 유래의 피크의 적분비를 비교함으로써 산출하였다.
- [0358] (ii) 굴곡 탄성률, 굴곡 강도
- [0359] ISO178 (측정 조건 23 $^{\circ}\text{C}$) 에 준거하여 측정하였다. 또한, 시험편은, 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업 (주) 제조 SG-150U) 에 의해 실린더 온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성형하였다. 본 발명의 유리 섬유 강화 폴리카보네이트 수지 조성물은, 굴곡 탄성률을 4 GPa 이상, 굴곡 강도를 100 MPa 이상으로 할 필요가 있다.
- [0360] (iii) 웰드 강도 유지율
- [0361] 굴곡 강도 (웰드 유, 웰드 무) 를 ASTM D638 타입 I 의 시험편을 사용하여 측정하였다. 웰드를 갖는 시험편은, 시험편의 양측에 형성한 사이드 게이트로부터 충전시켜 시험편 중앙부에 웰드를 제조하였다. 또한, 웰드가 없는 시험편은 일방의 게이트를 봉쇄하여, 제조하였다. 얻어진 시험편을 ASTM D790 (측정 조건 23 $^{\circ}\text{C}$) 에 준거하여 측정하였다. 또한, 시험편은, 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업 (주) 제조 SG-150U) 에 의해 실린더 온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성형하였다. 상기의 방법으로 측정된 웰드 유의 굴곡 강도 및 웰드 무의 굴곡 강도로부터 하기 식을 이용하여, 웰드 강도 유지율을 산출하였다.
- [0362] 웰드 강도 유지율 (%) = [(웰드 유의 굴곡 강도)/(웰드 무의 굴곡 강도)] \times 100
- [0363] (iv) 난연성
- [0364] UL94 규격에 준거하여, 두께 0.5 mm 및 0.8 mm 로 UL94 랭크를 평가하였다. 또한, 시험편은 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업 (주) 제조 SG-150U) 에 의해 실린더 온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 금형 온도 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 성형하였다.
- [0365] (v) 샤르피 충격 강도
- [0366] 상기 (i) 과 동일 조건으로 성형한 시험편 (치수 : 길이 80 mm \times 폭 10 mm \times 두께 4 mm) 을, 온도 23 $^{\circ}\text{C}$ 및 상대 습도 50 %RH 의 분위기하에 있어서 ISO179 에 준거한 방법에 의해 샤르피 충격 강도를 측정하였다. 이 수치가 클수록 수지 조성물의 내충격성이 우수한 것을 의미한다.

- [0367] (vii) 인장 파단 응력
- [0368] IS0527 (측정 조건 23 ℃) 에 준거하여 측정하였다. 또한, 시험편은, 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업 (주) 제조 SG-150U) 에 의해 실린더 온도 280 ℃, 금형 온도 70 ℃ 에서 성형하였다.
- [0369] [실시에 1 ~ 31, 비교예 1 ~ 6]
- [0370] 방향족 폴리카보네이트 수지 (A-2 성분), 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (A-1 성분), 편평 단면 유리 섬유 (B 성분), 밀착성 개량제 (C 성분) 및 각종 첨가제 (D ~ F 성분) 를 표 1, 2 에 기재된 각 배합량으로, 블렌더로 혼합한 후, 벤트식 2 축 압출기를 이용하여 용융 혼련하여 펠릿을 얻었다. 사용한 각종 첨가제는, 각각 배합량의 10 ~ 100 배의 농도를 기준으로 미리 폴리카보네이트 수지와와 예비 혼합물을 제조한 후, 블렌더에 의한 전체의 혼합을 실시하였다. 벤트식 2 축 압출기는 (주) 니혼 제강소 제조 : TEX-30XSST (완전 맞물림, 동일 방향 회전, 2 조 나사 스크루) 를 사용하였다. 압출 조건은 토출량 20 kg/h, 스크루 회전수 150 rpm, 벤트의 진공도 3 kPa 이고, 또한 압출 온도는 제 1 공급구부터 제 2 공급구까지 280 ℃, 제 2 공급구부터 다이스 부분까지 290 ℃ 로 하였다.
- [0371] 또한, 강화 충전제 (F 성분) 은 상기 압출기의 사이드 피더를 사용하여 제 2 공급구로부터 공급하고, 나머지 폴리카보네이트 수지 및 첨가제는 제 1 공급구로부터 압출기에 공급하였다. 여기서 말하는 제 1 공급구란 다이스로부터 가장 떨어진 공급구이고, 제 2 공급구란 압출기의 다이스와 제 1 공급구 사이에 위치하는 공급구이다. 얻어진 펠릿을 80 ℃ 에서 5 시간, 열풍 순환식 건조기로 건조시킨 후, 사출 성형기를 이용하여, 평가용의 시험편을 성형하였다. 각 평가 결과를 표 1, 2 에 나타냈다.
- [0372] 또한, 비교예 4 에 있어서는, 서징에 의한 스트랜드 절단이 단속적으로 발생하여, 연속 생산이 불가능하였다.
- [0373] 표 1, 2 중의 기호 표기의 각 성분은 하기와 같다.
- [0374] (A-1 성분)
- [0375] PC-PDMS-1 : 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (점도 평균 분자량 19,800, PDMS 량 4.2 %, PDMS 중합도 37)
- [0376] PC-PDMS-2 : 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (점도 평균 분자량 19,800, PDMS 량 8.4 %, PDMS 중합도 37)
- [0377] PC-PDMS-3 : 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (점도 평균 분자량 19,800, PDMS 량 4.2 %, PDMS 중합도 8)
- [0378] PC-PDMS-4 : 폴리카보네이트-폴리디오르가노실록산 공중합 수지 (점도 평균 분자량 19,800, PDMS 량 4.2 %, PDMS 중합도 150)
- [0379] (A-2 성분)
- [0380] PC : 방향족 폴리카보네이트 수지 [비스페놀 A 와 포스젠으로부터 통상적인 방법에 의해 만들어진 점도 평균 분자량 19,800 의 폴리카보네이트 수지 분말, 테이진 화성 (주) 제조 펜라이트 L-1225WX]
- [0381] (B 성분)
- [0382] HGF-1 : 편평 단면 흡드 글래스 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 : CSG 3PA-830, 장경 28 μm, 단경 7 μm, 컷 길이 3 mm, 에폭시계 집속제)
- [0383] HGF-2 : 편평 단면 흡드 글래스 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 : CSG 3PA-820, 장경 28 μm, 단경 7 μm, 컷 길이 3 mm, 우레탄계 집속제)
- [0384] GF : 원형 단면 흡드 글래스 섬유 (닛토 방직 (주) 제조 ; 3PE937, 직경 13 μm, 컷 길이 3 mm, 아미노실란 처리 표면 처리 및 에폭시계 집속제)
- [0385] (C 성분)
- [0386] FP-1 : 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (미즈비시 화학 (주) 제조 : jER1256, 에폭시 당량 : 8,000 g/eq, Mw = 26,600)
- [0387] FP-2 : 비스페놀 A 형 페녹시 수지 (InChem 사 제조 : PKHB, 에폭시 당량 : 277 g/eq, Mw = 13,700)

- [0388] GMA : 글리시딜메타크릴레이트 (미츠비시 레이온 (주) 제조 : 메타블렌 P-1900, 에폭시 당량 : 158 g/eq, Mw = 48,000)
- [0389] PBT : 폴리부틸렌테레프탈레이트 (폴리플라스틱스 (주) 제조 : 쥘라넥스 500 FP EF202X, IV 치 : 0.85, 말단 카르복실기 : 55 eq/ton)
- [0390] PET : 폴리에틸렌테레프탈레이트 (테이진 화성 (주) 제조 : TRN-MTJ, IV 치 : 0.54, 말단 카르복실기 : 18 eq/ton)
- [0391] PAR : 폴리알릴레이트 (IV 치 : 0.64, 말단 카르복실기 : 10 eq/ton)
- [0392] (D 성분)
- [0393] FR-1 : 레조르시놀비스(디-2,6-자일릴)포스페이트 (다이하치 화학 공업 (주) 제조 : PX-200)
- [0394] FR-2 : 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트) (다이하치 화학 공업 (주) 제조 : CR-741)
- [0395] FR-3 : 포스파젠 화합물 ((주) 후시미 제약소 제조 : FP-110)
- [0396] (E 성분)
- [0397] PTFE : 피브릴 형성능을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 (다이킨 공업 (주) 제조 : 폴리프레온 MPA FA500)
- [0398] (F 성분)
- [0399] TAL : 텔크 (모리 화성 (주) 제조 : UPN HST0.8)
- [0400] MIC : 마이카 (킨세이마텍 (주) 제조 : KDM200)
- [0401] WSN : 윌라스토나이트 (NYCO 사 제조 : NYGLOS4)

표 1

표 1 (1/5)

실시예				1	2	3	4	5	6	7	
조성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부	20							
		PC-PDMS-2			2	10			55	10	
		PC-PDMS-3						20			
		PC-PDMS-4							20		
	A-2 성분	PC		80	98	90	80	80	45	90	
	B 성분	HGF-1		110	110	110	110	110	10	300	
		HGF-2									
		GF									
	C 성분	GMA		8	8	8	8	8	8	8	
		FP-1									
		FP-2									
		PET									
		PBT									
	D 성분	FR-1		25	25	25	25	25	5	45	
		FR-2									
		FR-3									
	E 성분	PTFE		1	1	1	1	1	0.5	1	
	F 성분	TAL		4	4	4	4	4	2	4	
		MIC									
		WSN									
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.34	0.07	0.34	0.34	0.34	3.68	0.18		
평가결과	굴곡 탄성률		GPa	15	15	15	15	15	4	20	
	굴곡 강도		MPa	200	200	200	200	200	130	250	
	웰드 강도 유지율		%	80	85	85	70	80	95	60	
	난연성	0.5mm 두께	-	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	
		0.8mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	샤르피 충격 강도		KJ / m ²	11	11	11	10	13	7	7	
	인장 파단 응력		MPa	150	150	150	150	150	120	170	

[0402]

표 1 (2/5)

실시예			8	9	10	11	12	13	
조성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부						
		PC-PDMS-2		10	10	10	10	10	
		PC-PDMS-3							
		PC-PDMS-4							
	A-2 성분	PC		90	90	90	90	90	90
	B 성분	HGF-1			110	60	90	110	140
		HGF-2		110					
		GF							
	C 성분	GMA		8					
		FP-1							
		FP-2							
		PET			8				
		PBT				8	8	8	8
		PAR							
	D 성분	FR-1		25	25	25	25	25	25
		FR-2							
		FR-3							
	E 성분	PTFE		1	1	1	1	1	1
	F 성분	TAL		4	4	4	4	4	4
		MIC							
WSN									
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.34	0.34	0.42	0.37	0.34	0.30	
평가결과	골곡 탄성률		GPa	15	15	10	13	15	16
	골곡 강도		MPa	190	200	200	200	200	200
	웰드 강도 유지율		%	50	80	90	90	90	90
	난연성	0.5mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		0.8mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	샤르피 충격 강도		KJ/m ²	11	9	18	17	16	15
	인장 파단 응력		MPa	140	150	150	150	150	150

[0403]

표 1 (3/5)

실시예			14	15	16	17	18	19	
조 성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부						
		PC-PDMS-2	10	10	10	10	10	10	
		PC-PDMS-3							
		PC-PDMS-4							
	A-2 성분	PC	90	90	90	90	90	90	
	B 성분	HGF-1	110	110	110	110	110	110	
		HGF-2							
		GF							
	C 성분	GMA		5	25	8	8	8	
		FP-1							
		FP-2							
		PET							
		PBT							
		PAR	8						
	D 성분	FR-1	25	25	25			25	
		FR-2				25			
		FR-3					25		
	E 성분	PTFE	1	1		1	1	1	
	F 성분	TAL	4	4	4	4	4		
		MIC						4	
WSN									
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.34	0.34	0.32	0.34	0.34	0.34	
평 가 결 과	굴곡 탄성률		GPa	15	15	15	15	15	15
	굴곡 강도		MPa	200	200	210	210	210	210
	웰드 강도 유지율		%	75	70	90	90	90	90
	난연성	0.5mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		0.8mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	샤르피 충격 강도		KJ/m ²	9	8	10	10	10	10
	인장 파단 응력		MPa	150	150	150	150	150	150

[0404]

표 1 (4/5)

실시에			20	21	22	23	24	25	
조성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부						
		PC-PDMS-2		10	6	17	70	10	10
		PC-PDMS-3							
		PC-PDMS-4							
	A-2 성분	PC	90	94	83	30	90	90	
	B 성분	HGF-1	110	10	300	110	110	110	
		HGF-2							
		GF							
	C 성분	GMA	8			8	8		
		FP-1							
		FP-2							
		PET							
		PBT		25	5			8	
	D 성분	FR-1	25	25	45	25	25	25	
		FR-2							
		FR-3							
	E 성분	PTFE	1	0.5	2	1	1	1	
	F 성분	TAL		2	7	4	8		
MIC									
WSN		4							
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.34	0.31	0.31	2.37	0.33	0.34	
평가 결과	굴곡 탄성률		GPa	15	4	20	15	15	15
	굴곡 강도		MPa	210	130	250	200	200	200
	웰드 강도 유지율		%	90	95	60	75	70	90
	난연성	0.5mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
		0.8mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	샤르피 충격 강도		KJ/m ²	10	6	7	9	7	16
인장 파단 응력		MPa	150	120	170	150	140	150	

[0405]

표 1 (5/5)

실시에			26	27	28	29	30	31	
조성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부						
		PC-PDMS-2	10	10	10	10	10	10	
		PC-PDMS-3							
		PC-PDMS-4							
	A-2 성분	PC	90	90	90	90	90	90	
	B 성분	HGF-1	110	110	110	110	110	110	
		HGF-2							
		GF							
	C 성분	GMA							
		FP-1	8		8	8			
		FP-2		8			8	8	
		PET							
		PBT							
	D 성분	PAR							
		FR-1	25	25					
		FR-2			25		25		
		FR-3				25		25	
	E 성분	PTFE	1	1	1	1	1	1	
	F 성분	TAL	4	4	4	4	4	4	
		MIC							
WSN									
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
평가결과	굴곡 탄성률		GPa	15	15	15	15	15	15
	굴곡 강도		MPa	210	200	210	210	200	200
	웰드 강도 유지율		%	90	85	90	90	85	85
	난연성	0.5mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
		0.8mm 두께	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	샤르피 충격 강도		KJ/m ²	19	18	10	10	18	18
	인장 파단 응력		MPa	160	160	150	150	160	160

[0406]

표 2

				비교예					
				1	2	3	4	5	6
조성	A-1 성분	PC-PDMS-1	중량부						
		PC-PDMS-2		70	10	10	6	17	
		PC-PDMS-3							
		PC-PDMS-4							
	A-2 성분	PC		100	30	90	90	94	83
		HGF-1		110	7	350		10	300
	B 성분	HGF-2							
		GF					110		
		GMA		8	8	8	8		
	C 성분	FP-1							
		FP-2							
		PET							
		PBT						35	3
		PAR							
	D 성분	FR-1		25	25	25	25	25	45
		FR-2							
		FR-3							
	E 성분	PTFE		1	1	1	1	0.5	2
		TAL		4	4	8	4	2	7
	F 성분	MIC							
WSN									
폴리디오르가노실록산 함유량		중량%	0.00	4.11	0.17	0.34	0.29	0.31	
평가 결과	굴곡 탄성률		GPa	15	2	연속 생산 불가	12	4	20
	굴곡 강도		MPa	200	95		185	130	250
	웰드 강도 유지율		%	90	97		40	95	40
	난연성	0.5mm 두께	-	V-2	V-1		V-1	V-2	V-0
		0.8mm 두께	-	V-2	V-1		V-1	V-2	V-0
	샤르피 충격 강도		KJ/m ²	8	15		10	5	7
	인장 파단 응력		MPa	150	100		135	145	155

[0407]

[0408] 발명의 효과

[0409] 본 발명의 수지 조성물은 웰드 강도, 강성이 우수하고, 더욱 양호한 난연성을 겸비한다.

[0410] 산업상 이용가능성

[0411] 본 발명의 수지 조성물은 건축물, 건축 자재, 농업 자재, 해양 자재, 차량, 전기·전자 기기, 기계, 그 밖의 각종 분야에 있어서 폭넓게 유용하고, 특히 컴퓨터, 노트북, 울트라북, 태블릿, 휴대 전화용 하우징에 유용하다.