

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0018482
(43) 공개일자 2024년02월13일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 69/00</i> (2006.01) <i>C08G 64/18</i> (2006.01) <i>C08L 25/04</i> (2006.01) <i>C08L 25/10</i> (2006.01) <i>C08L 25/12</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C08L 69/00</i> (2013.01) <i>C08G 64/186</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7042516</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년06월08일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년12월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/023109</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/260073 국제공개일자 2022년12월15일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2021-096806 2021년06월09일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 이데미쓰 고산 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고</p> <p>(72) 발명자 야부카미 미노루 일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이 데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내</p> <p>하니오카 유토 일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1고 이 데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체**(57) 요약**

본 발명은, [1] 특정한 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 특정한 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와, 스타이렌계 수지(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물, 및, [2] 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체이다.

(52) CPC특허분류

C08L 25/04 (2013.01)

C08L 25/10 (2013.01)

C08L 25/12 (2013.01)

(72) 발명자

와타나베 노부히로

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2반 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내

이소자키 도시오

일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2반 1고 이
데미쓰 고산 가부시키키가이샤 내

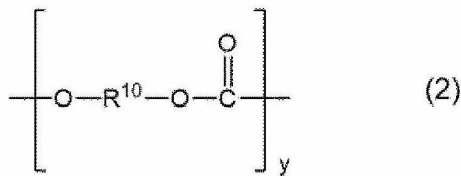
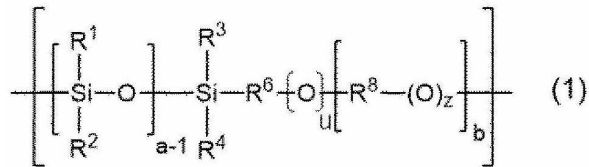
명세서

청구범위

청구항 1

일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와,

스타이렌계 수지(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물.

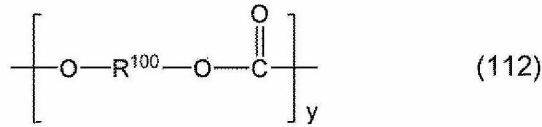
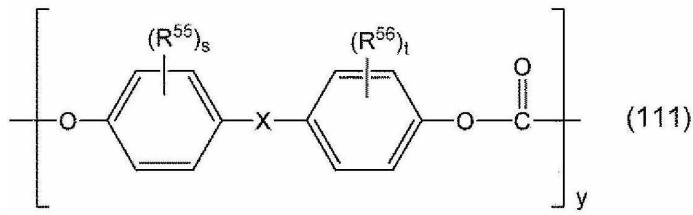


[식 중, $R^1 \sim R^4$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R^6 은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R^8 은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R^{111} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R^{10} 은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



[식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R¹⁰⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

청구항 3

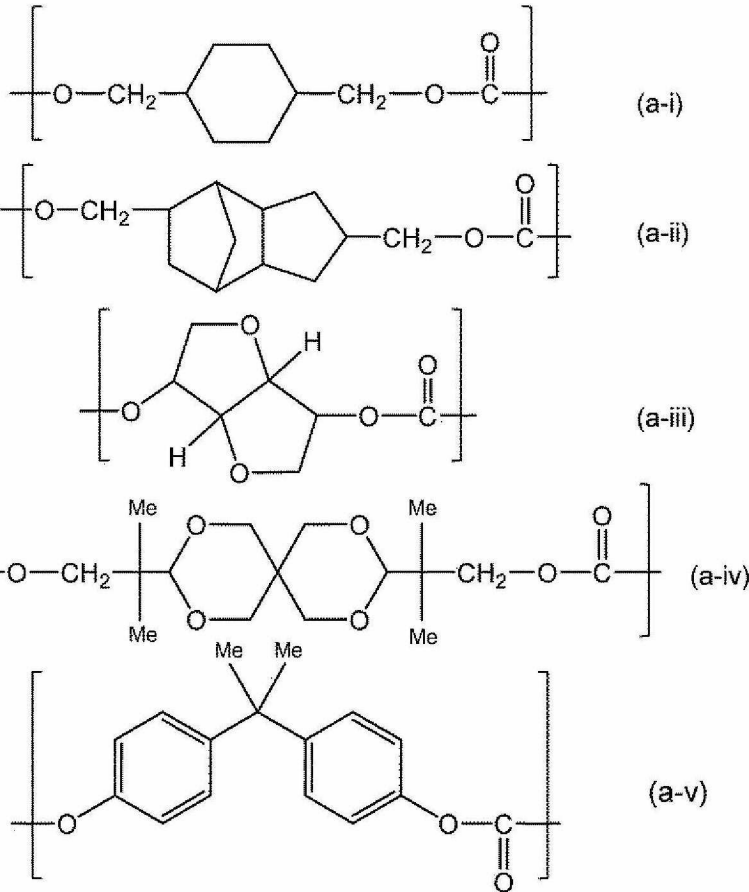
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



청구항 5

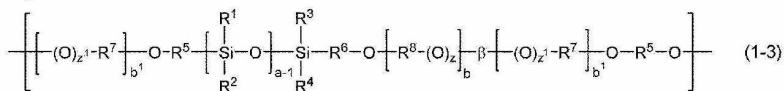
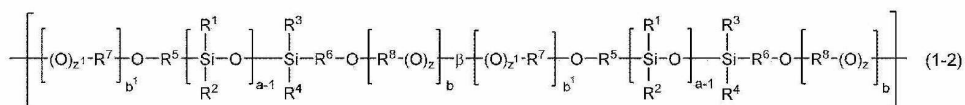
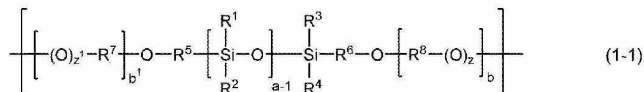
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 a가 2 이상 300 이하의 정수인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 b가 10 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.



[식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1

~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR^{III}-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R⁷은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR^{III}-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R^{III}은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z¹은 0 또는 1을 나타낸다. b¹은 2~200의 정수를 나타낸다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R¹~R⁴가 모두 메틸기인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R⁶이 트라이메틸렌기인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R⁸이 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 또는 트라이메틸렌기이며, 상기 z가 1인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는, JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 파단 신도가 25% 이상인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스타이렌계 수지(B)가 아크릴로나이트릴에서 유래하는 구성 단위 및 스타이렌에서 유래하는 구성 단위를 갖는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스타이렌계 수지(B)가, 내충격성 폴리스타이렌 수지, 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체, 메타크릴산 메틸-스타이렌 공중합체, 메타크릴산 메틸-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체, 아크릴로나이트릴-아크릴산 메틸-스타이렌 공중합체, 및 아크릴로나이트릴-(에틸렌/프로필렌/다이엔 공중합체)-스타이렌 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스타이렌계 수지(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S)와 상기 스타이렌계 수지(B)의 합계를 100 질량%로 했을 때, 1질량% 이상 50질량% 이하인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 용융 중합법에 의해 얻어지는 공중합체인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 다이올 모노머(a1)을 이용하여 얻어지는 공중합체인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 내충격성, 내약품성, 및 난연성 등의 성질이 양호하기 때문에 주목받고 있다. 그 때문에, 전기 및 전자 기기 분야, 자동차 분야 등의 다양한 분야에 있어서 폭넓은 이용이 기대되고 있다.

[0003] 이와 같은 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 관한 기술로서는, 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에 기재된 것을 들 수 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, (a) 하이드록시아릴옥시 정지의 다이메틸실록세인과, (b) 중량 평균 분자량이 3000~24000이며 그리고 OH 말단기와 아릴 말단기의 몰비가 10:90~70:30인 올리고카보네이트를, 해당 (a)와 해당 (b)의 중량비가 1:99와 40:60 사이로, 온도 250~320℃ 및 압력 0.01~100밀리바에서의 용융 상태에서 반응시키는 것을 포함하는 폴리실록세인/폴리카보네이트 블록 공중합 생성물의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 폴리실록세인-폴리카보네이트 블록 공중합물을 제조하기 위한, 적어도 1종의 하이드록시아릴 말단을 갖는 폴리다이알킬실록세인을 적어도 1종의 폴리카보네이트와 용성물 중에서 반응시키는 방법으로서, 상기 방법이, 적어도 1기의 예비 반응기 및 고점도 반응기 및 배출 장치로 이루어지는 반응기의 조합의, 적어도 2 공정으로 행해지는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평10-251408호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2016-532733호 공보

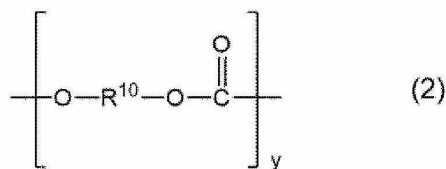
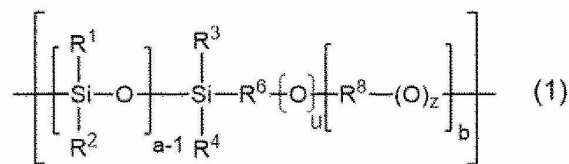
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명자들의 검토에 의하면, 예를 들면 특허문헌 1 및 2에 기재되어 있는 바와 같은, 아릴 말단을 갖는 폴리오가노실록세인을 이용하여 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 대해서, 스타이렌계 수지를 배합하여 이루어지는 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 얻어지는 성형체의 인장 특성에 대하여 개선의 여지가 있는 것이 밝혀졌다.
- [0008] 또, 본 발명자들의 검토에 의하면, 아릴 말단을 갖는 폴리오가노실록세인을 이용하여 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 스타이렌계 수지를 배합하더라도 유동성 향상의 효과가 충분히 얻어지지 않는 것이 밝혀졌다.
- [0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성이 향상된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 또, 본 발명은, 인장 특성이 향상된 폴리카보네이트계 수지 성형체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 특정 구조를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)와, 스타이렌계 수지(B)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지 조성물이, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 향상시킬 수 있는 것을 발견했다.
- [0012] 즉, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 성형체가 제공된다.
- [0013] [1]
- [0014] 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와,
- [0015] 스타이렌계 수지(B)를 함유하는 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0016] [화학식 1]



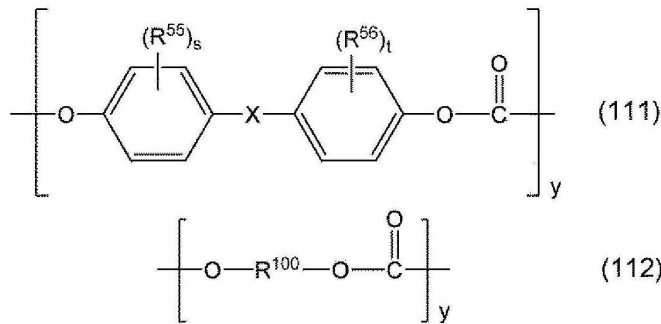
- [0017]
- [0018] [식 중, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어

도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R⁸은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아틸렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 지환족 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

[0019] [2]

[0020] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] [식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아틸알킬렌기, 탄소수 7~15의 아틸알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R¹⁰⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

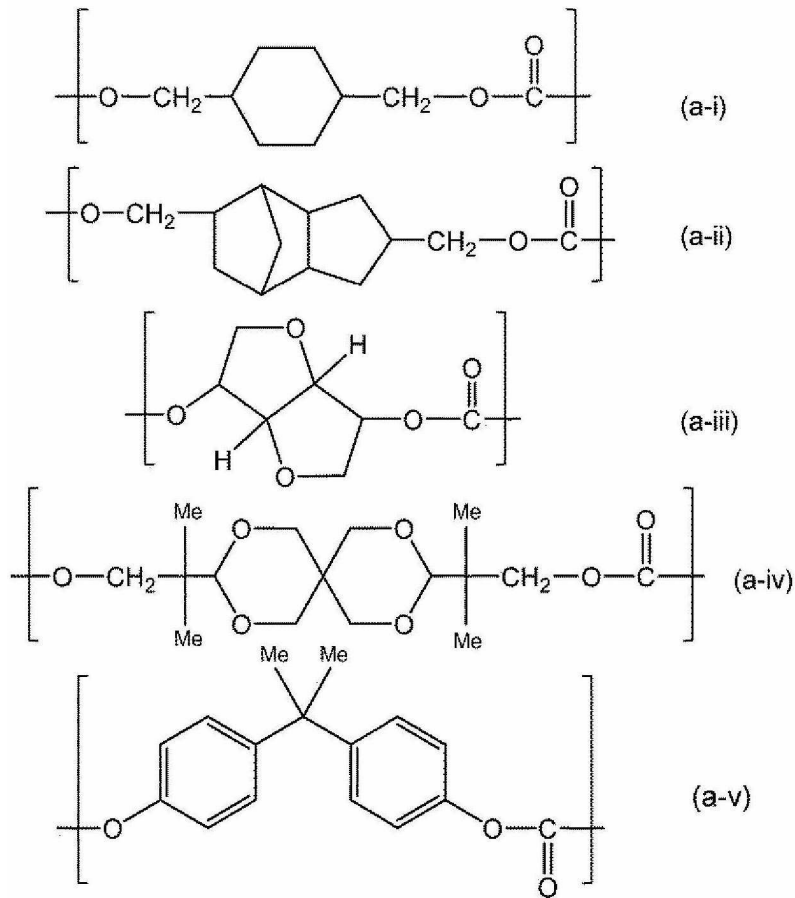
[0024] [3]

[0025] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0026] [4]

[0027] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] [5]

[0031] 상기 a가 2 이상 300 이하의 정수인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

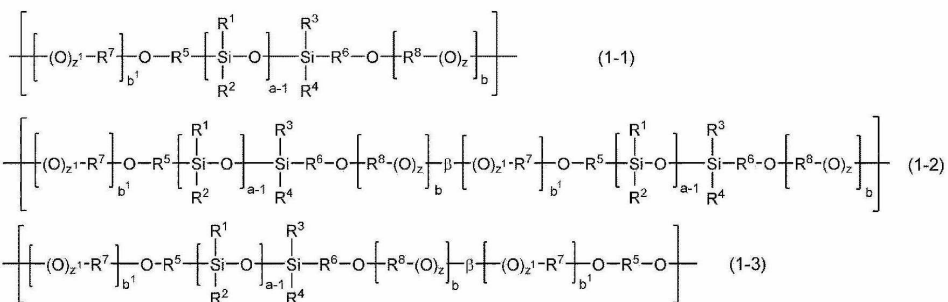
[0032] [6]

[0033] 상기 b가 10 이상인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0034] [7]

[0035] 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해

도 된다. R^7 은, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아틸렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 $-NR^{11}$ -로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R^{11} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다. z^1 은 0 또는 1을 나타낸다. b^1 은 2~200의 정수를 나타낸다. β 는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

- [0039] [8]
- [0040] 상기 $R^1 \sim R^4$ 가 모두 메틸기인, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0041] [9]
- [0042] 상기 R^6 이 트라이메틸렌기인, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0043] [10]
- [0044] 상기 R^8 이 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기($-\text{CH}_2\text{CHMe}-$), 또는 트라이메틸렌기이며, 상기 z 가 1인, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0045] [11]
- [0046] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0047] [12]
- [0048] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 상기 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0049] [13]
- [0050] 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정되는, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는, JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 파단 신도가 25% 이상인, 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0051] [14]
- [0052] 상기 스타이렌계 수지(B)가 아크릴로나이트릴에서 유래하는 구성 단위 및 스타이렌에서 유래하는 구성 단위를 갖는, 상기 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0053] [15]
- [0054] 상기 스타이렌계 수지(B)가, 내충격성 폴리스타이렌 수지, 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체, 메타크릴산 메틸-스타이렌 공중합체, 메타크릴산 메틸-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체, 아크릴로나이트릴-아크릴산 메틸-스타이렌 공중합체, 및 아크릴로나이트릴-(에틸렌/프로필렌/다이엔 공중합체)-스타이렌 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0055] [16]
- [0056] 상기 스타이렌계 수지(B)의 함유량이, 상기 폴리카보네이트계 수지(S)와 상기 스타이렌계 수지(B)의 합계를 100질량%로 했을 때, 1질량% 이상 50질량% 이하인, 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0057] [17]
- [0058] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 용융 중합법에 의해 얻어지는 공중합체인, 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.

- [0059] [18]
- [0060] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는 다이올 모노머(a1)을 이용하여 얻어지는 공중합체인, 상기 [1]~[17] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0061] [19]
- [0062] 상기 [1]~[18] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체.

발명의 효과

- [0063] 본 발명에 의하면, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성이 향상된 폴리카보네이트계 수지 조성물, 및 인장 특성이 향상된 폴리카보네이트계 수지 성형체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 그 성형체에 대하여 상세히 설명한다. 본 명세서에 있어서, 바람직하다고 여겨지고 있는 규정은 임의로 채용할 수 있고, 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 말할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「XX~YY」의 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.

- [0065] 하나의 기술적 사항에 관해서, 「x 이상」 등의 하한치가 복수 존재하는 경우, 또는 「y 이하」 등의 상한치가 복수 존재하는 경우, 당해 상한치 및 하한치로부터 임의로 선택하여 조합할 수 있는 것으로 한다.

- [0066] 1. 폴리카보네이트계 수지 조성물

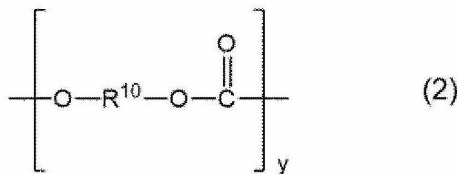
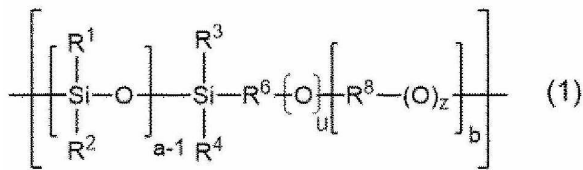
- [0067] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지(S)와, 스타이렌계 수지(B)를 함유한다.

- [0068] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에 의하면, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 향상시킬 수 있다.

- [0069] <폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)>

- [0070] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는다.

- [0071] [화학식 5]



- [0072]
- [0073] [식 중, R¹~R⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. 복수의 R⁸은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되며, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에 -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R¹¹¹

은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 u는 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b는 2~200의 정수를 나타낸다. R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

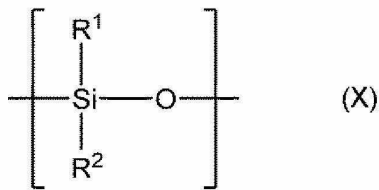
[0074] 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 폴리카보네이트 블록(A-2)와 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 폴리오가노실록세인 구조 부위의 친화성을 높일 수 있다. 그 결과, 성분간의 분리를 줄일 수 있기 때문에, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 향상시킬 수 있다고 추정된다.

[0075] 또한, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조 시에 있어서, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이 유래하는 모노머가 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 그 밖의 원료 성분과의 상용성이 향상된다. 그 결과, 상기 모노머의 반응율을 높여, 폴리오가노실록세인 구조를 높은 랜덤성으로 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 혼입시킬 수 있다고 추정하고 있다. 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 구비함으로써, 공중합할 수 없었던 미반응 폴리오가노실록세인 및 폴리오가노실록세인이 과잉으로 혼입된 공중합체를 적게 할 수 있고, 그 결과, 그들 성분이 원인으로 생기는 성분간의 분리를 줄일 수 있기 때문에, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 향상시킬 수 있다고 추정된다.

[0076] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 구성 단위의 하나인 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함한다.

[0077] 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 주쇄 상에 있어서, 가장 근접하는 2개의 폴리카보네이트 결합 사이에 존재하는 구조 단위이며, 하기 일반식(X)로 표시되는 반복 단위를 적어도 하나 포함한다.

[0078] [화학식 6]

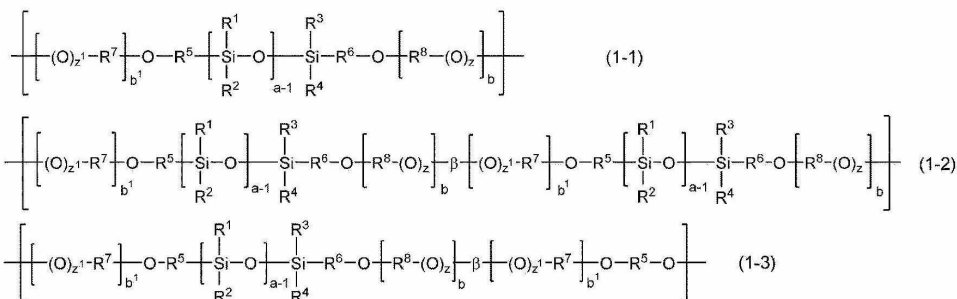


[0079]

[0080] [식 중, R¹ 및 R²는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0081] 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 일반식(1-1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0082] [화학식 7]



[0083]

[0084] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. R⁵는, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아릴렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, 및 -NR¹¹¹-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해

도 된다. R^7 은, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 또는 탄소수 7~22의 알킬아틸렌기를 나타내고, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, $-O-$, $-COO-$, $-CO-$, $-S-$, $-NH-$, 및 $-NR^{111}$ -로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R^{111} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다. z^1 은 0 또는 1을 나타낸다. b^1 은 2~200의 정수를 나타낸다. β 는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

[0085] 식 중, $R^1 \sim R^4$ 로 나타나는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다(본 명세서에 있어서의 「각종」이란, 직쇄상 및 모든 분기쇄상의 것을 포함하는 것을 나타내고, 이하 마찬가지이다.). $R^1 \sim R^4$ 로 나타나는 탄소수 1~10의 알콕시기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일한 알콕시기를 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 나타나는 탄소수 6~12의 아틸기로서는, 페닐기 및 나프틸기를 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 나타나는 탄소수 7~22의 알킬아틸기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일하고, 아틸기 부위가 상기 아틸기와 동일한 알킬아틸기를 들 수 있다.

[0086] $R^1 \sim R^4$ 로서는, 모두 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아틸기 또는 탄소수 7~22의 아틸알킬기인 것이 바람직하고, 모두 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 모두 메틸기인 것이 더 바람직하다.

[0087] R^5 , R^6 , R^7 , 또는 R^8 로 나타나는 탄소수 6~20의 아틸렌기로서는, 페닐렌기, 및 나프틸렌기를 들 수 있다. R^5 , R^6 , R^7 , 또는 R^8 로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 다이메틸렌기, 트라이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기, 각종 뷰틸렌기를 들 수 있다. 각종 뷰틸렌기는 바람직하게는 테트라메틸렌기이다. R^5 , R^6 , R^7 , 또는 R^8 로 나타나는 알킬아틸렌기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬렌기와 동일하고, 아틸렌기 부위가 상기 아틸렌기와 동일한 알킬아틸렌기를 들 수 있다. 단, 이들 기는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽 중에, $-O-$, $-COO-$ (당해 기는, $-C(=O)O-$ 및 $-OC(=O)-$ 의 어느 것이어도 된다.), $-CO-$, $-S-$, $-NH-$, 및 $-NR^{111}$ -로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함해도 된다. R^{111} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아틸기를 나타낸다. R^{111} 로 나타나는 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R^{111} 로 나타나는 탄소수 6~10의 아틸기로서는 페닐기, 및 나프틸기를 들 수 있다.

[0088] R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은, 모두 탄소수 1~10의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하며, 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기($-CH_2CHMe-$ 혹은 $-CHMeCH_2-$) 또는 트라이메틸렌기인 것이 더 바람직하다. R^5 및 R^6 은, 더 바람직하게는 트라이메틸렌기이다. R^7 및 R^8 은, 더 바람직하게는 다이메틸렌기이다.

[0089] 본 명세서에 있어서, 「-Me」는, 메틸기($-CH_3$ 기)를 나타낸다.

[0090] z 및 z^1 은, 각각 1인 것이 바람직하고, z 및 z^1 이 모두 1인 것이 보다 바람직하다.

[0091] $R^1 \sim R^8$, z , z^1 , a , b , 및 b^1 이 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도, 상이해도 된다.

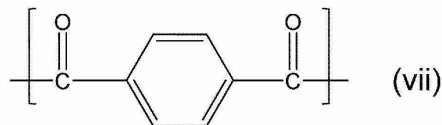
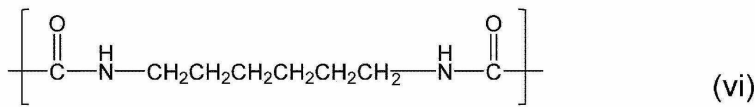
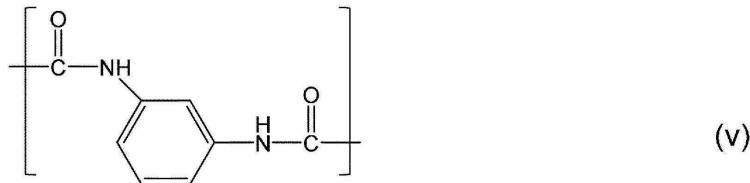
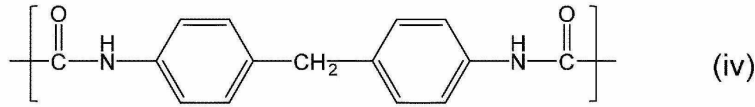
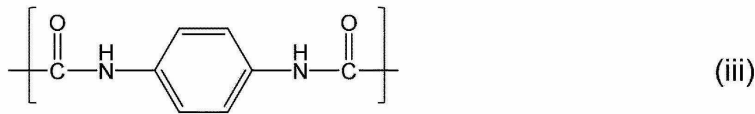
[0092] 일반식(1)에 있어서, $R^1 \sim R^4$ 가 모두 메틸기이고, R^6 이 트라이메틸렌기이고, R^8 이 다이메틸렌기이며, z 가 1인 것이 더 바람직하고, $R^1 \sim R^4$ 가 모두 메틸기이고, R^6 이 트라이메틸렌기이고, R^8 이 다이메틸렌기이고, z 가 1이며, u 가 1인 것이 더 바람직하다.

[0093] 일반식(1-1)~(1-3)에 있어서, $R^1 \sim R^4$ 가 모두 메틸기이고, R^5 및 R^6 이 모두 트라이메틸렌기이고, R^7 및 R^8 이 모두 다이메틸렌기이며, z 및 z^1 이 모두 1인 것이 더 바람직하다.

[0094] β 로 나타나는 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠

화물 유래의 2가의 기로서는, 예를 들면, 이하의 일반식(iii)~(vii)로 표시되는 2가의 기를 들 수 있다.

[0095] [화학식 8]



[0096]

[0097] a는 폴리오가노실록세인의 반복 단위수를 나타내고, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 35 이상이며, 그리고 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 300 이하, 더 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 70 이하, 더 바람직하게는 65 이하, 더 바람직하게는 50 이하의 정수이다.

[0098] a의 평균치인 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 15 이상, 더 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 35 이상이며, 그리고 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 300 이하, 더 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 70 이하, 더 바람직하게는 65 이하, 더 바람직하게는 50 이하이다. 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수가 상기 범위에 있으면, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 높은 전광선 투과율을 가져, 고투명한 공중합체가 되기 때문에 바람직하다.

[0099] b 및 b¹은 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 반복 단위수를 나타내고, 각각 독립적으로 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 12 이상이며, 그리고 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 45 이하, 더 바람직하게는 40 이하, 더 바람직하게는 38 이하의 정수이다.

[0100] b 및 b¹의 평균치인 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 더 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 12 이상이며, 그리고 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 100 이하, 더 바람직하게는 50 이하, 더 바람직하게는 45 이하, 더 바람직하게는 40 이하, 더 바람직하게는 38 이하이다. 상기 범위이면 원료의 입수 용이성 때문에 바람직하다. 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 10 이상이면, 얻어지는 성형체의 인장 특성을 보다 한층 향상시킬 수 있기 때문에 보다 바람직하고, 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 100 이하이면, 폴리오가노실록세인의 점도 및 용점의 상승에 의한 취급성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 보다 바람직하고, 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수가 50 이하이면, 수지 중의 폴리오가노실록세인 블록 함유량을, 물성 개량 효과를 유지할 수 있는 양으로 보전할 수 있기 때문에 보다 바람직하다.

[0101] 상기 일반식(1), 또는 일반식(1-1)~(1-3)에 있어서, z 및 z¹은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, 바람직하게는 1이다.

[0102] 상기 일반식(1)에 있어서, u는 0 또는 1을 나타내고, 바람직하게는 1이다.

[0103] 상기 일반식(2) 중의 R¹⁰이 나타내는 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들면, 에틸렌기, n-프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-뷰틸렌기, 아이소뷰틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, n-노닐렌기, n-데실렌기, n-운데실렌기, n-도데실렌기, n-트라이데실렌기, n-테트라데실렌기, n-펜타데실렌기, n-헥사데실렌기, n-헵타데실렌기, 및 n-옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 단, 이들은, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.

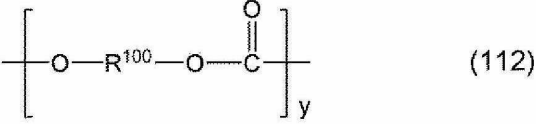
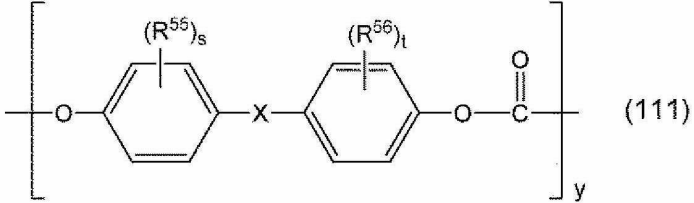
[0104] 상기 일반식(2) 중의 R¹⁰이 나타내는 탄소수 3~40의 2가의 치환식 탄화수소기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로테트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 및 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다. 단, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.

[0105] 상기 일반식(2) 중의 R¹⁰이 나타내는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인(비스페놀 A라고도 한다.), 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인(비스페놀 C라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인(비스페놀 Z라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인(비스페놀 3MZ라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인(비스페놀 HTG라고도 한다.), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 하이드로퀴논, 레조시놀(레조신이라고도 한다.) 및 카테콜에서 유래하는 2가의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 이와 같은 2가의 방향족 탄화수소기는, 예를 들면, 제조 시에 상기 화합물을 사용함으로써 유도된다. 단, 이들 기는, 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.

[0106] 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위 및 일반식(112)로 표시되는 구조 단위의 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하고, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0107] 본 발명의 바람직한 태양에 있어서, 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(111)로 표시되는 구조 단위를, 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위 100몰% 중, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상, 더 바람직하게는 98몰% 이상, 더 바람직하게는 99몰% 이상, 더 바람직하게는 100몰% 이상 포함한다.

[0108] [화학식 9]



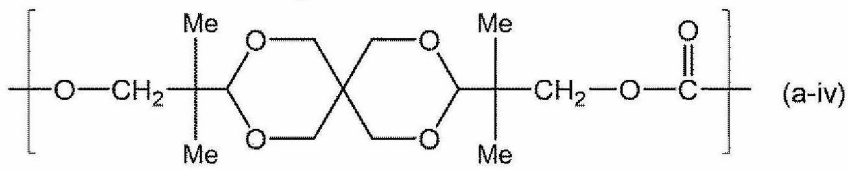
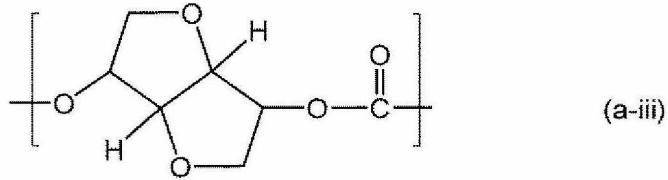
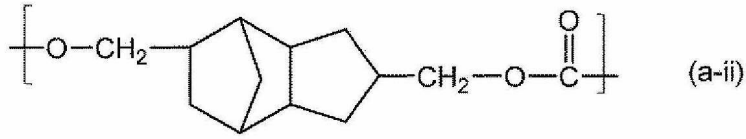
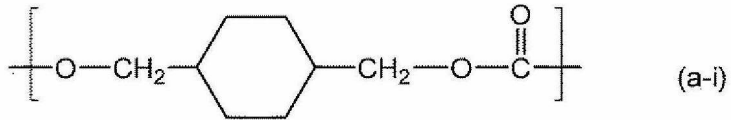
[0109]

[0110] [식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. R¹⁰⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 상기 2가의 지방족 탄화수소기는 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다. s 및 t는 각각

독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.]

- [0111] R^{55} 또는 R^{56} 으로 나타나는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자를 들 수 있다.
- [0112] R^{55} 또는 R^{56} 으로 나타나는 탄소수 1~6의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R^{55} 또는 R^{56} 으로 나타나는 알콕시기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기와 동일한 알콕시기를 들 수 있다.
- [0113] X로 나타나는 탄소수 1~8의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 및 헥사메틸렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하다. X로 나타나는 탄소수 2~8의 알킬리렌기로서는, 에틸리렌기, 및 아이소프로필리렌기 등을 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기로서는, 사이클로펜테인다이일기, 사이클로헥세인다이일기, 및 사이클로옥테인다이일기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기가 바람직하다. X가 나타내는 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기 등을 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 5~15의 사이클로알킬리렌기로서는, 사이클로헥실리렌기, 3,5,5-트라이메틸사이클로헥실리렌기, 및 2-아다만틸리렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬리렌기가 바람직하고, 탄소수 5~8의 사이클로알킬리렌기가 보다 바람직하다. X로 나타나는 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기로서는, 아릴 부위가, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 또는 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기이며, 알킬렌 부위가 상기 알킬렌과 동일한 아릴알킬렌기를 들 수 있다. X로 나타나는 탄소수 7~15의 아릴알킬리렌기로서는, 아릴 부위가, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 또는 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기이며, 알킬리렌 부위가 상기 알킬리렌과 동일한 아릴알킬리렌기를 들 수 있다.
- [0114] s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0~2, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다. 그 중에서도, s 및 t가 0이며, X가 단일 결합 또는 탄소수 1~8의 알킬렌기이면 바람직하고, 또한 s 및 t가 0이며, X가 알킬리렌기이면 바람직하고, 특히 s 및 t가 0이며, X가 아이소프로필리렌기이면 적합하다.
- [0115] R^{100} 으로 나타나는, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 2~40의 알킬렌기, 탄소수 4~40의 사이클로알킬렌기, 및 탄소수 4~40의 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 포화 헤테로환식기 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 2~18이고, 보다 바람직하게는 2~10이며, 더 바람직하게는 3~6이다. 상기 사이클로알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 4~20이고, 보다 바람직하게는 5~20이다. 상기 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 포화 헤테로환식기의 탄소수는, 바람직하게는 4~20이고, 보다 바람직하게는 5~20이다. 단, 이들 기는, 분기 구조 및 환상 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함해도 되고, 또한 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 포함해도 된다.
- [0116] 상기 탄소수 2~40의 알킬렌기로서는, 에틸렌기, n-프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-뷰틸렌기, 아이소뷰틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, 2-에틸헥실렌기, n-노닐렌기, n-데실렌기, n-운데실렌기, n-도데실렌기, n-트라이데실렌기, n-테트라데실렌기, n-펜타데실렌기, n-헥사데실렌기, n-헵타데실렌기, 및 n-옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 4~40의 사이클로알킬렌기로서는, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로테트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 및 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다. 상기 탄소수 4~40의 산소 또는 질소를 함유하는 2가의 헤테로환식기로서는, 상기 사이클로알킬렌기 골격 중에 산소 또는 질소 원자를 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0117] 상기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 구체적으로는, 하기 일반식(a-i)~(a-xiii)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하고, (a-i), (a-ii) 및 (a-v)로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하며, (a-v)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 것이 더 바람직하다. 이와 같은 바람직한 구조 단위를 포함함으로써, 보다 높은 투명성이 얻어진다.

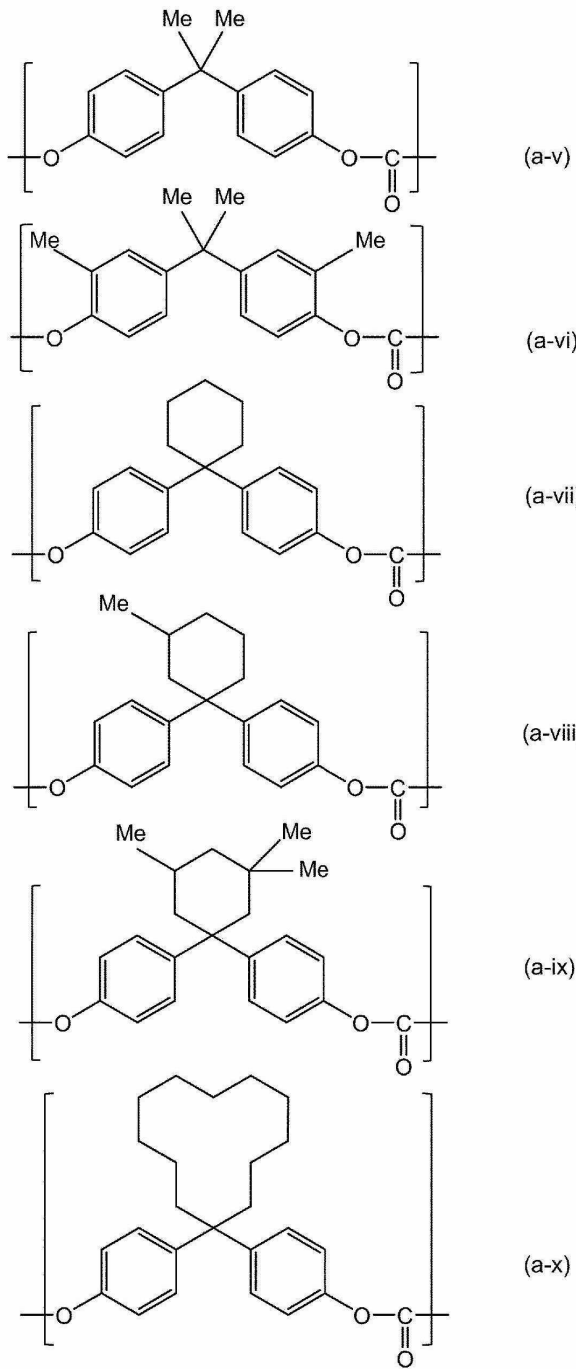
[0118] [화학식 10]



[0119]

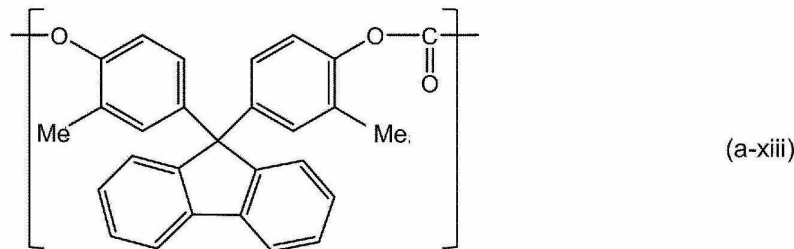
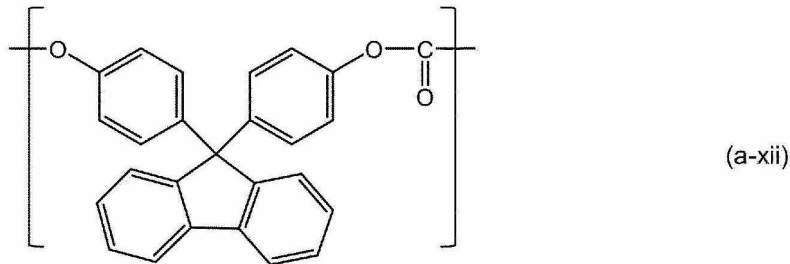
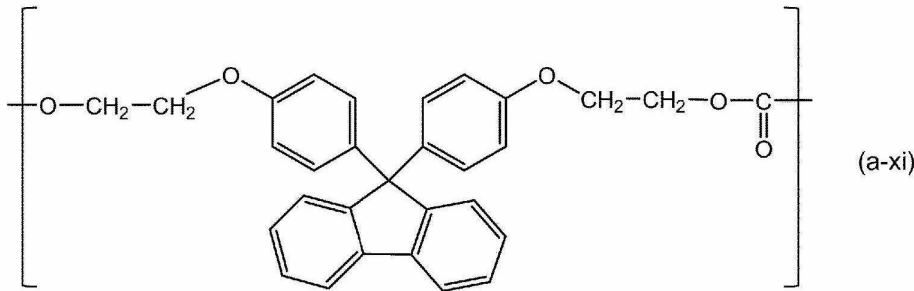
[0120]

[화학식 11]



[0121]

[0122] [화학식 12]



[0123]

[0124]

일반식(2)로 표시되는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올, 및 1,4-뷰테인다이올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구조 단위는, 예를 들면, 제조 시에 당해 화합물을 사용함으로써 유도된다.

[0125]

y는, 보다 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 40 이상이며, 그리고 보다 바람직하게는 200 이하, 더 바람직하게는 100 이하이다. y는 20 이상으로 함으로써 공중합체 중의 저분자량 성분의 증가를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. y를 40 이상으로 함으로써 공중합체의 인성이 높아지기 때문에 바람직하다. y를 200 이하로 함으로써 성형 시에 적당한 유동성이 얻어지기 때문에 바람직하고, 100 이하이면 제조 시의 반응 혼합물이 적당한 유동성을 가지므로, 생산성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0126]

폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 바람직하게는 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함한다. 본 명세서에 있어서의 주성분이란, 모든 구조에 대한 함유량이 50질량% 이상인 것을 의미한다. 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0127]

폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0128]

폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서의, 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 그리고 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더 바람직하게는 20

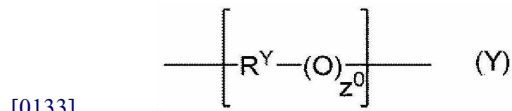
질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하이다.

[0129] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 중에 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 상기 범위이면, 보다 우수한 내충격성 및 투명성을 얻을 수 있다.

[0130] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)에 있어서, 폴리카보네이트 블록(A-2)의 함유량은, 바람직하게는 40질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이며, 그리고 바람직하게는 99.9질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.5질량% 이하, 더 바람직하게는 99.0질량% 이하, 더 바람직하게는 97.0질량% 이하이다.

[0131] 본 명세서에 있어서, 「폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」이란, 폴리카보네이트 블록(A-2), 상기 일반식(X)로 표시되는 구조 단위, 하기 일반식(Y)로 표시되는 구조 단위, 및 필요에 따라서 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)가 포함하는 후술하는 말단 정지체에서 유래하는 말단 구조의 합계 질량에 대한, 상기 일반식(X)로 표시되는 구조 단위의 합계 질량의 백분율이다. 후술하는 「폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」 및 「폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량」에 대해서도 마찬가지이다.

[0132] [화학식 13]



[0134] [식 중, R^Y는 R⁷ 또는 R⁸이다. R^Y가 R⁸인 경우는 z⁰은 z이며, R^Y가 R⁷인 경우는 z⁰은 z¹이다. R⁷, R⁸, z, 및 z¹은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.]

[0135] 본 명세서의 기재에 있어서, 「함유량」과 「함유율」은 교환해서 이용할 수 있다.

[0136] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0137] 본 명세서에 있어서의 점도 평균 분자량(Mv)은, 20℃에 있어서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 극한 점도 [η]를 측정하고, 하기 Schnell의 식으로부터 산출한 값이다.

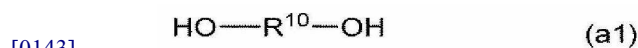
[0138]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

[0139] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 예를 들면, 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 원료 모노머로서 이용하는 것에 의해, 제조할 수 있다.

[0140] <<다이올 모노머(a1)>>

[0141] 상기 다이올 모노머(a1)은, 하기 일반식(a1)로 표시되는 구조를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 다이올 모노머(a1)로서, 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물을 이용할 수 있다.

[0142] [화학식 14]

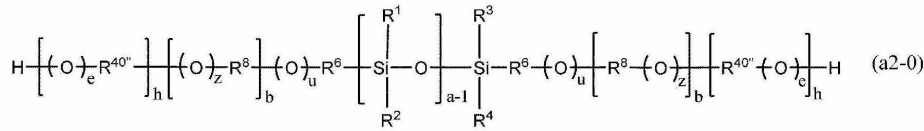


[0144] 상기 일반식(a1)에 있어서의 R¹⁰은 상기한 대로이고, 바람직한 것도 마찬가지이다.

[0145] <<폴리오가노실록세인(a2)>>

[0146] 폴리오가노실록세인(a2)는, 하기 일반식(a2-0)으로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0147] [화학식 15]



[0148]

[0149] [식 중, R¹~R⁴, R⁶, R⁸, z, a, b, 및 u는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. 단, 복수 존재하는 R¹, R², R⁶, 및 R⁸은 각각 동일해도 상이해도 된다. R^{40''}는, 주쇄 및 측쇄의 적어도 한쪽에 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 구조를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~40의 탄화수소기를 나타낸다. e 및 h는 0 또는 1을 나타낸다.]

[0150] R^{40''}로 나타나는 탄화수소기는, 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기, 및 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 탄화수소기와, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 2가의 구조가, 적어도 2개 연결된 반복 연쇄 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0151] 상기 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 메틸렌, 및 R¹⁰이 나타내는 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0152] 상기 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, R¹⁰이 나타내는 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0153] 상기 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, R¹⁰이 나타내는, 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

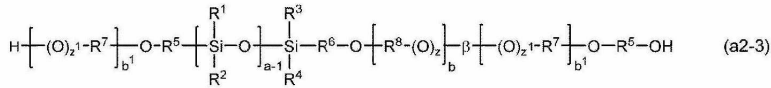
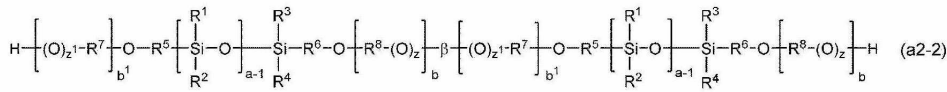
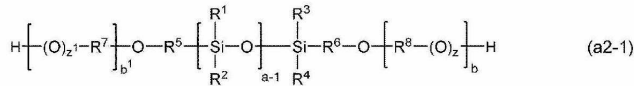
[0154] 상기 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 2가의 구조로서는, -O-, -(C=O)-, -O(C=O)-(당해 2가의 구조는, -O(C=O)- 또는 -(C=O)O-의 어느 것이어도 된다.), -O(C=O)O-, -NR-, -NR-(C=O)-(당해 2가의 구조는, -NR-(C=O)- 또는 -(C=O)-NR-의 어느 것이어도 된다.), -N=CR-(당해 2가의 구조는, -N=CR- 또는 -CR=N-의 어느 것이어도 된다.), -SH, -S-, -S-S- 및 -(S=O)-를 들 수 있다. 상기 R은, 수소 원자, 탄소수 1~20의 1가의 지방족 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 1가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 그들은 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0155] 상기 반복 연쇄 구조는, 폴리에터, 폴리아세탈, 폴리락톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리설파이드, 폴리설피온, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 폴리에터, 폴리아크릴레이트, 및 폴리카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리에터를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 폴리에터로서는, 폴리알킬렌 에터가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리트라이메틸렌 글라이콜, 폴리테트라메틸렌 글라이콜이 바람직하다. 상기의 구조는, 다이올 모노머 (a1)과의 친화성을 보다 높여, 보다 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0156] 또한, 상기 반복 연쇄 구조는, -OH, -NH₂, 및 -NRH로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가져도 된다. R은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0157] 폴리오가노실록세인(a2)는, 바람직하게는 하기 일반식(a2-1)~(a2-3)으로 표시되는 어느 하나의 구조를 갖는 모노머이다.

[0158] [화학식 16]



[0159]

[0160] 상기 식 중, R¹~R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, z, z¹, β, a, b, 및 b¹은 상기와 동일한 의미를 나타낸다. 바람직한 것도 마찬가지이고, 바람직한 것의 조합은 마찬가지로 바람직하다.

[0161] 폴리오가노실록세인(a2)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 일본 특허공개 평11-217390호 공보에 기재된 방법에 의하면, 사이클로트라이실록세인과 다이실록세인을 산성 촉매 존재하에서 반응시켜, α, ω-다이하이드로젠 오가노펜타실록세인을 합성하고, 이어서, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에, 해당 α, ω-다이하이드로젠 오가노펜타실록세인에 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머 혹은 폴리머(예를 들면, 폴리알킬렌 에터, 폴리에스터, 폴리카보네이트 등)를 부가 반응시킴으로써, 폴리오가노실록세인을 얻을 수 있다. 또한, 일본 특허 제2662310호 공보에 기재된 방법에 의하면, 옥타메틸사이클로테트라실록세인과 테트라메틸다이실록세인을 황산 등의 산성 촉매의 존재하에서 반응시키고, 얻어진 α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인을 상기와 마찬가지로, 하이드로실릴화 반응용 촉매의 존재하에 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머 혹은 폴리머를 부가 반응시킴으로써, 폴리오가노실록세인을 얻을 수 있다. 한편, α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인은, 그 중합 조건에 의해 그 평균 반복수 a를 적절히 조정하여 이용할 수도 있고, 시판 중인 α, ω-다이하이드로젠 오가노폴리실록세인을 이용해도 된다. 또한, 편말단을 알릴기로 변성시킨 올리고머는, 그 중합 조건에 의해 그 평균 반복수 b를 적절히 조정하여 이용할 수도 있고, 시판 중인 편말단 알릴기 변성 올리고머를 이용해도 된다. 편말단 알릴기 변성 올리고머 중, 편말단 알릴기 변성 폴리에틸렌 글라이콜은, 일본 특허 제5652691호 등을 참고로 해서 제조할 수 있다. 또한, 시판 중인 알릴기 변성 폴리에틸렌 글라이콜은 니치유 주식회사제의 유니옥스 PKA-5001, 유니옥스 PKA-5002, 유니옥스 PKA-5003, 유니옥스 PKA-5004, 유니옥스 PKA-5005 등을 들 수 있다.

[0162] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)는, 계면 중합법 또는 용융 중합법(에스터 교환법)에 의해 원료 모노머를 중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 계면 중합법에 의해 제조하는 경우에는, 예를 들면, 일본 특허 공개 2014-80462호 공보 등에 기재된 방법을 채용할 수 있다. 바람직하게는 염기성 촉매의 존재하에, 원료 모노머인 폴리오가노실록세인(a2)와, 다이올 모노머(a1)과, 탄산 에스터 화합물을 용융 중합법에 의해 반응시키는 것에 의해, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 제조할 수 있다. 이때, 말단 정지제를 추가로 가하여 중합 반응을 행해도 된다.

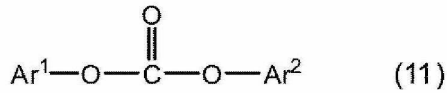
[0163] 용융 중합법은, 계면 중합법에서 필요로 하는 염화 메틸렌 등의 용매를 필요로 하지 않기 때문에, 환경면 및 경제적으로 유리하다. 게다가, 계면 중합법에서 카보네이트원으로서 사용되는 독성이 높은 포스젠을 이용하지 않기 때문에, 제조면에서도 유리하다.

[0164] (탄산 에스터 화합물)

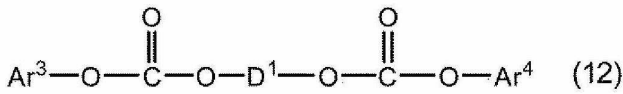
[0165] 탄산 에스터 화합물로서는, 탄산 다이아릴 화합물, 탄산 다이알킬 화합물 및 탄산 알킬아릴 화합물을 들 수 있다.

[0166] 탄산 다이아릴 화합물로서는, 하기 일반식(11)로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(12)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0167] [화학식 17]



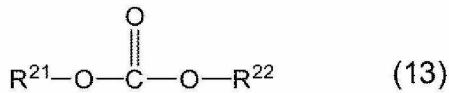
[0168]



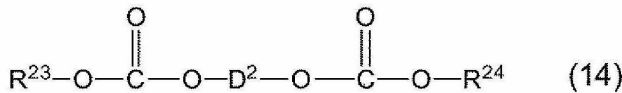
[0169] [식(11) 중, Ar¹ 및 Ar²는 각각 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 된다. 식(12) 중, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 아릴기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 되며, D¹은 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0170] 탄산 다이알킬 화합물로서는, 하기 일반식(13)으로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(14)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0171] [화학식 18]



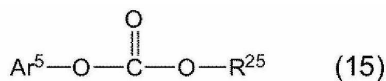
[0172]



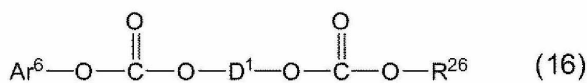
[0173] [식(13) 중, R²¹ 및 R²²는 각각 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타내고, 서로 동일해도 상이해도 된다. 식(14) 중, R²³ 및 R²⁴는 각각 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타내고, 그들은 서로 동일해도 상이해도 되며, D²는 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0174] 탄산 알킬아릴 화합물로서는, 하기 일반식(15)로 표시되는 화합물, 및 하기 일반식(16)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0175] [화학식 19]



[0176]



[0177] [식(15) 중, Ar⁵는 아릴기, R²⁵는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기를 나타낸다. 식(16) 중, Ar⁶는 아릴기, R²⁶는 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 사이클로알킬기, D¹은 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0178] 탄산 다이아릴 화합물로서는, 다이페닐 카보네이트, 다이톨릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 비스(m-크레질) 카보네이트, 다이나프틸 카보네이트, 비스(다이페닐) 카보네이트, 및 비스페놀 A 비스페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0179] 탄산 다이알킬 화합물로서는, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디사이클로헥실 카보네이트, 및 비스페놀 A 비스메틸 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0180] 탄산 알킬아릴 화합물로서는, 메틸 페닐 카보네이트, 에틸 페닐 카보네이트, 부틸 페닐 카보네이트, 사이클로헥실 페닐 카보네이트, 및 비스페놀 A 메틸 페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.

- [0181] 바람직한 탄산 에스터 화합물은, 다이페닐 카보네이트이다.
- [0182] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에는, 1종 또는 2종 이상의 탄산 에스터 화합물을 이용할 수 있다.
- [0183] (말단 정지제)
- [0184] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에 있어서는, 필요에 따라서 말단 정지제를 이용할 수 있다. 말단 정지제로서는, 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서의 공지된 말단 정지제를 이용하면 되고, 예를 들면, 그 구체적 화합물로서는, 페놀, p-크레졸, p-tert-부틸페놀, p-tert-옥틸페놀, p-큐밀페놀, p-노닐페놀, 및 p-tert-아밀페놀 등을 들 수 있다. 이들 1가 페놀은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0185] (분기제)
- [0186] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 제조에 있어서는, 분기제를 이용할 수도 있다. 분기제로서는, 플로로글루신, 트라이멜리트산, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에테인, 1- [α -메틸- α -(4'-하이드록시페닐)에틸] -4- [α' , α' -비스(4"-하이드록시페닐)에틸] 벤젠, α , α' , α'' -트리스(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠, 및 이사틴비스(o-크레졸) 등을 들 수 있다.
- [0187] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 수순에 의해, 용융 중합법으로 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)를 제조할 수 있다.
- [0188] 다이올 모노머(a1)과, 폴리오가노실록세인(a2)와, 탄산 에스터 화합물을 에스터 교환 반응시킨다. 다이올 모노머에 대한 탄산 에스터 화합물은, 바람직하게는 0.9~1.2배물이고, 보다 바람직하게는 0.98~1.02배물이다.
- [0189] 상기의 에스터 교환 반응에 있어서, 말단 정지제의 존재량이, 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)의 합계량에 대해서, 0.05~10몰%의 범위에 있으면, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 수산기 말단이 충분히 봉지되기 때문에, 내열성 및 내수성이 우수한 폴리카보네이트 수지가 얻어진다는 관점에서 바람직하다. 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)의 합계량에 대한 말단 정지제의 존재량은, 보다 바람직하게는 1~6몰%이다. 말단 정지제는, 미리 반응계에 전량 첨가해 두어도 되고, 또한 미리 반응계에 일부 첨가해 두고, 반응의 진행에 수반하여 잔부를 첨가해도 된다.
- [0190] 다이올 모노머(a1), 폴리오가노실록세인(a2), 및 탄산 에스터 화합물과 함께, 산화 방지제를 동시에 반응기에 투입하여, 산화 방지제 존재하에서 에스터 교환 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0191] 에스터 교환 반응을 행함에 있어서 반응 온도는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면 100~330℃의 범위여도 되고, 바람직하게는 180~300℃의 범위이며, 보다 바람직하게는 200~240℃의 범위이다. 또한, 반응의 진행에 맞추어 점차로 180에서 300℃까지 온도를 올려가는 방법이 바람직하다. 에스터 교환 반응의 온도가 100℃ 이상이면, 반응 속도가 충분히 빨라지고, 한편 330℃ 이하이면, 부반응이 많이 생기지 않고, 생성되는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 착색되는 등의 문제가 생기기 어렵다.
- [0192] 반응 압력은, 사용하는 모노머의 증기압 및/또는 반응 온도에 따라서 설정된다. 반응이 효율 좋게 행해지도록 설정되면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 반응 초기에 있어서는, 1~50atm(760~38,000torr)까지의 대기압(상압) 또는 가압 상태로 하고, 반응 후기에 있어서는, 감압 상태로 하고, 최종적으로는 $1.33\sim 1.33\times 10^4$ Pa(0.01~100torr)로 하는 것이 바람직하다.
- [0193] 반응 시간은, 목표하는 분자량이 될 때까지 행하면 되고, 예를 들면, 0.2~10시간이다.
- [0194] 상기의 에스터 교환 반응은, 예를 들면 불활성 용제의 부존재하에서 행해지지만, 필요에 따라서, 얻어지는 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대해서, 1~150질량부의 불활성 용제의 존재하에 있어서 행해도 된다. 불활성 용제로서는, 다이페닐 에터, 할로젠화 다이페닐 에터, 벤조페논, 폴리페닐 에터, 다이클로로벤젠, 및 메틸나프탈렌 등의 방향족 화합물; 및; 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인, 사이클로옥테인, 및 사이클로데케인 등의 사이클로알케인 등을 들 수 있다.
- [0195] 필요에 따라서 불활성 가스 분위기하에서 행해도 되고, 불활성 가스로서는, 예를 들면 아르곤, 이산화 탄소, 일산화 이질소, 질소 등의 가스; 클로로플루오로탄화수소, 에테인, 프로페인 등의 알케인; 에틸렌, 프로필렌 등의 알켄 등, 각종의 것을 들 수 있다.

- [0196] 용융 중합법에 있어서는, 촉매로서 염기성 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 염기성 촉매로서는, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물 등의 금속 촉매, 합질소 화합물, 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 등의 유기 촉매 및 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 혹은 조합하여 이용할 수 있다.
- [0197] 염기성 촉매로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의, 유기산염, 무기염, 산화물, 수산화물, 수소화물, 및 알콕사이드; 4급 암모늄 하이드록사이드; 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 등이 바람직하게 이용된다. 염기성 촉매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0198] 알칼리 금속 화합물로서는, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 세슘, 수산화 리튬, 탄산수소 나트륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 세슘, 탄산 리튬, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 아세트산 세슘, 아세트산 리튬, 스테아르산 나트륨, 스테아르산 칼륨, 스테아르산 세슘, 스테아르산 리튬, 수소화 붕소 나트륨, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 세슘, 벤조산 리튬, 인산수소 이나트륨, 인산수소 이칼륨, 인산수소 이리튬, 페닐 인산 이나트륨, 비스페놀 A의 이나트륨염, 이칼륨염, 이세슘염, 이리튬염, 페놀의 나트륨염, 칼륨염, 세슘염, 리튬염 등을 들 수 있다.
- [0199] 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘, 수산화 스트론튬, 수산화 바륨, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 스트론튬, 탄산 바륨, 이아세트산 마그네슘, 이아세트산 칼슘, 이아세트산 스트론튬, 이아세트산 바륨 등을 들 수 있다.
- [0200] 합질소 화합물로서는, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 트라이메틸벤질암모늄 하이드록사이드 등의 알킬, 아릴기 등을 갖는 4급 암모늄 하이드록사이드류를 들 수 있다. 또한, 트라이에틸아민, 다이메틸벤질아민, 트라이페닐아민 등의 3급 아민류, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 벤즈이미다졸 등의 이미다졸류를 들 수 있다. 또, 암모니아, 테트라메틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라부틸암모늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐암모늄 테트라페닐보레이트 등의 염기 혹은 염기성 염 등을 들 수 있다.
- [0201] 금속 화합물로서는 아연 알루미늄 화합물, 저마늄 화합물, 유기 주석 화합물, 안티모니 화합물, 망가니즈 화합물, 타이타늄 화합물, 지르코늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0202] 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염의 구체예로서는, 예를 들면 테트라페닐포스포늄 하이드록사이드, 테트라나프틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라(클로로페닐)포스포늄 하이드록사이드, 테트라(바이페닐)포스포늄 하이드록사이드, 테트라톨릴포스포늄 하이드록사이드, 테트라메틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라에틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드 등의 테트라(아릴 또는 알킬)포스포늄 하이드록사이드류, 테트라메틸포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 메틸트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 벤질트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 바이페닐트라이페닐포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라톨릴포스포늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄 페놀레이트, 테트라(p-t-부틸페닐)포스포늄 다이페닐 포스페이트, 트라이페닐부틸포스포늄 페놀레이트, 트라이페닐부틸포스포늄 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.
- [0203] 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염은, 합질소 유기 염기성 화합물과 조합하는 것이 바람직하고, 예를 들면 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트의 조합이 바람직하다.
- [0204] 염기성 촉매의 사용량은, 다이올 모노머(a1) 1몰에 대해, 바람직하게는 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 더 바람직하게는 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 몰의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0205] 반응 후기에 촉매 실활제를 첨가할 수도 있다. 사용하는 촉매 실활제로서는, 공지된 촉매 실활제가 유효하게 사용된다. 촉매 실활제로서는, 예를 들면, 설펡산의 암모늄염, 및 설펡산의 포스포늄염을 들 수 있다.
- [0206] 촉매 실활제의 사용량은 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 중합 촉매를 이용한 경우, 그 촉매 1몰당 바람직하게는 0.5~50몰, 보다 바람직하게는 0.5~10몰, 더 바람직하게는 0.8~5몰이다.
- [0207] 촉매 실활제를 첨가하고, 중합 반응을 종료시킨 후에 산화 방지제를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0208] 용융 중합법에 있어서의 반응은, 연속식, 및 배치식 중 어느 것으로 행해도 된다. 용융 중합에 이용되는 반응장치는, 앵커형 교반 날개, 맥스 블렌드 교반 날개, 혹은 헬리컬 리본형 교반 날개 등을 장비한 중형 반응

장치, 또는 패들 날개, 격자 날개, 혹은 안경 날개 등을 장비한 횡형 반응 장치 중 어느 것이어도 된다. 또 스크루를 장비한 압출기형이어도 된다. 연속식의 경우는, 이러한 반응 장치를 적절히 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0209] <폴리카보네이트계 수지(S)>

[0210] 폴리카보네이트계 수지(S)는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 이외의 폴리카보네이트계 수지(P)(이하, 폴리카보네이트계 수지(P)라고 하는 경우가 있다)를 포함해도 된다.

[0211] 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 함유량은, 내충격성, 인장 특성 및 내약품성의 균형을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상, 더 바람직하게는 99질량% 이상이다. 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 성질을 갖는 수지 조성물을 얻는 관점에서, 예를 들면 100질량% 이하이다.

[0212] 폴리카보네이트계 수지(S) 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 7.0질량% 이하이다.

[0213] 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리오가노실록세인 블록(A-1)의 함유량은, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0질량% 이상, 더 바람직하게는 3.0질량% 이상이며, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 7.0질량% 이하이다.

[0214] 폴리카보네이트계 수지(S)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0215] <폴리카보네이트계 수지(P)>

[0216] 폴리카보네이트계 수지(P)로서는, 특별히 제한은 없고 여러 가지 공지된 폴리카보네이트계 수지를 사용할 수 있다.

[0217] 폴리카보네이트계 수지(P)는, 바람직하게는, 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)을 포함하지 않고, 상기 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 포함하는 폴리카보네이트계 수지이다.

[0218] 폴리카보네이트계 수지(P)가 포함하는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위로서는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)가 포함하는 일반식(2)로 표시되는 구조 단위와 동일한 것을 들 수 있다. 바람직한 형태도 동일하다.

[0219] 폴리카보네이트계 수지(P)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위를 주성분으로서 포함하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트계 수지(P)는, 일반식(2)로 표시되는 구조 단위의 함유량이, 폴리카보네이트계 수지(P)의 모든 구조에 대해서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상이다.

[0220] 폴리카보네이트계 수지(P)의 점도 평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 더 바람직하게는 16,000 이상이며, 그리고 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 더 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0221] <스타이렌계 수지(B)>

[0222] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 폴리카보네이트계 수지(S)와 스타이렌계 수지(B)를 함유한다. 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 폴리카보네이트계 수지(S)와 스타이렌계 수지(B)의 합계를 100질량%로 했을 때, 스타이렌계 수지(B)를 1질량% 이상 50질량% 이하 포함하는 것이 바람직하다. 스타이렌계 수지(B)의 함유량이 1질량% 이상이면, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 보다 향상시킬 수 있다. 스타이렌계 수지(B)의 함유량이 50질량% 이하이면, 기계적 강도 및 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0223] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 스타이렌계 수지(B)의 함유량은, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 보다 향상시키는 관점에서, 폴리카보네이트계 수지(S)와 스타이렌계 수지(B)의 합계를 100질량%로 했을 때, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더 바람직하게는 10질량% 이상, 더 바람직하게는 15질량% 이상, 더 바람직하게는 20질량% 이상, 더 바람직하게는 22질량% 이상이며, 기계적 강도 및 내열성을 보다 향상시키는 관점에서, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더 바람직하게는 35질량% 이하, 더 바람직하게는 30질량% 이하, 더 바람직하게는 28질량% 이하이다.
- [0224] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 1종 또는 2종 이상의 스타이렌계 수지를, 스타이렌계 수지(B)로서 포함할 수 있다.
- [0225] 스타이렌계 수지(B)는, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 보다 향상시키는 관점에서, 아크릴로 나이트릴에서 유래하는 구성 단위 및 스타이렌에서 유래하는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하고, 뷰타다이엔에서 유래하는 구성 단위, 아크릴로나이트릴에서 유래하는 구성 단위 및 스타이렌에서 유래하는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 스타이렌계 수지(B)로서, 예를 들면, 비정질 스타이렌계 수지 및 결정성 스타이렌계 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 스타이렌계 수지(B)로서, 스타이렌계 수지를 1종 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0226] 비정질 스타이렌계 수지로서는, 스타이렌, α -메틸스타이렌 등의 모노바이닐계 방향족 단량체 20질량% 이상 100질량% 이하, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등의 사이안화 바이닐계 단량체 0질량% 이상 60질량% 이하, 및 이들과 공중합 가능한 말레이미드, (메트)아크릴산 메틸 등의 다른 바이닐계 단량체 0질량% 이상 50질량% 이하로 이루어지는 단량체, 또는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 결정 구조를 갖지 않는 중합체를 들 수 있다.
- [0227] 이들 중합체로서는, 범용 폴리스타이렌(GPPS), 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체(AS 수지) 등이 있다.
- [0228] 또한, 비정질 스타이렌계 수지로서는 고무상 중합체로 강화된 고무 변성 스타이렌계 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 이 고무 변성 스타이렌계 수지로서는, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체인 것이 바람직하고, 예를 들면, 폴리뷰타다이엔 등의 고무에 스타이렌이 중합한 내충격성 폴리스타이렌(HIPS), 폴리뷰타다이엔에 아크릴로나이트릴과 스타이렌이 중합한 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS 수지), 폴리뷰타다이엔에 메타크릴산 메틸과 스타이렌이 중합한 메타크릴산 메틸-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(MBS 수지) 등이 있다. 고무 변성 스타이렌계 수지는, 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있음과 함께, 상기의 고무 미변성인 비정질 스타이렌계 수지와 혼용물로서도 사용할 수 있다.
- [0229] 고무 변성 스타이렌계 수지 중의 고무의 함유량은, 바람직하게는 2질량% 이상 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이상 30질량% 이하, 더 바람직하게는 5질량% 이상 15질량% 이하이다. 고무의 비율이 2질량% 이상이면, 내충격성을 향상시킬 수 있고, 50질량% 이하이면, 열안정성의 저하, 용융 유동성의 저하, 켈의 발생, 착색 등을 억제할 수 있다.
- [0230] 상기 고무의 구체예로서는, 폴리뷰타다이엔, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 함유하는 고무질 중합체, 스타이렌-뷰타다이엔-스타이렌 고무(SBS), 스타이렌-뷰타다이엔 고무(SBR), 뷰타다이엔-아크릴 고무, 아이소프렌 고무, 아이소프렌-스타이렌 고무, 아이소프렌-아크릴 고무, 에틸렌-프로필렌 고무 등을 들 수 있다. 이 중, 바람직한 것은, 폴리뷰타다이엔이다. 여기에서 이용하는 폴리뷰타다이엔은, 1,4-시스 결합 함유량이 낮은 폴리뷰타다이엔(예를 들면, 1,2-바이닐 결합을 1몰% 이상 30몰% 이하, 1,4-시스 결합을 30몰% 이상 42몰% 이하 함유하는 것), 1,4-시스 결합 함유량이 높은 폴리뷰타다이엔(예를 들면, 1,2-바이닐 결합을 20몰% 이하, 1,4-시스 결합을 78몰% 이상 함유하는 것)의 어느 것을 이용해도 되고, 또한 이들의 혼합물이어도 된다.
- [0231] 또한, 결정성 스타이렌계 수지로서는, 신디오택틱 구조, 아이소택틱 구조를 갖는 스타이렌계 (공)중합체를 들 수 있지만, 본 발명에서는 유동성을 보다 개선할 목적으로, 비정질 스타이렌계 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 또 비정질 스타이렌계 수지 중에서도, 200°C, 5kg 하중에 있어서의 멜트 플로 레이트(MFR)가, 바람직하게는 0.5g/10분 이상 100g/10분 이하, 보다 바람직하게는 2g/10분 이상 80g/10분 이하, 더 바람직하게는 2g/10분 이상 50g/10분 이하인 것이 이용된다. 멜트 플로 레이트(MFR)가 5g/10분 이상이면 충분한 유동성이 되고, 100g/10분 이하이면, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 내충격성이 양호해진다.
- [0232] 스타이렌계 수지(B)로서는, 비정질 스타이렌계 수지 중에서도, 얻어지는 성형체의 인장 특성과 수지의 유동성을 보다 향상시키는 관점에서, 내충격성 폴리스타이렌 수지(HIPS), 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS 수지), 메타크릴산 메틸-스타이렌 공중합체(MS 수

지), 메타크릴산 메틸-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(MBS 수지), 아크릴로나이트릴-아크릴산 메틸-스타이렌 공중합체(AAS 수지), 및 아크릴로나이트릴-(에틸렌/프로필렌/다이엔 공중합체)-스타이렌 공중합체(AES 수지)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체(AS 수지), 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS 수지), 및 메타크릴산 메틸-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(MBS 수지)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS 수지) 및 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합체(AS 수지)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 더 바람직하며, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS 수지)가 더 바람직하다.

[0233] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 폴리카보네이트계 수지(S) 및 스타이렌계 수지(B)의 합계 함유량은, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 전체를 100질량%로 했을 때, 얻어지는 성형체의 인장 특성 및 수지의 유동성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 70질량% 이상, 더 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상, 더 바람직하게는 98질량% 이상, 더 바람직하게는 99질량% 이상이다. 폴리카보네이트계 수지(S) 및 스타이렌계 수지(B)의 합계 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 성질을 갖는 수지 조성물을 얻는 관점에서, 예를 들면 100질량% 이하이다.

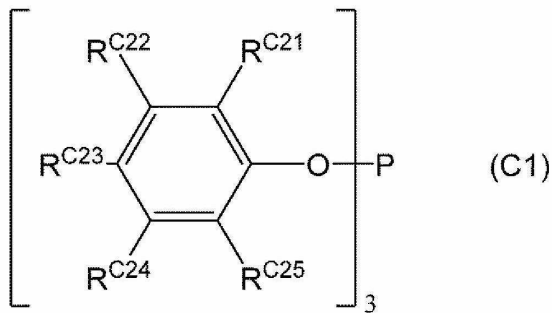
[0234] <산화 방지제(C)>

[0235] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 산화 방지제(C)를 적절히 함유해도 된다.

[0236] 산화 방지제(C)는, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제조 시 및 성형 시의 수지의 분해를 억제할 수 있다. 산화 방지제(C)로서는 공지된 것을 이용할 수 있고, 바람직하게는 인계 산화 방지제 및 페놀계 산화 방지제로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다.

[0237] 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 성형체의, 고온 성형 시의 산화 열화를 억제하는 관점에서, 인계 산화 방지제는, 아틸기를 갖는 인계 산화 방지제인 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식(C1)로 표시되는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0238] [화학식 20]



[0239]

[0240] 식(C1) 중, R^{C21}~R^{C25}는 수소 원자, 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기, 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이며, 동일해도 상이해도 된다. 단, 산화 방지제로서의 효과의 점에서, R^{C21}~R^{C25} 모두가 수소 원자가 되는 경우는 없고, R^{C21}~R^{C25} 중 적어도 2개는 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이다. 바람직하게는, R^{C21}~R^{C25} 중 어느 2개가 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이고 나머지가 수소 원자인 화합물이며, 보다 바람직하게는, R^{C21}~R^{C25} 중 어느 2개가 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기이고 나머지가 수소 원자인 화합물 중, R^{C21} 또는 R^{C25}의 적어도 한쪽이 탄소수 1~12의 알킬기 또는 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기인 화합물이다.

[0241] 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 각종 데실기, 각종 도데실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 장기 내습열성 및 장기 내열성을 부여하는 관점에서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 및 각종 옥틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고,

메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 및 tert-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하며, tert-부틸기가 더 바람직하다.

[0242] 탄소수 6 이상 14 이하의 아릴기로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 열분해가 일어나기 어려워 장기 내습열성 및 장기 내열성의 향상 효과가 우수하다는 관점에서, R^{C21}~R^{C25}는, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 또는 tert-부틸기가 더 바람직하며, 수소 원자 또는 tert-부틸기가 보다 더 바람직하다.

[0243] 특히 바람직하게는, R^{C21} 및 R^{C23}이 tert-부틸기이며, R^{C22}, R^{C24} 및 R^{C25}가 수소 원자인, 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐) 포스파이트이다.

[0244] 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트라이페닐 포스파이트, 다이페닐 노닐 포스파이트, 다이페닐 (2-에틸헥실) 포스파이트, 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐) 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 다이페닐 아이소옥틸 포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-다이-tert-부틸페닐)옥틸 포스파이트, 다이페닐 아이소데실 포스파이트, 다이페닐 모노(트라이데실) 포스파이트, 페닐 다이아이소데실 포스파이트, 페닐 다이(트라이데실) 포스파이트, 트리스(2-에틸헥실) 포스파이트, 트리스(아이소데실) 포스파이트, 트리스(트라이데실) 포스파이트, 다이부틸 하이드로젠 포스파이트, 트라이라우릴 트라이싸이오포스파이트, 테트라키스(2,4-다이-tert-부틸페닐)-4,4'-바이페닐렌 다이포스포나이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 도데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴 다이페놀 트라이데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 테트라데실 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 펜타데실 포스파이트, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐)다이트라이데실 포스파이트, 비스(2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트릴올 다이포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트릴올 다이포스파이트, 다이스테아릴-펜타에리트릴올 다이포스파이트, 페닐 비스페놀 A 펜타에리트릴올 다이포스파이트, 테트라페닐 다이프로필렌 글라이콜 다이포스파이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-다이-트라이데실포스파이트-5-tert-부틸페닐)뷰테인, 3,4,5,6-다이벤조-1,2-옥사포스페인, 트라이페닐포스핀, 다이페닐부틸포스핀, 다이페닐옥타데실포스핀, 트리스(p-톨릴)포스핀, 트리스(p-노닐페닐)포스핀, 트리스(나프틸)포스핀, 다이페닐(하이드록시메틸)포스핀, 다이페닐(아세톡시메틸)포스핀, 다이페닐(β-에틸카복시에틸)포스핀, 트리스(p-클로로페닐)포스핀, 트리스(p-플루오로페닐)포스핀, 벤질다이페닐포스핀, 다이페닐(β-사이아노에틸)포스핀, 다이페닐(p-하이드록시페닐)포스핀, 다이페닐(1,4-다이하이드록시페닐)-2-포스핀, 페닐나프틸벤질포스핀, 비스(2,4-다이큐틸페닐)펜타에리트릴올 다이포스파이트 등을 들 수 있다.

[0245] 구체적으로는, 인계 산화 방지제로서, 「Irgafos 168」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irgafos 12」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irgafos 38」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「ADK STAB 329K」((주)ADEKA제, 상표), 「ADK STAB PEP-36」((주)ADEKA제, 상표), 「ADK STAB PEP-8」((주)ADEKA제, 상표), 「Sandstab P-EPQ」(클라리언트 사제, 상표), 「Weston 618」(GE사제, 상표), 「Weston 619G」(GE사제, 상표) 및 「Weston 624」(GE사제, 상표), 「Doverphos S-9228PC」(Dover Chemical사제) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0246] 페놀계 산화 방지제는, 바람직하게는 힌더드 페놀이다. 페놀계 산화 방지제의 구체예로서는, 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥세인다이올-비스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트릴올-테트라키스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-하이드로신나마이드), 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-벤질포스포네이트 다이에틸 에스터, 트리스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질)아이소사이아누레이드, 3,9-비스[1,1-다이메틸-2-[β-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피온일옥시]에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스파이로(5,5)운데케인 등을 들 수 있다.

[0247] 구체적으로는, 페놀계 산화 방지제로서는, 「Irganox 1010」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 1076」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 1330」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 3114」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「Irganox 3125」(BASF 재팬(주)제, 상표), 「BHT」(다케다 약품공업(주)제, 상표), 「Cyanox 1790」(사이아나미드사제, 상표) 및 「Sumilizer GA-80」(스미토모 화학(주)제, 상표) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0248] 산화 방지제(C)는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물 중의 산화 방지제(C)의 함유량은, 폴리카보네이트계 수지(S) 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.001질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.01질량부 이상, 더 바람직하게는 0.04질량부 이상, 더 바람직하게는 0.08질량부 이상이며, 바람직하게는 1.0질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.50질량부 이하, 더 바람직하게

는 0.25질량부 이하, 더 바람직하게는 0.15질량부 이하이다. 산화 방지제(C)를 복수종 이용하는 경우는 합계량이 상기 범위가 된다.

- [0249] <첨가제>
- [0250] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 스타이렌계 수지(B) 및 산화 방지제(C) 이외의 첨가제를 적절히 함유해도 된다.
- [0251] 첨가제로서는, 예를 들면, 각종 필러, 열안정제, 가소제, 광안정제, 중합 금속 불활성화제, 난연제, 활제, 대전 방지제, 계면활성제, 향균제, 이형제, 자외선 흡수제 등을 들 수 있다.
- [0252] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제조 방법은, 폴리카보네이트계 수지(S)와, 스타이렌계 수지(B)와, 임의의 첨가제를 혼합하는 공정을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리카보네이트계 수지(S)와 스타이렌계 수지(B)와 임의의 첨가물을 혼합기 등을 이용하여 혼합하고, 용융 혼련을 행함으로써 제조할 수 있다. 용융 혼련은, 통상 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 뱀버리 믹서, 드림 텀블러, 단축 스크루 압출기, 2축 스크루 압출기, 코너더, 다축 스크루 압출기 등을 이용하는 방법에 의해 행할 수 있다. 용융 혼련 시의 가열 온도는, 예를 들면 150℃~300℃, 바람직하게는 220~300℃ 정도의 범위에서 적절히 선정된다.
- [0253] 본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 파단 신도는, 얻어지는 성형체의 인장 특성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 25% 이상, 보다 바람직하게는 30% 이상, 더 바람직하게는 35% 이상, 더 바람직하게는 40% 이상, 더 바람직하게는 50% 이상, 더 바람직하게는 60% 이상이다. 얻어지는 성형체의 인장 특성을 보다 향상시키는 관점에서, 상기 인장 항복 응력은 높으면 높을수록 바람직하기 때문에, 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 기계적 강도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 200% 이하, 보다 바람직하게는 150% 이하, 더 바람직하게는 120% 이하, 더 바람직하게는 100% 이하이다.
- [0254] 상기 인장 파단 신도는 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서 측정할 수 있고, 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0255] 상기 성형편의 성형 조건으로서는, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초이다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 성형편을 얻는다.
- [0256] 2. 성형체
- [0257] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 것이다. 당해 성형체는, 폴리카보네이트계 수지 조성물의 용융 혼련물, 또는 용융 혼련을 거쳐 얻어진 펠릿을 원료로 해서, 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 블로 성형법, 프레스 성형법, 진공 성형법 및 발포 성형법 등에 의해 제조할 수 있다. 특히, 얻어진 펠릿을 이용하여, 사출 성형법 또는 사출 압축 성형법에 의해 성형체를 제조하는 것이 바람직하다.
- [0258] 성형체의 두께는 용도에 따라서 임의로 설정할 수 있고, 특히 성형체의 투명성이 요구되는 경우에는, 0.2~4.0mm가 바람직하고, 0.3~3.0mm가 보다 바람직하며, 0.3~2.0mm가 더 바람직하다. 성형체의 두께가 0.2mm 이상이면, 휨이 생기는 경우가 없어, 양호한 기계 강도가 얻어진다. 또한 성형체의 두께가 4.0mm 이하이면, 높은 투명성이 얻어진다.
- [0259] 성형체에는, 필요에 따라서 하드 코트막, 방담막, 대전 방지막, 반사 방지막의 피막을 형성해도 되고, 2종류 이상의 복합 피막으로 해도 된다.
- [0260] 그 중에서도, 내후성이 양호하여, 경시(經時)적인 성형체 표면의 마모를 막을 수 있기 때문에, 하드 코트막의 피막이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 하드 코트막의 재질은 특별히 한정되지 않고, 아크릴레이트계 하드 코트제, 실리콘계 하드 코트제, 무기계 하드 코트제 등의 공지된 재료를 이용할 수 있다.
- [0261] 본 발명에 따른 성형체는, 예를 들면, 1) 선루프, 도어 바이저, 리어 윈도, 사이드 윈도 등의 자동차용 부품, 2) 건축용 유리, 방음벽, 카포트, 선룸, 그레이팅류 등의 건축용 부품, 3) 철도 차량, 선박용의 창, 4) 텔레비전, 라디오 카세트, 비디오 카메라, 비디오 테이프 레코더, 오디오 플레이어, DVD 플레이어, 전화기, 디스플레이, 컴퓨터, 레지스터, 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 각종 부품, 외관 또는 하우징의 각 부품 등의 전기 기기

용 부품, 5) 휴대전화, PDA, 카메라, 슬라이드 프로젝터, 시계, 전자계산기, 계측기, 표시 기기 등의 정밀 기계 등의 케이스 또는 커버류 등의 정밀 기기용 부품, 6) 비닐 하우스, 온실 등의 농업용 부품, 7) 조명 커버, 블라인드, 인테리어 기구류 등의 가구용 부품 등에 적합하게 이용할 수 있다.

[0262] 실시예

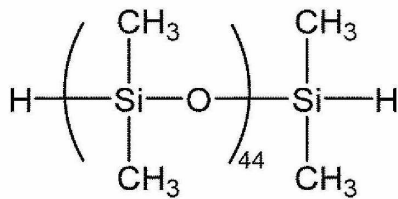
[0263] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서는, 폴리다이메틸실록세인을 PDMS로 약기하는 경우가 있다.

[0264] 1. 말단 변성 폴리오가노실록세인의 제조

[0265] 제조예 1: PDMS-1의 제조

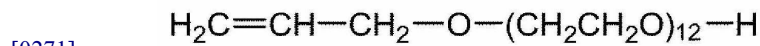
[0266] 질소 분위기하, 아래 식:

[0267] [화학식 21]



[0268] 으로 표시되는 평균 반복 단위수가 45인 폴리오가노실록세인(100g)에, 아래 식:

[0270] [화학식 22]



[0272] 으로 표시되는, 평균 옥시에틸렌쇄 길이가 12인 폴리에틸렌 글라이콜을 폴리오가노실록세인에 대해서 2배몰량(35.3g) 가했다. 여기에, 용매로서 톨루엔 338g을 가한 후, 80℃로 보온하고 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체의 톨루엔 용액을, 백금 원자의 질량이 실록세인(-SiMe₂O)_n-에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 반응 온도 110℃에서 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 톨루엔 및 백금 촉매를 제거하여, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 얻었다.

[0273] 제조예 2: PDMS-2의 제조

[0274] 이용하는 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌쇄 길이를 8로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조하여, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-2를 얻었다.

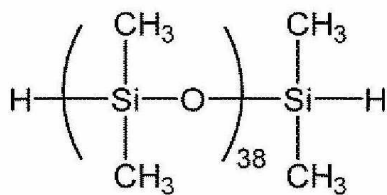
[0275] 제조예 3: PDMS-3의 제조

[0276] 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌쇄 길이를 38로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조하여, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-3을 얻었다.

[0277] 제조예 4: PDMS-4의 제조

[0278] 질소 분위기하, 아래 식:

[0279] [화학식 23]

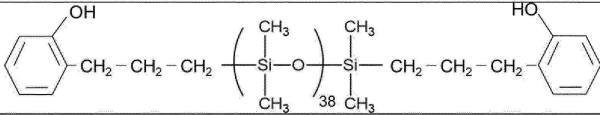


[0280] 으로 표시되는, 평균 반복 단위수가 39인, 폴리오가노실록세인에, 2-알릴페놀을, 폴리오가노실록세인에 대해 2배몰량 가한 후, 100℃로 보온하고 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체의 톨루엔 용액을 백

금 원자의 질량이 실록세인(-SiMe₂O)_n-에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 반응 온도 100℃에서 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 백금 촉매를 제거하여, 알릴페놀 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-4를 얻었다.

[0282] 제조예 1~4에서 얻어진 PDMS-1~PDMS-4의 구조식을 표 1에 나타낸다.

표 1

| 제조예 1 | $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H}$ |
|-------|---|
| 제조예 2 | $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{H}$ |
| 제조예 3 | $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{38}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{38}-\text{H}$ |
| 제조예 4 |  |

[0283]

[0284] <폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수, 및 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수의 측정 방법>

[0285] 폴리오가노실록세인의 평균 반복 단위수는, NMR 측정에 의해, 폴리다이메틸실록세인의 메틸기의 적분치비에 의해 산출했다. 폴리오가노실록세인의 말단 변성기의 평균 반복 단위수는, NMR 측정에 의해, 폴리에틸렌 글라이콜의 다이메틸렌기의 적분치비에 의해 산출했다.

[0286] ¹H-NMR 측정 조건

[0287] NMR 장치: 주식회사 JEOL RESONANCE제 ECA-500

[0288] 프로브: 50TH5AT/FG2

[0289] 관측 범위: -5~15ppm

[0290] 관측 중심: 5ppm

[0291] 펄스 반복 시간: 9초

[0292] 펄스 폭: 45°

[0293] NMR 시료관: 5φ

[0294] 샘플량: 30~40mg

[0295] 용매: 증류로로폼

[0296] 측정 온도: 23℃

[0297] 적산 횟수: 256회

[0298] 2. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인(PC-POS) 공중합체의 제조

[0299] 제조예 5: PC-POS 공중합체 1의 제조

[0300] 이하의 원료와 조건에서, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조했다.

[0301] 교반 장치, 유출(溜出) 페놀을 포착하는 트랩, 감압 장치를 구비한 10L의 스테인리스제 반응기에, 다이올 모노머로서 BisP-A(2,489.9g) 및 탄산 다이에스터 화합물로서 DPC(2,500g)(각 원료의 몰 비율: BisP-A/DPC=100/107), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 179.7g 투입하고 150℃에서 이들 원료 모노머를

완전히 용융시키고 반응기 내부를 질소로 치환했다. 촉매로서 0.01mol/L의 수산화 나트륨 1.64mL(전체 다이올 모노머 mol수에 대해 1.5×10^{-6} 배량)를 투입하여 중합을 개시하고, 60분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도 180℃ 및 반응기 내의 기압 200mmHg(26.6kPa)까지 승온 및 감압하고 페놀 유출량이 0.2L가 될 때까지 반응 조건을 유지했다. 그 후 60분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도 200℃ 및 반응기 내의 기압 10mmHg(1.3kPa)까지 승온 및 감압하고 1.0L의 페놀이 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다.

[0302] 다음으로, 120분 정도에 걸쳐서 반응기의 내온을 240℃까지 승온하고 페놀이 1.5L 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다. 계속해서 120분 정도에 걸쳐서 반응기 내의 온도를 280℃ 및 반응기 내의 기압을 1mmHg(0.1kPa) 이하까지 조정하여, 페놀을 2L 이상 유출시키고, 소정의 교반 토크가 될 때까지 반응을 계속시켰다. 그 후, 질소를 도입하여 상압까지 복압하고, 실험체로서 p-톨루엔설포닉 뷰틸 0.037g(NaOH의 몰수에 대해 10배량)을 투입했다. 하기 산화 방지제 1 및 산화 방지제 2를 각각, 얻어지는 폴리머에 대해 0.05질량부가 되도록 투입하고, 충분히 교반했다. 그 후, 질소 압력에 의해 반응기 저부로부터 수지 스트랜드를 발출하고 그들을 펠리타이저로 커팅함으로써 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다.

[0303] 얻어진 PC-POS 공중합체 1의 분석치를 표 2에 나타낸다.

[0304] 제조에 이용한 원료는 이하와 같다.

[0305] · BisP-A: 비스페놀 A[이데미쓰 고산(주)제]

[0306] · DPC: 탄산 다이페닐[미쓰이 화학 파인(주)제]

[0307] · 0.01mol/L의 수산화 나트륨 수용액[후지필름 와코 준야쿠(주)제]

[0308] · 산화 방지제(C)

[0309] 산화 방지제 1: 트리스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐) 포스파이트[BASF 재팬(주)제, Irgafos 168]

[0310] 산화 방지제 2: 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트][BASF 재팬(주)제, Irganox 1010]

[0311] 제조예 6: PC-POS 공중합체 2의 제조

[0312] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1 대신에 PDMS-2를 179.7g 사용한 것 이외에는, 제조예 5와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, PC-POS 공중합체 2를 얻었다.

[0313] 얻어진 PC-POS 공중합체 2의 분석치를 표 2에 나타낸다.

[0314] 제조예 7: PC-POS 공중합체 3의 제조

[0315] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1 대신에 PDMS-3을 179.7g 사용한 것 이외에는, 제조예 5와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, PC-POS 공중합체 3을 얻었다.

[0316] 얻어진 PC-POS 공중합체 3의 분석치를 표 2에 나타낸다.

[0317] 제조예 8: PC-POS 공중합체 4의 제조

[0318] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1 대신에 PDMS-4를 179.7g 사용한 것 이외에는, 제조예 5와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, PC-POS 공중합체 4를 얻었다.

[0319] 얻어진 PC-POS 공중합체 4의 물성을 표 2에 나타낸다.

[0320] 2. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 물성 측정

[0321] (1) 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 포함되는 폴리다이메틸실록세인 함유량의 정량 방법

[0322] NMR 장치: (주)JEOL RESONANCE제 ECA-500

[0323] 프로브: TH5 5φ NMR 시료관 대응

[0324] 관측 범위: -5~15ppm

[0325] 관측 중심: 5ppm

[0326] 펄스 반복 시간: 9초

- [0327] 펄스 폭: 45°
- [0328] 적산 횟수: 256회
- [0329] NMR 시료관: 5 φ
- [0330] 샘플량: 30~40mg
- [0331] 용매: 증칼로로폼
- [0332] 측정 온도: 23℃
- [0333] A: δ 7.3~7.5 부근에 관측되는 페닐부의 메타위의 적분치
- [0334] B: δ 3.3~4.5 부근에 관측되는 PEG부의 메틸렌기의 적분치
- [0335] C: δ 1.50~2.00 부근에 관측되는 비스페놀 A부의 메틸기의 적분치
- [0336] D: δ -0.02~0.4 부근에 관측되는 다이메틸실록세인부의 메틸기의 적분치
- [0337] E: δ 0.52 부근에 관측되는 다이메틸실록세인 말단부의 메틸렌기의 적분치
- [0338] a=A/2
- [0339] b=B/4
- [0340] c=(C-e×2)/6
- [0341] d=D/6
- [0342] e=E/2
- [0343] T=a+b+c+d
- [0344] f=a/T×100
- [0345] g=b/T×100
- [0346] h=c/T×100
- [0347] i=d/T×100
- [0348] TW=f×93+g×44+h×254+i×74.1
- [0349] PDMS(wt%)=(i×74.1)/TW×100

[0350] (2) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 점도 평균 분자량의 측정 방법

[0351] 우벨로데형 점도계를 이용하여, 20℃에 있어서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 점도를 측정하고, 이로부터 극한 점도[η]를 구하여, 다음 식(Schne11의 식)으로 점도 평균 분자량(Mv)을 산출했다.

[0352] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$

표 2

| | | | 단위 | PC-POS 공중합체 | | | |
|-------------|---------------|----------------|------|-------------|--------|--------|--------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 투입 조건 | 다이올 모노머(a1) | BisP-A | 물 비율 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 탄산 다이에스터 | DPC | | 107 | 107 | 107 | 107 |
| | 폴리오가노실록세인(a2) | PDMS-1 | 질량%* | 6 | | | |
| | | PDMS-2 | | | 6 | | |
| | | PDMS-3 | | | | 6 | |
| PDMS-4 | | | | | | 6 | |
| PC-POS 공중합체 | | 폴리다이메틸실록세인 함유량 | 질량% | 4.6 | 4.8 | 3.1 | 5.3 |
| | | 점도 평균 분자량 | Mv | 20,100 | 20,000 | 20,050 | 20,150 |

[0353]

- [0354] * 얻어지는 PC-POS 공중합체의 질량(이론치)에 대한, 투입 폴리오가노실록세인(a2)의 질량%를 나타낸다.
- [0355] 얻어지는 PC-POS 공중합체의 질량(이론치)은 [다이올 모노머(a1)의 투입 질량+탄산 다이에스터의 투입 질량+폴리오가노실록세인 질량(a2)의 투입 질량-생성 페놀의 질량(이론치, 탄산 다이에스터의 2배몰양의 페놀)]으로부터 산출했다.
- [0356] 3. 사용한 원료(수지 및 첨가제)
- [0357] 실시예 및 비교예에 있어서 이하의 원료를 사용했다.
- [0358] (1) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)(단, 산화 방지제(C)를 함유한다)
- [0359] · PC-POS 공중합체 1: 상기 제조예 5
- [0360] · PC-POS 공중합체 2: 상기 제조예 6
- [0361] · PC-POS 공중합체 3: 상기 제조예 7
- [0362] (2) 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 이외의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(단, 산화 방지제(C)를 함유한다)
- [0363] · PC-POS 공중합체 4: 상기 제조예 8
- [0364] (3) 스타이렌계 수지(B)
- [0365] · 스타이렌계 수지 1: 아크릴로니트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS)(뷰타다이엔에서 유래하는 구성 단위의 함유량: 14질량%, 닛폰 에이 앤드 엘(주)제, 산택 AT-05)
- [0366] · 스타이렌계 수지 2: 아크릴로니트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체(ABS)(뷰타다이엔에서 유래하는 구성 단위의 함유량: 60질량%, KUMHO PETROCHEMICAL사제, 클라라스틱 SXH-330)
- [0367] · 스타이렌계 수지 3: 아크릴로니트릴-스타이렌 공중합체(AS)(지메이 실업사제, PN-117C)
- [0368] 4. 실시예 1~7 및 비교예 1~2
- [0369] (1) 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제작
- [0370] 표 3에 나타내는 비율로 각 성분을 혼합하여, 2축 압출 성형기[DSM Xplore사제: Micro 15cc Twin Screw Compounder]에 공급하고, 배럴 온도 280℃, 스크루 회전수 50rpm으로 용융 혼련하여, 폴리카보네이트계 수지 조성물을 각각 얻었다.
- [0371] 여기에서, 표 3에 나타내는 각 성분의 배합량의 단위는 질량부이다.
- [0372] (2) 평가용 성형편의 제작
- [0373] 사출 성형기[DSM Xplore사제: 10cc Injection Moulding Machine]를 이용하여, 실린더 온도가 280℃, 금형 온도가 100℃, 사이클 시간이 60초인 조건에서, 상기 (1)에서 얻어진 폴리카보네이트계 수지 조성물을 사출 성형하여, 인장 특성을 평가하기 위한 성형편(성형체)을 각각 성형했다.
- [0374] (3) 평가
- [0375] 상기 (2)에서 얻어진 평가용 성형편 및 상기 (1)에서 얻어진 폴리카보네이트계 수지 조성물을 이용하여, 하기의 각 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0376] · 인장 특성(인장 파단 신도)
- [0377] 인장 시험기[INSTRON사제: 5567]를 사용하여, 인장 속도 25mm/분, 측정 온도 23℃, 척간 거리 57mm의 조건에서, 얻어진 JIS K 7139:2009 덤벨형 인장 시험편 타입 A22의, 전장 75mm, 평행부의 길이 30mm, 단부의 폭 10mm, 중앙의 평행부의 폭 5mm, 두께 2mm의 성형편의 인장 파단 신도를 측정했다. 수치가 클수록, 인장 특성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0378] · 유동성(Q값의 증가율)
- [0379] 폴리카보네이트계 수지 조성물의 유동성 향상 효과는, 스타이렌계 수지(B)를 배합하지 않는 경우의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 Q값(흐름값) [단위; 10⁻² mL/초]에 대한 스타이렌계 수지(B)를 배합한 경우의 폴리카보네

이트계 수지 조성물의 Q값의 증가율(%)로 평가했다. 여기에서, 스타이렌계 수지(B)를 배합하지 않는 경우의 폴리카보네이트계 수지 조성물이란, 표 3의 각 실시예 및 비교예에 있어서, 각 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 양을 100질량부, 스타이렌계 수지(B)의 양을 0질량부, 산화 방지제 1을 0.05질량부, 산화 방지제 2를 0.05질량부로 한 수지 조성물이다. 스타이렌계 수지(B)를 배합한 경우의 폴리카보네이트계 수지 조성물이란, 표 3의 각 실시예 및 비교예에 폴리카보네이트계 수지 조성물이다.

[0380] Q값은, JIS K7210-1:2014에 준거해서, 이하의 방법에 의해 측정했다.

[0381] 고가식(高架式) 플로 테스트에 펠릿을 투입하고, 280℃, 160kg의 압력하에서, 직경 1mm, 길이 10mm의 노즐로부터 유출(流出)되는 용융 수지량(×10⁻² mL/초)을 측정했다. Q값(흐름값) [단위; 10⁻² mL/초] 은 단위 시간당의 유출량을 나타내고 있고, 수치가 높을수록, 유동성이 좋은 것을 나타낸다.

표 3

| 표 3 | | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교예 1 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 비교예 2 | 실시예 7 | |
|--------------------------------|---------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| PC-POS 공중합체(A) | PC-POS 공중합체 1 | 질량부 | 75 | | | | 75 | | | | 75 | |
| | PC-POS 공중합체 2 | 질량부 | | 75 | | | | 75 | | | | |
| | PC-POS 공중합체 3 | 질량부 | | | 75 | | | | 75 | | | |
| PC-POS 공중합체(A) 이외의 PC-POS 공중합체 | PC-POS 공중합체 4 | 질량부 | | | | 75 | | | | 75 | | |
| | 스타이렌계 수지(B) | 스타이렌계 수지 1 | 질량부 | 25 | 25 | 25 | 25 | | | | | |
| | | 스타이렌계 수지 2 | 질량부 | | | | | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| 스타이렌계 수지 3 | | 질량부 | | | | | | | | | 25 | |
| 산화 방지제(C) | 산화 방지제 1 | 질량부 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | |
| | 산화 방지제 2 | 질량부 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | |
| 평가 결과 | 인장 파단 신도 | % | 49 | 40 | 71 | 13 | 68 | 33 | 58 | 22 | 26 | |
| | Q값의 증가율 | % | 483 | 461 | 543 | 279 | 356 | 350 | 440 | 255 | 483 | |

[0382]