



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0132421
(43) 공개일자 2019년11월27일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C08L 69/00 (2013.01) C08K 5/1515 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-7030465</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년02월19일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2019년10월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/005648</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2018/193702 국제공개일자 2018년10월25일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2017-082241 2017년04월18일 일본(JP) JP-P-2018-016249 2018년02월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레이션 일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1-9-2</p> <p>(72) 발명자 도미타 게이스케 일본 가나가와켄 히라즈카시 히가시야와타 5쵸메 6방 2고 미쓰비시 엔지니어링-플라스틱스 코포레 이션 나이</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물 및 광학 부품**

(57) 요약

폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 0.1 ~ 4 질량부, 인계 안정제 (C) 를 0.005 ~ 0.5 질량부 함유하고, 폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 테트라하이드로푸란을 용매로 하고 겔 침투 크로마토 그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만이며, 또한 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량 (Mn) 이 700 ~ 2600 인 것을 특징으로 하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08K 5/49 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

G02B 1/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 0.1 ~ 4 질량부, 인계 안정제 (C) 를 0.005 ~ 0.5 질량부 함유하고,

폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 테트라하이드로푸란을 용매로 하고 겔 침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만이며, 또한 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량 (Mn) 이 700 ~ 2600 인 것을 특징으로 하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리알킬렌글리콜 (B) 가 테트라메틸렌에테르 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

폴리알킬렌글리콜 (B) 의 테트라메틸렌에테르 단위의 몰 비율이 50 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 에폭시 화합물 (D) 를, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 0.0005 ~ 0.2 질량부 함유하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형한 광학 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물 및 광학 부품에 관한 것이고, 상세하게는, 양호한 색상을 가지며, 또한 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적은 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그것을 성형한 광학 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등에 사용되는 액정 표시 장치에는, 그 박형화, 경량화, 생력화, 고정세화의 요구에 대응하기 위해, 면상 (面狀) 광원 장치가 장착되어 있다. 그리고, 이 면상 광원 장치에는, 입광되는 광을 액정 표시층에 균일하게 또한 효율적으로 유도하는 역할을 할 목적에서, 일면이 균일한 경사면을 갖는 췌기형 단면의 도광판이나 평판 형상의 도광판이 구비되어 있다. 또 도광판의 표면에 요철 패턴을 형성하여 광 산란 기능을 부여하는 것도 있다.

[0003] 이와 같은 도광판은, 열 가소성 수지의 사출 성형에 의해 얻어지고, 상기의 요철 패턴은 인서트 금형의 표면에 형성된 요철부의 전사에 의해 부여된다. 종래, 도광판은 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등의 수지 재료로 성형되어 왔지만, 최근에는, 보다 선명한 화상을 비추는 표시 장치가 요구되고, 광원 근방에서 발생하는 열에 의해 기기 장치 내가 고온화되는 경향이 있기 때문에, 보다 내열성이 높은 폴리카보네이트 수지 재료로 치환되

고 있다.

[0004] 폴리카보네이트 수지는, 기계적 성질, 열적 성질, 전기적 성질, 내후성이 우수하지만, 광선 투과율은 PMMA 등에 비해 낮은 점에서, 폴리카보네이트 수지제의 도광판과 광원으로 면 광원체를 구성한 경우, 휘도가 낮다는 문제가 있다. 또 최근에는 도광판의 입광부와 입광부로부터 떨어진 장소의 색도차를 줄이는 것이 요구되고 있지만, 폴리카보네이트 수지는 PMMA 와 비교하여 황변되기 쉽다는 문제가 있다.

[0005] 특허문헌 1 에는, 아크릴 수지 및 지환식 에폭시 화합물을 첨가함으로써 광선 투과율 및 휘도를 향상시키는 방법, 특허문헌 2 에는, 폴리카보네이트 수지 말단을 변성하고 도광판에 대한 요철부의 전사성을 높임으로써 휘도를 향상시키는 방법, 특허문헌 3 에는, 지방족 세그먼트를 갖는 코폴리에스테르카보네이트를 도입하여 상기의 전사성을 향상시킴으로써 휘도를 향상시키는 방법이 제안되어 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 1 의 방법은, 아크릴 수지의 첨가에 의해 색상은 양호해지지만 백탁되기 때문에 광선 투과율 및 휘도를 높일 수 없고, 지환식 에폭시 화합물을 첨가함으로써, 투과율이 향상될 가능성은 있지만, 색상의 개선 효과는 인정되지 않는다. 특허문헌 2 및 특허문헌 3 의 경우, 유동성이나 전사성의 개선 효과는 기대할 수 있지만, 내열성이 저하된다는 결점이 있다.

[0007] 한편, 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리(2-메틸)에틸렌글리콜 등을 폴리카보네이트 수지 등의 열 가소성 수지에 배합하는 것이 알려져 있고, 특허문헌 4 에는 이것을 함유하는 내 열 조사성의 폴리카보네이트 수지가, 특허문헌 5 에서는 PMMA 등에 배합한 대전 방지성과 표면 외관이 우수한 열 가소성 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0008] 그리고, 특허문헌 6 에서는, 직사슬 알킬기로 구성되는 폴리알킬렌글리콜을 배합함으로써, 투과율이나 색상을 개량하는 제안이 이루어져 있다. 폴리테트라메틸렌에테르글리콜을 배합함으로써 투과율이나 황변도 (엘로 인덱스 : YI) 에 개선이 관찰된다.

[0009] 그러나, 특히 최근, 스마트 폰이나 태블릿형 단말 등의 각종 휴대 단말에 있어서는, 도광판 등의 광학 부품은 박육화나 대형화가 현저한 스피드로 진행되고 있고, 도광판 성형에는, 고온의 배럴 온도, 또한 고속 사출이 요구되고 있다. 이것에 수반하여, 성형시에 발생하는 가스가 증가하고, 금형 오염이 진행되기 쉽다는 문제가 발생하고 있다. 그 때문에, 이들 성형에 사용되는 수지 조성물에는 우수한 광학 특성뿐만 아니라, 고온에서의 사출 성형시의 금형 오염이 적은 것이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-158364호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-208917호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-215336호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평1-22959호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평9-227785호
(특허문헌 0006) 일본 특허공보 제5699188호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 폴리분자량 조정제 수지 본래의 특성을 전혀 저해하지 않고, 양호한 색상을 가지며, 또한 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적은 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물 및 광학 부품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자는, 상기 과제를 달성하기 위해, 예의 검토를 거듭한 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만인 폴리알킬렌글리콜을, 인계 안정제와 함께, 폴리카보네이트 수지에 특정량으로 배

합함으로써, 양호한 색상을 가지며, 또한 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적은 광학 부품용의 폴리카보네이트 수지 조성물이 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0013] 본 발명은, 이하의 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물 및 광학 부품에 관한 것이다.
- [0014] [1] 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 0.1 ~ 4 질량부, 인계 안정제 (C) 를 0.005 ~ 0.5 질량부 함유하고,
- [0015] 폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 테트라하이드로푸란을 용매로 하고 겔 침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만이며, 또한 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량 (Mn) 이 700 ~ 2600 인 것을 특징으로 하는 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0016] [2] 폴리알킬렌글리콜 (B) 가 테트라메틸렌에테르 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 상기 [1] 에 기재된 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0017] [3] 폴리알킬렌글리콜 (B) 의 테트라메틸렌에테르 단위의 몰 비율이 50 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [2] 에 기재된 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0018] [4] 추가로, 예폭시 화합물 (D) 를, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 0.0005 ~ 0.2 질량부 함유하는 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물.
- [0019] [5] 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형한 광학 부품.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 폴리카보네이트 수지 본래의 특성을 전혀 저해하지 않고, 성형시에는 가스 발생이 적고, 또 금형 오염이 매우 적으며, 색상이 양호한 광학 부품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1 은, 실시예에서의 금형 오염의 평가에 사용한 물방울형 금형의 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명에 대해 실시형태 및 예시물 등을 나타내어 상세하게 설명한다.
- [0023] 또한, 본 명세서에 있어서, 「~」란, 특별히 언급이 없는 경우, 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0024] 본 발명의 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물은, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 0.1 ~ 4 질량부, 인계 안정제 (C) 를 0.005 ~ 0.5 질량부 함유하고,
- [0025] 폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 테트라하이드로푸란을 용매로 하고 겔 침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만이며, 또한 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량 (Mn) 이 700 ~ 2600 인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 구성하는 각 성분, 광학 부품 등에 대해, 상세하게 설명한다.
- [0027] [폴리카보네이트 수지 (A)]
- [0028] 본 발명에 있어서 사용하는 폴리카보네이트 수지의 종류에 제한은 없고, 폴리카보네이트 수지는, 1 종류를 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 임의의 비율로 병용해도 된다.
- [0029] 폴리카보네이트 수지는, 식 : $[-(O-X-O-C(=O))-]$ 로 나타내는 탄산 결합을 갖는 기본 구조의 중합체이다.
- [0030] 식 중, X 는 일반적으로는 탄화수소이지만, 다양한 특성 부여를 위해 헤테로 원자, 헤테로 결합이 도입된 X 를 사용해도 된다.
- [0031] 또, 폴리카보네이트 수지는, 탄산 결합에 직접 결합하는 탄소가 각각 방향족 탄소인 방향족 폴리카보네이트 수지, 및 지방족 탄소인 지방족 폴리카보네이트 수지로 분류할 수 있지만, 어느 것을 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 내열성, 기계적 물성, 전기적 특성 등의 관점에서, 방향족 폴리카보네이트 수지가 바람직하다.

- [0032] 폴리카보네이트 수지의 구체적인 종류에 제한은 없지만, 예를 들어, 디하이드록시 화합물과 카보네이트 전구체를 반응시켜 이루어지는 폴리카보네이트 중합체를 들 수 있다. 이 때, 디하이드록시 화합물 및 카보네이트 전구체에 더하여, 폴리하이드록시 화합물 등을 반응시키도록 해도 된다. 또, 이산화탄소를 카보네이트 전구체로 하여, 고리형 에테르와 반응시키는 방법도 사용해도 된다. 또 폴리카보네이트 중합체는, 직사슬형이어도 되고, 분기 사슬형이어도 된다. 또한, 폴리카보네이트 중합체는 1 종의 반복 단위로 이루어지는 단 (單) 중합체여도 되고, 2 종 이상의 반복 단위를 갖는 공중합체여도 된다. 이 때 공중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등, 다양한 공중합 형태를 선택할 수 있다. 또한, 통상, 이와 같은 폴리카보네이트 중합체는, 열 가소성의 수지가 된다.
- [0033] 방향족 폴리카보네이트 수지의 원료가 되는 모노머 중, 방향족 디하이드록시 화합물의 예를 들면,
- [0034] 1,2-디하이드록시벤젠, 1,3-디하이드록시벤젠 (즉, 레조르시놀), 1,4-디하이드록시벤젠 등의 디하이드록시벤젠류 ;
- [0035] 2,5-디하이드록시비페닐, 2,2'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디하이드록시비페닐 등의 디하이드록시비페닐류 ;
- [0036] 2,2'-디하이드록시-1,1'-비나프틸, 1,2-디하이드록시나프탈렌, 1,3-디하이드록시나프탈렌, 2,3-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 1,7-디하이드록시나프탈렌, 2,7-디하이드록시나프탈렌 등의 디하이드록시나프탈렌류 ;
- [0037] 2,2'-디하이드록시디페닐에테르, 3,3'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐에테르, 1,4-비스(3-하이드록시페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-하이드록시페녹시)벤젠 등의 디하이드록시디아릴에테르류 ;
- [0038] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (즉, 비스페놀 A),
- [0039] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)프로판,
- [0040] 2,2-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0041] 2,2-비스(3-메톡시-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0042] 2-(4-하이드록시페닐)-2-(3-메톡시-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0043] 1,1-비스(3-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0044] 2,2-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0045] 2,2-비스(3-시클로헥실-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0046] 2-(4-하이드록시페닐)-2-(3-시클로헥실-4-하이드록시페닐)프로판,
- [0047] α, α'-비스(4-하이드록시페닐)-1,4-디소프로필벤젠,
- [0048] 1,3-비스[2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필]벤젠,
- [0049] 비스(4-하이드록시페닐)메탄,
- [0050] 비스(4-하이드록시페닐)시클로헥실메탄,
- [0051] 비스(4-하이드록시페닐)페닐메탄,
- [0052] 비스(4-하이드록시페닐)(4-프로페닐페닐)메탄,
- [0053] 비스(4-하이드록시페닐)디페닐메탄,
- [0054] 비스(4-하이드록시페닐)나프틸메탄,
- [0055] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄,
- [0056] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-페닐에탄,
- [0057] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-1-나프틸에탄,
- [0058] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)부탄,

- [0059] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄,
- [0060] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄,
- [0061] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)헥산,
- [0062] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥산,
- [0063] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)옥탄,
- [0064] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)옥탄,
- [0065] 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄,
- [0066] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)노난,
- [0067] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)데칸,
- [0068] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)도데칸,
- [0069] 등의 비스(하이드록시아릴)알칸류 ;
- [0070] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로펜탄,
- [0071] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산,
- [0072] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3-디메틸시클로헥산,
- [0073] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,4-디메틸시클로헥산,
- [0074] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,5-디메틸시클로헥산,
- [0075] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
- [0076] 1,1-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산,
- [0077] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-프로필-5-메틸시클로헥산,
- [0078] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-tert-부틸-시클로헥산,
- [0079] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-4-tert-부틸-시클로헥산,
- [0080] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-페닐시클로헥산,
- [0081] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-4-페닐시클로헥산,
- [0082] 등의 비스(하이드록시아릴)시클로알칸류 ;
- [0083] 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌,
- [0084] 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 등의 카르도 구조 함유 비스페놀류 ;
- [0085] 4,4'-디하이드록시디페닐설파이드,
- [0086] 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐설파이드 등의 디하이드록시디아릴설파이드류 ;
- [0087] 4,4'-디하이드록시디페닐설폭시드,
- [0088] 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐설폭시드 등의 디하이드록시디아릴설폭시드류 ;
- [0089] 4,4'-디하이드록시디페닐설폰,
- [0090] 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐설폰 등의 디하이드록시디아릴설폰류 ;
- [0091] 등을 들 수 있다.
- [0092] 이것들 중에서는 비스(하이드록시아릴)알칸류가 바람직하고, 그 중에서도 비스(4-하이드록시페닐)알칸류가 바람직하며, 특히 내충격성, 내열성의 면에서 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (즉, 비스페놀 A) 이 바람직하다.
- [0093] 또한, 방향족 디하이드록시 화합물은, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된

다.

- [0094] 또, 지방족 폴리카보네이트 수지의 원료가 되는 모노머의 예를 들면,
- [0095] 에탄-1,2-디올, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 2-메틸-2-프로필프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 테칸-1,10-디올 등의 알칸디올류 ;
- [0096] 시클로펜탄-1,2-디올, 시클로헥산-1,2-디올, 시클로헥산-1,4-디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 4-(2-하이드록시에틸)시클로헥사놀, 2,2,4,4-테트라메틸-시클로부탄-1,3-디올 등의 시클로알칸디올류 ;
- [0097] 에틸렌글리콜, 2,2'-옥시디에탄올 (즉, 디에틸렌글리콜), 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 스피로글리콜 등의 글리콜류 ;
- [0098] 1,2-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디에탄올, 1,3-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠, 1,4-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠, 2,3-비스(하이드록시메틸)나프탈렌, 1,6-비스(하이드록시에톡시)나프탈렌, 4,4'-비페닐디메탄올, 4,4'-비페닐디에탄올, 1,4-비스(2-하이드록시에톡시)비페닐, 비스페놀 A 비스(2-하이드록시에틸)에테르, 비스페놀 S 비스(2-하이드록시에틸)에테르 등의 아르알킬디올류 ;
- [0099] 1,2-에폭시에탄 (즉, 에틸렌옥사이드), 1,2-에폭시프로판 (즉, 프로필렌옥사이드), 1,2-에폭시시클로펜탄, 1,2-에폭시시클로헥산, 1,4-에폭시시클로헥산, 1-메틸-1,2-에폭시시클로헥산, 2,3-에폭시노르보르난, 1,3-에폭시프로판 등의 고리형 에테르류 ; 등을 들 수 있다.
- [0100] 폴리카보네이트 수지의 원료가 되는 모노머 중, 카보네이트 전구체의 예를 들면, 카르보닐할라이드, 카보네이트 에스테르 등이 사용된다. 또한, 카보네이트 전구체는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0101] 카르보닐할라이드로는, 구체적으로는 예를 들어, 포스젠 ; 디하이드록시 화합물의 비스클로로포메이트체, 디하이드록시 화합물의 모노클로로포메이트체 등의 할로포메이트 등을 들 수 있다.
- [0102] 카보네이트에스테르로는, 구체적으로는 예를 들어, 디페닐카보네이트, 디톨릴카보네이트 등의 디아릴카보네이트류 ; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트류 ; 디하이드록시 화합물의 비스카보네이트체, 디하이드록시 화합물의 모노카보네이트체, 고리형 카보네이트 등의 디하이드록시 화합물의 카보네이트체 등을 들 수 있다.
- [0103] 폴리카보네이트 수지의 제조 방법
- [0104] 폴리카보네이트 수지의 제조 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 임의의 방법을 채용할 수 있다. 그 예를 들면, 계면 중합법, 용융 에스테르 교환법, 피리딘법, 고리형 카보네이트 화합물의 개환 중합법, 프레폴리머의 고상 에스테르 교환법 등을 들 수 있다.
- [0105] 이하, 이들 방법 중, 특히 바람직한 것에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0106] 계면 중합법
- [0107] 먼저, 폴리카보네이트 수지를 계면 중합법으로 제조하는 경우에 대해 설명한다.
- [0108] 계면 중합법에서는, 반응에 불활성인 유기 용매 및 알칼리 수용액의 존재하에서, 통상 pH 를 9 이상으로 유지하고, 디하이드록시 화합물과 카보네이트 전구체 (바람직하게는, 포스젠) 를 반응시킨 후, 중합 촉매의 존재하에서 계면 중합을 실시함으로써 폴리카보네이트 수지를 얻는다. 또한, 반응계에는, 필요에 따라 분자량 조정제 (말단 정지제) 를 존재시키도록 해도 되고, 디하이드록시 화합물의 산화 방지를 위해 산화 방지제를 존재시키도록 해도 된다.
- [0109] 디하이드록시 화합물 및 카보네이트 전구체는, 전술한 바와 같다. 또한, 카보네이트 전구체 중에서도 포스젠을 사용하는 것이 바람직하고, 포스젠을 사용한 경우의 방법은 특히 포스젠법으로 불린다.
- [0110] 반응에 불활성인 유기 용매로는, 예를 들어, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 염소화탄화수소 등 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 ; 등을 들 수 있다. 또한, 유기 용매는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0111] 알칼리 수용액에 함유되는 알칼리 화합물로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산수소나

트륨 등의 알칼리 금속 화합물이나 알칼리 토금속 화합물을 들 수 있지만, 그 중에서도 수산화나트륨 및 수산화칼륨이 바람직하다. 또한, 알칼리 화합물은, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0112] 알칼리 수용액 중의 알칼리 화합물의 농도에 제한은 없지만, 통상, 반응의 알칼리 수용액 중의 pH 를 10 ~ 12 로 컨트롤하기 위해, 5 ~ 10 질량% 로 사용된다. 또, 예를 들어 포스겐을 주입할 때에는, 수상의 pH 가 10 ~ 12, 바람직하게는 10 ~ 11 이 되도록 컨트롤하기 위해, 비스페놀 화합물과 알칼리 화합물의 몰비를, 통상 1 : 1.9 이상, 그 중에서도 1 : 2.0 이상, 또, 통상 1 : 3.2 이하, 그 중에서도 1 : 2.5 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0113] 중합 촉매로는, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리프로필아민, 트리헥실아민 등의 지방족 3 급 아민 ; N,N'-디메틸시클로헥실아민, N,N'-디에틸시클로헥실아민 등의 지환식 3 급 아민 ; N,N'-디메틸아닐린, N,N'-디에틸아닐린 등의 방향족 3 급 아민 ; 트리메틸벤질암모늄클로라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드 등의 제 4 급 암모늄염 등 ; 피리딘 ; 구아닌 ; 구아니딘의 염 ; 등을 들 수 있다. 또한, 중합 촉매는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0114] 분자량 조정제로는, 예를 들어, 1 개의 페놀성 수산기를 갖는 방향족 페놀 ; 메탄올, 부탄올 등의 지방족 알코올 ; 메르캡탄 ; 프탈산이미드 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 방향족 페놀이 바람직하다. 이와 같은 방향족 페놀로는, 구체적으로, m-메틸페놀, p-메틸페놀, m-프로필페놀, p-프로필페놀, p-tert-부틸페놀, p-장사슬 알킬 치환 페놀 등의 알킬기 치환 페놀 ; 이소프로파닐페놀 등의 비닐기 함유 페놀 ; 에폭시기 함유 페놀 ; o-하이드록시벤조산, 2-메틸-6-하이드록시페닐아세트산 등의 카르복실기 함유 페놀 ; 등을 들 수 있다. 또한, 분자량 조정제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0115] 분자량 조정제의 사용량은, 디하이드록시 화합물 100 몰에 대해, 통상 0.5 몰 이상, 바람직하게는 1 몰 이상이며, 또, 통상 50 몰 이하, 바람직하게는 30 몰 이하이다. 분자량 조정제의 사용량을 이 범위로 함으로써, 수지 조성물의 열 안정성 및 내가수분해성을 향상시킬 수 있다.

[0116] 반응시에, 반응 기질, 반응매, 촉매, 첨가제 등을 혼합하는 순서는, 원하는 폴리카보네이트 수지가 얻어지는 한 임의이고, 적절한 순서를 임의로 설정하면 된다. 예를 들어, 카보네이트 전구체로서 포스겐을 사용한 경우에는, 분자량 조정제는 디하이드록시 화합물과 포스겐의 반응 (포스겐화) 시부터 중합 반응 개시시까지의 사이이면 임의의 시기에 혼합할 수 있다.

[0117] 또한, 반응 온도는 통상 0 ~ 40 ℃ 이고, 반응 시간은 통상은 수 분 (예를 들어, 10 분) ~ 수 시간 (예를 들어, 6 시간) 이다.

[0118] 용융 에스테르 교환법

[0119] 다음으로, 폴리카보네이트 수지를 용융 에스테르 교환법으로 제조하는 경우에 대해 설명한다.

[0120] 용융 에스테르 교환법에서는, 예를 들어, 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물의 에스테르 교환 반응을 실시한다.

[0121] 디하이드록시 화합물은, 전술한 바와 같다.

[0122] 한편, 탄산디에스테르로는, 예를 들어, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디-tert-부틸카보네이트 등의 탄산디알킬 화합물 ; 디페닐카보네이트 ; 디톨릴카보네이트 등의 치환 디페닐카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 디페닐카보네이트 및 치환 디페닐카보네이트가 바람직하고, 특히 디페닐카보네이트가 보다 바람직하다. 또한, 탄산디에스테르는 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0123] 디하이드록시 화합물과 탄산디에스테르의 비율은, 원하는 폴리카보네이트 수지가 얻어지는 한 임의이지만, 디하이드록시 화합물 1 몰에 대해, 탄산디에스테르를 등몰량 이상 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 1.01 몰 이상 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상한은 통상 1.30 몰 이하이다. 이와 같은 범위로 함으로써, 말단 수산기량을 바람직한 범위로 조절할 수 있다.

[0124] 폴리카보네이트 수지에서는, 그 말단 수산기량이 열 안정성, 가수분해 안정성, 색조 등에 큰 영향을 미치는 경향이 있다. 이 때문에, 공지된 임의의 방법에 의해 말단 수산기량을 필요에 따라 조정해도 된다. 에스테르 교환 반응에 있어서는, 통상, 탄산디에스테르와 방향족 디하이드록시 화합물의 혼합 비율 ; 에스테르 교환 반응시의 감압도 등을 조정함으로써, 말단 수산기량을 조정한 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다. 또한,

이 조작에 의해, 통상은 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 분자량을 조정할 수도 있다.

- [0125] 탄산디에스테르와 디하이드록시 화합물의 혼합 비율을 조정하여 말단 수산기량을 조정하는 경우, 그 혼합 비율은 상기와 같다.
- [0126] 또, 보다 적극적인 조정 방법으로는, 반응시에 별도로, 말단 정지제를 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이 때의 말단 정지제로는, 예를 들어, 1 가 페놀류, 1 가 카르복실산류, 탄산디에스테르류 등을 들 수 있다. 또한, 말단 정지제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0127] 용융 에스테르 교환법에 의해 폴리카보네이트 수지를 제조할 때에는, 통상, 에스테르 교환 촉매가 사용된다. 에스테르 교환 촉매는 임의의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 예를 들어 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또 보조적으로, 예를 들어 염기성 붕소 화합물, 염기성 인 화합물, 염기성 암모늄 화합물, 아민계 화합물 등의 염기성 화합물을 병용해도 된다. 또한, 에스테르 교환 촉매는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0128] 용융 에스테르 교환법에 있어서, 반응 온도는 통상 100 ~ 320 °C 이다. 또, 반응시의 압력은 통상 2 mmHg 이하의 감압 조건이다. 구체적 조작으로는, 상기의 조건에서, 방향족 하이드록시 화합물 등의 부생성물을 제거하면서, 용융 중축합 반응을 실시하면 된다.
- [0129] 용융 중축합 반응은, 배치식, 연속식의 어느 방법으로도 실시할 수 있다. 배치식으로 실시하는 경우, 반응 기질, 반응매, 촉매, 첨가제 등을 혼합하는 순서는, 원하는 방향족 폴리카보네이트 수지가 얻어지는 한 임의이고, 적절한 순서를 임의로 설정하면 된다. 단 그 중에서도, 폴리카보네이트 수지의 안정성 등을 고려하면, 용융 중축합 반응은 연속식으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0130] 용융 에스테르 교환법에 있어서는, 필요에 따라, 촉매 실활제를 사용해도 된다. 촉매 실활제로는 에스테르 교환 촉매를 중화시키는 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 그 예를 들면, 황 함유 산성 화합물 및 그 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 촉매 실활제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0131] 촉매 실활제의 사용량은, 상기의 에스테르 교환 촉매가 함유하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속에 대해, 통상 0.5 당량 이상, 바람직하게는 1 당량 이상이며, 또, 통상 10 당량 이하, 바람직하게는 5 당량 이하이다. 나아가서는, 폴리카보네이트 수지에 대해, 통상 1 ppm 이상이고, 또, 통상 100 ppm 이하, 바람직하게는 20 ppm 이하이다.
- [0132] 폴리카보네이트 수지 (A) 의 분자량은, 용매로서 메틸렌클로라이드를 사용하고, 온도 25 °C 에서 측정된 용액 점도로부터 환산한 점도 평균 분자량 (Mv) 으로, 10,000 ~ 26,000 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10,500 이상, 더욱 바람직하게는 11,000 이상, 특히는 11,500 이상, 가장 바람직하게는 12,000 이상이고, 보다 바람직하게는 24,000 이하이며, 더욱 바람직하게는 20,000 이하이다. 점도 평균 분자량을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 기계적 강도를 보다 향상시킬 수 있고, 점도 평균 분자량을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 유동성 저하를 억제하여 개선할 수 있고, 성형 가공성을 높여 박육 성형 가공을 용이하게 실시할 수 있게 된다.
- [0133] 또한, 점도 평균 분자량이 상이한 2 종류 이상의 폴리카보네이트 수지를 혼합하여 사용해도 되고, 이 경우에는, 점도 평균 분자량이 상기의 바람직한 범위 외인 폴리카보네이트 수지를 혼합해도 된다.
- [0134] 또한, 점도 평균 분자량 [Mv] 이란, 용매로서 메틸렌클로라이드를 사용하고, 우벨로테 점도계를 사용하여 온도 25 °C 에서의 극한 점도 [η] (단위 dl/g) 를 구하고, Schnell 의 점도식, 즉, $\eta = 1.23 \times 10^{-4} Mv^{0.83}$ 으로부터 산출되는 값을 의미한다. 또, 극한 점도 [η] 란, 각 용액 농도 [C] (g/dl) 에서의 비점도 [η_{sp}] 를 측정하고, 하기 식에 의해 산출한 값이다.

수학식 1

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

[0135]

- [0136] 폴리카보네이트 수지의 말단 수산기 농도는 임의이고, 적절히 선택하여 결정하면 되지만, 통상 1,000 ppm 이하, 바람직하게는 800 ppm 이하, 보다 바람직하게는 600 ppm 이하이다. 이로써 폴리카보네이트 수지의 체류 열 안정성 및 색조를 보다 향상시킬 수 있다. 또, 그 하한은, 특히 용융 에스테르 교환법으로 제조된 폴리카보네이트 수지에서는, 통상 10 ppm 이상, 바람직하게는 30 ppm 이상, 보다 바람직하게는 40 ppm 이상이다. 이로써, 분자량의 저하를 억제하고, 수지 조성물의 기계적 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0137] 또한, 말단 수산기 농도의 단위는, 폴리카보네이트 수지의 질량에 대한, 말단 수산기의 질량을 ppm 으로 표시한 것이다. 그 측정 방법은, 사염화티탄/아세트산법에 의한 비색 정량 (Macromol. Chem. 88 215 (1965) 에 기재된 방법) 이다.
- [0138] 폴리카보네이트 수지는, 폴리카보네이트 수지 단독 (폴리카보네이트 수지 단독이란, 폴리카보네이트 수지의 1 종만을 함유하는 양태로 한정되지 않고, 예를 들어, 모노머 조성이나 분자량이 서로 상이한 복수 종의 폴리카보네이트 수지를 함유하는 양태를 포함하는 의미로 사용한다) 으로 사용해도 되고, 폴리카보네이트 수지와 다른 열 가소성 수지의 알로이 (혼합물) 를 조합하여 사용해도 된다. 또한, 예를 들어, 난연성이나 내충격성을 더욱 높일 목적에서, 폴리카보네이트 수지를, 실록산 구조를 갖는 올리고머 또는 폴리머와의 공중합체 ; 열 산화 안정성이나 난연성을 더욱 향상시킬 목적에서 인 원자를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머와의 공중합체 ; 열 산화 안정성을 향상시킬 목적에서, 디하이드록시안트라퀴논 구조를 갖는 모노머, 올리고머 또는 폴리머와의 공중합체 ; 광학적 성질을 개량하기 위해 폴리스티렌 등의 올레핀계 구조를 갖는 올리고머 또는 폴리머와의 공중합체 ; 내약품성을 향상시킬 목적에서 폴리에스테르 수지 올리고머 또는 폴리머와의 공중합체 ; 등의, 폴리카보네이트 수지를 주체로 하는 공중합체로서 구성해도 된다.
- [0139] 또, 성형품의 외관의 향상이나 유동성의 향상을 도모하기 위해, 폴리카보네이트 수지는, 폴리카보네이트 올리고머를 함유하고 있어도 된다. 이 폴리카보네이트 올리고머의 점도 평균 분자량 [Mv] 은, 통상 1,500 이상, 바람직하게는 2,000 이상이고, 또, 통상 9,500 이하, 바람직하게는 9,000 이하이다. 또한, 함유되는 폴리카보네이트 올리고머는, 폴리카보네이트 수지 (폴리카보네이트 올리고머를 포함한다) 의 30 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0140] 또한 폴리카보네이트 수지는, 버진 원료뿐만 아니라, 사용이 완료된 제품으로부터 재생된 폴리카보네이트 수지 (이른바 머티리얼 리사이클된 폴리카보네이트 수지) 여도 된다.
- [0141] 단, 재생된 폴리카보네이트 수지는, 폴리카보네이트 수지 중, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 재생된 폴리카보네이트 수지는, 열 열화나 경년 열화 등의 열화를 받고 있을 가능성이 높기 때문에, 이와 같은 폴리카보네이트 수지를 상기의 범위보다 많이 사용한 경우, 색상이나 기계적 물성을 저하시킬 가능성이 있기 때문이다.
- [0142] [폴리알킬렌글리콜 (B)]
- [0143] 본 발명의 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물은, 테트라하이드로푸란을 용매로 하고 겔 침투 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만이며, 또한 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량 (Mn) 이 700 ~ 2600 인 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 함유한다.
- [0144] 이와 같은 폴리알킬렌글리콜 (B) 를 함유함으로써, 양호한 색상을 가지며, 또한 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적은 광학 부품을 얻을 수 있다. 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이, 1.0 질량% 이상인 것이 되면, 사출 성형시의 금형 부착물이 증가하고, 가스 벤트 등의 막힘이 발생한다. 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양은, 0.8 질량% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.6 질량% 미만, 나아가서는 0.5 질량% 미만인 것이 바람직하다.
- [0145] 폴리알킬렌글리콜 (B) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의해, 테트라하이드로푸란을 용매로 하여 측정되고, 표준 폴리스티렌에 의한 교정 곡선과 대비하여 환산됨으로써 구해진다. 그리고, Mw 가 400 이하인 성분의 양 (질량%) 은, 얻어진 GPC 스펙트럼 곡선 중의 Mw 가 400 이하인 부분의 면적을, 스펙트럼 곡선 전체의 면적으로 나눔으로써, 산출되는 비율로서 정의된다. GPC 측정의 구체적이고 상세한 것은, 실시예에 기재하는 바와 같다.
- [0146] 중량 평균 분자량 (Mw) 이 400 이하인 성분의 양이 1.0 질량% 미만인 폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 물이나 알코올 등으로 세정하는 것에 의해 Mw 가 400 이하인 성분을 제거함으로써 가능하고, 혹은, 황산을 함유하는 수용액을

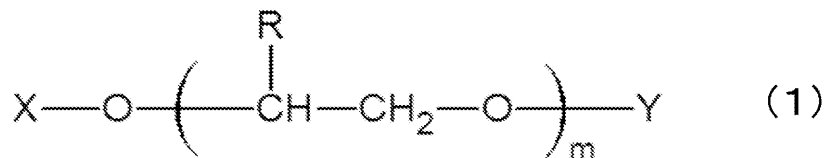
첨가하여 저분자량 성분을 선택적으로 분별 추출하는 것에 의해서도 얻을 수 있다. 또 시판품 중에서 선택하여 사용하는 것에 의해서도 가능하다.

[0147] 폴리알킬렌글리콜 (B) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, 상기한 바와 같이 말단 수산기로부터 구해지는 수평균 분자량으로 700 ~ 2,600 이지만, 바람직하게는 800 이상, 보다 바람직하게는 900 이상이며, 바람직하게는 2,200 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하, 더욱 바람직하게는 1,800 이하, 특히 바람직하게는 1,600 이하이다. 상기 범위의 상한을 초과하면, 상용성이 저하되므로 바람직하지 않고, 또, 상기 범위의 하한을 하회하면 성형시에 가스가 발생하므로 바람직하지 않다.

[0148] 여기서, 폴리알킬렌글리콜 (B) 의 수평균 분자량 (Mn) 은, JIS K1577 에 준거하여 측정되고, 말단 수산기에게 기초하여 산출되는 수평균 분자량이다.

[0149] 폴리알킬렌글리콜 (B) 로는, 각종 폴리알킬렌글리콜을 사용할 수 있고, 예를 들어, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 분기형 폴리알킬렌글리콜 또는 하기 일반식 (2) 로 나타내는 직사슬형 폴리알킬렌글리콜을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 또한, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 분기형 폴리알킬렌글리콜 또는 하기 일반식 (2) 로 나타내는 직사슬형 폴리알킬렌글리콜은, 다른 공중합 성분과의 공중합체여도 되지만, 단독 중합체인 것이 바람직하다.

[0150] [화학식 1]

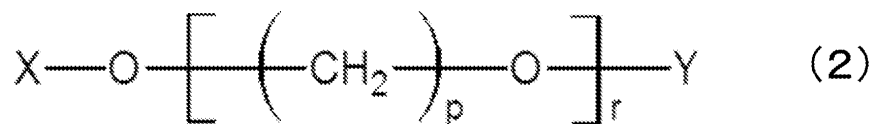


[0151]

[0152] (식 중, R 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, X 및 Y 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 23 의 지방족 아실기, 탄소수 1 ~ 23 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 22 의 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 23 의 아르알킬기를 나타내고, m 은 10 ~ 400 의 정수를 나타낸다)

[0153] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 분기형 폴리알킬렌글리콜은, 1 종의 R 로 이루어지는 단독 중합체여도 되고, 또 상이한 R 로 이루어지는 공중합체여도 된다.

[0154] [화학식 2]



[0155]

[0156] (식 중, X 및 Y 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 2 ~ 23 의 지방족 아실기, 탄소수 1 ~ 23 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 22 의 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 23 의 아르알킬기를 나타내고, p 는 2 ~ 6 의 정수, r 은 6 ~ 100 의 정수를 나타낸다)

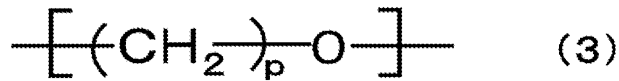
[0157] 상기 일반식 (2) 로 나타내는 직사슬형 폴리알킬렌글리콜은, 1 종의 p 로 이루어지는 단독 중합체여도 되고, 또 상이한 p 로 이루어지는 공중합체여도 된다.

[0158] 분기형 폴리알킬렌글리콜로는, 일반식 (1) 중, X, Y 가 수소 원자이고, R 이 메틸기인 (2-메틸)에틸렌글리콜이나 에틸기인 (2-에틸)에틸렌글리콜이 바람직하다.

[0159] 직사슬형 폴리알킬렌글리콜로는, 일반식 (2) 중의 X 및 Y 가 수소 원자이고, p 가 2 인 폴리에틸렌글리콜, p 가 3 인 폴리트리메틸렌글리콜, p 가 4 인 폴리테트라메틸렌글리콜, p 가 5 인 폴리펜타메틸렌글리콜, p 가 6 인 폴리헥사메틸렌글리콜을 바람직하게 들 수 있고, 보다 바람직하게는 폴리트리메틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜이다.

[0160] 폴리알킬렌글리콜 (B) 로는, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 직사슬 알킬렌에테르 단위 (P1) 과 하기 일반식 (4-1) ~ (4-4) 로 나타내는 단위에서 선택되는 분기 알킬렌에테르 단위 (P2) 를 갖는 폴리알킬렌글리콜 공중합체도 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0161] [화학식 3]

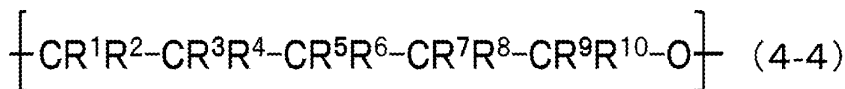
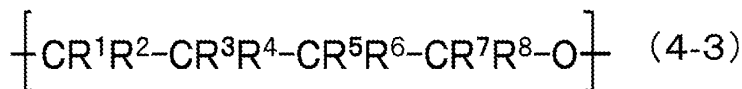
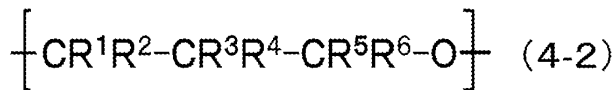
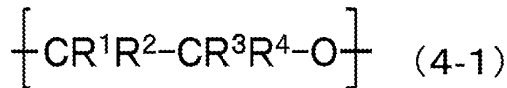


[0162]

[0163] (식 (3) 중, p 는 2 ~ 6 의 정수를 나타낸다)

[0164] 일반식 (3) 으로 나타내는 직사슬 알킬렌에테르 단위로는, 1 종의 p 로 이루어지는 단독의 단위여도 되고, 또 상이한 p 로 이루어지는 복수의 단위가 혼합되어 있어도 된다.

[0165] [화학식 4]



[0166]

[0167] (식 (4-1) ~ (4-4) 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 각각의 식 (4-1) ~ (4-4) 에 있어서, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 의 적어도 1 개는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이다)

[0168] 일반식 (4-1) ~ (4-4) 로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위로는, 일반식 (4-1) ~ (4-4) 의 어느 하나의 구조의 분기 알킬렌에테르 단위로 구성되는 단독 중합체여도 되고, 또 복수의 구조의 분기 알킬렌에테르 단위로 구성되는 공중합체여도 된다.

[0169] 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 직사슬 알킬렌에테르 단위 (P1) 로는, 그것을 글리콜로서 기재하면, p 가 2 인 에틸렌글리콜, p 가 3 인 트리메틸렌글리콜, p 가 4 인 테트라메틸렌글리콜, p 가 5 인 펜타메틸렌글리콜, p 가 6 인 헥사메틸렌글리콜을 들 수 있고, 이것들이 혼합되어 있어도 되고, 바람직하게는 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜이고, 테트라메틸렌글리콜이 특히 바람직하다.

[0170] 트리메틸렌글리콜은, 공업적으로는 에틸렌옥사이드의 하이드로포르밀화에 의해 3-하이드록시프로피온알데히드를 얻고, 이것을 수소 첨가하는 방법, 또는 아크롤레인을 수화하여 얻은 3-하이드록시프로피온알데히드를 Ni 촉매로 수소화하는 방법으로 제조된다. 또, 최근에는 바이오법에 의해, 글리세린, 글루코오스, 전분 등을 미생물로 환원시켜 트리메틸렌글리콜을 제조하는 것도 실시되고 있다.

[0171] 상기 일반식 (4-1) 로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위로서, 이것을 글리콜로서 기재하면, (2-메틸)에틸렌글리콜, (2-에틸)에틸렌글리콜, (2,2-디메틸)에틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 이것들이 혼합되어 있어도 되고, 바람직하게는 (2-메틸)에틸렌글리콜, (2-에틸)에틸렌글리콜이다.

[0172] 상기 일반식 (4-2) 로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위로서, 이것을 글리콜로서 기재하면, (2-메틸)트리메틸렌글리콜, (3-메틸)트리메틸렌글리콜, (2-에틸)트리메틸렌글리콜, (3-에틸)트리메틸렌글리콜, (2,2-디메틸)트리메틸렌글리콜, (2,2-메틸에틸)트리메틸렌글리콜, (2,2-디에틸)트리메틸렌글리콜 (즉, 네오펜틸글리콜), (3,3-디메틸)트리메틸렌글리콜, (3,3-메틸에틸)트리메틸렌글리콜, (3,3-디에틸)트리메틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 이것들이 혼합되어 있어도 된다.

[0173] 상기 일반식 (4-3) 으로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위로서, 이것을 글리콜로서 기재하면, (3-메틸)테트라메틸렌글리콜, (4-메틸)테트라메틸렌글리콜, (3-에틸)테트라메틸렌글리콜, (4-에틸)테트라메틸렌글리콜, (3,3-디

메틸)테트라메틸렌글리콜, (3,3-메틸에틸)테트라메틸렌글리콜, (3,3-디에틸)테트라메틸렌글리콜, (4,4-디메틸)테트라메틸렌글리콜, (4,4-메틸에틸)테트라메틸렌글리콜, (4,4-디에틸)테트라메틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 이것들이 혼합되어 있어도 되고, (3-메틸)테트라메틸렌글리콜이 바람직하다.

- [0174] 상기 일반식 (4-4) 로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위로서, 이것을 글리콜로서 기재하면, (3-메틸)펜타메틸렌글리콜, (4-메틸)펜타메틸렌글리콜, (5-메틸)펜타메틸렌글리콜, (3-에틸)펜타메틸렌글리콜, (4-에틸)펜타메틸렌글리콜, (5-에틸)펜타메틸렌글리콜, (3,3-디메틸)펜타메틸렌글리콜, (3,3-메틸에틸)펜타메틸렌글리콜, (3,3-디에틸)펜타메틸렌글리콜, (4,4-디메틸)펜타메틸렌글리콜, (4,4-메틸에틸)펜타메틸렌글리콜, (4,4-디에틸)펜타메틸렌글리콜, (5,5-디메틸)펜타메틸렌글리콜, (5,5-메틸에틸)펜타메틸렌글리콜, (5,5-디에틸)펜타메틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 이것들이 혼합되어 있어도 된다.
- [0175] 이상, 분기 알킬렌에테르 단위를 구성하는 일반식 (4-1) ~ (4-4) 로 나타내는 단위를, 편의적으로 글리콜을 예로 하여 기재하였지만, 이들 글리콜에 한정되지 않고, 이것들의 알킬렌옥사이드나, 이것들의 폴리에테르 형성성 유도체어도 된다.
- [0176] 폴리알킬렌글리콜 공중합체로서 바람직한 것을 들면, 테트라메틸렌에테르 단위와 상기 일반식 (4-3) 으로 나타내는 단위로 이루어지는 공중합체가 바람직하고, 특히 테트라메틸렌에테르 단위와 3-메틸테트라메틸렌에테르 단위로 이루어지는 공중합체가 보다 바람직하다. 또, 테트라메틸렌에테르 단위와 상기 일반식 (4-1)로 나타내는 단위로 이루어지는 공중합체도 바람직하고, 특히 테트라메틸렌에테르 단위와 2-메틸에틸렌에테르 단위로 이루어지는 공중합체, 및 테트라메틸렌에테르 단위와 2-에틸에틸렌에테르 단위로 이루어지는 공중합체가 보다 바람직하다. 또한, 테트라메틸렌에테르 단위와 상기 일반식 (4-2) 로 이루어지는 공중합체도 바람직하고, 2,2-디메틸트리메틸렌에테르 단위, 즉 네오펜틸글리콜에테르 단위로 이루어지는 공중합체도 바람직하다.
- [0177] 폴리알킬렌글리콜 공중합체는, 랜덤 공중합체나 블록 공중합체어도 된다.
- [0178] 폴리알킬렌글리콜 공중합체의 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 직사슬 알킬렌에테르 단위 (P1) 과 상기 일반식 (4-1) ~ (4-4) 로 나타내는 분기 알킬렌에테르 단위 (P2) 의 공중합 비율은, (P1)/(P2) 의 몰비로, 바람직하게는 95/5 ~ 5/95 이고, 보다 바람직하게는 93/7 ~ 40/60 이며, 더욱 바람직하게는 90/10 ~ 65/35 이고, 직사슬 알킬렌에테르 단위 (P1) 이 리치한 것이 보다 바람직하다.
- [0179] 또한, 몰 비율은, $^1\text{H-NMR}$ 측정 장치를 사용하고, 중수소화 클로로포름을 용매로 하여 측정된다.
- [0180] 또, 폴리알킬렌글리콜 (B) 로서, 그 편말단 혹은 양 말단이 지방산 또는 알코올로 봉쇄되어 있어도 그 성능 발현에 영향은 없고, 지방산 에스테르화물 또는 에테르화물을 동일하게 사용할 수 있고, 따라서, 일반식 (1), (2) 중의 X 및/또는 Y 는 탄소수 1 ~ 23 의 지방족 아실기 또는 알킬기여도 된다.
- [0181] 폴리알킬렌글리콜의 에스테르화물 또는 에테르화물은, 반드시 전부를 에스테르화 또는 에테르화하고 있을 필요는 없고, 부분 에스테르화물 또는 에테르화물인 것이 바람직하다.
- [0182] 지방산 에스테르화물로는, 직사슬형 또는 분기형 지방산 에스테르 모두 사용할 수 있고, 지방산 에스테르를 구성하는 지방산은, 포화 지방산이어도 되고 불포화 지방산이어도 된다. 또, 일부의 수소 원자가 하이드록실기 등의 치환기로 치환된 것도 사용할 수 있다.
- [0183] 지방산 에스테르를 구성하는 지방산으로는, 탄소수 1 ~ 23 의 1 가 또는 2 가의 지방산, 예를 들어, 1 가의 포화 지방산, 구체적으로는, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 카프린산, 라우르산, 미리스트산, 펜타데실산, 팔미트산, 헵타데실산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 베헨산이나, 1 가의 불포화 지방산, 구체적으로는, 올레산, 엘라이드산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산 등의 불포화 지방산, 또 탄소수 10 이상의 2 가의 지방산, 구체적으로는, 세바크산, 운데칸산, 도데칸산, 테트라데칸산, 탐스산 및 테센산, 운데센산, 도데센산을 들 수 있다.
- [0184] 이들 지방산은 1 종 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 상기 지방산에는, 1 개 또는 복수의 하이드록실기를 분자 내에 갖는 지방산도 포함된다.
- [0185] 폴리알킬렌글리콜의 지방산 에스테르의 바람직한 구체예로는, 일반식 (I-1) 에 있어서, R 이 메틸기, X 및 Y 가 탄소수 18 의 지방족 아실기인 폴리프로필렌글리콜스테아레이트, R 이 메틸기, X 및 Y 가 탄소수 22 의 지방족 아실기인 폴리프로필렌글리콜베헤네이트를 들 수 있다. 폴리알킬렌글리콜의 지방산 에스테르의 바람직한 구체예로는, 폴리알킬렌글리콜모노팔미트산에스테르, 폴리알킬렌글리콜디팔미트산에스테르, 폴리알킬렌글리콜모노

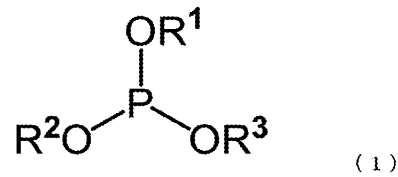
스테아르산에스테르, 폴리알킬렌글리콜디스테아르산에스테르, 폴리알킬렌글리콜(모노팔미트산·모노스테아르산)에스테르, 폴리알킬렌글리콜베헤네이트 등을 들 수 있다.

- [0186] 폴리알킬렌글리콜의 알킬에테르를 구성하는 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기형의 어느 것이어도 되고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 옥틸기, 라우릴기, 스테아릴기 등의 탄소수 1 ~ 23 의 알킬기를 들 수 있고, 이와 같은 폴리알킬렌글리콜로는, 폴리알킬렌글리콜의 알킬메틸에테르, 에틸에테르, 부틸에테르, 라우릴에테르, 스테아릴에테르 등을 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0187] 상기 폴리알킬렌글리콜 (B) 로는, 구조 중에 1,4-부탄디올, 글리세롤, 소르비톨, 벤젠디올, 비스페놀 A, 시클로헥산디올, 스피로글리콜 등의 폴리올 유래의 구조가 포함되어 있어도 된다. 폴리알킬렌글리콜의 중합시에 이들 폴리올을 첨가함으로써, 이것들의 유기기를 주사슬 중에 부여할 수 있다. 특히 바람직하게는 글리세롤, 소르비톨, 비스페놀 A 등을 들 수 있다.
- [0188] 구조 중에 유기기를 함유하는 폴리알킬렌글리콜로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리(2-메틸)에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리(2-에틸)에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리에틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-에틸)폴리에틸렌글리콜글리세릴에테르, 폴리에틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리(2-메틸)에틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리(2-에틸)에틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리에틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜소르비틸에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-에틸)에틸렌글리콜소르비틸에테르, 비스페놀 A-비스(폴리에틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리(2-메틸)에틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리(2-에틸)에틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리테트라메틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리에틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜)에테르, 비스페놀 A-비스(폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-에틸)폴리에틸렌글리콜)에테르 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0189] 상기 폴리알킬렌글리콜 (B) 는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.
- [0190] 폴리알킬렌글리콜 (B) 의 함유량은, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 4 질량부이다. 바람직한 함유량은 0.15 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량부 이상이고, 바람직하게는 3.5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 질량부 이하, 특히 바람직하게는 2 질량부 이하이다. 함유량이 0.1 질량부를 하회하면, 색상이나 황변의 개선이 충분하지 않고, 4 질량부를 초과하면, 폴리카보네이트 수지의 백탁에 의해 투과율이 저하됨과 함께, 압출기에 의한 용융 혼련시에, 스트랜드의 단선이 다발하고, 수지 조성물 펠렛의 제조가 곤란해진다.
- [0191] [인계 안정제 (C)]
- [0192] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 인계 안정제를 함유한다. 인계 안정제를 함유함으로써, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 색상이 양호한 것이 되고, 나아가 내열 변색성이 향상된다.
- [0193] 인계 안정제로는, 공지된 임의의 것을 사용할 수 있다. 구체예를 들면, 인산, 포스폰산, 아인산, 포스핀산, 폴리인산 등의 인의 옥소산 ; 산성 피로인산나트륨, 산성 피로인산칼륨, 산성 피로인산칼슘 등의 산성 피로인산 금속염 ; 인산칼륨, 인산나트륨, 인산세슘, 인산아연 등 제 1 족 또는 제 2B 족 금속의 인산염 ; 포스페이트 화합물, 포스파이트 화합물, 포스포나이트 화합물 등을 들 수 있고, 포스파이트 화합물이 특히 바람직하다. 포스파이트 화합물을 선택함으로써, 보다 높은 내변색성과 연속 생산성을 갖는 폴리카보네이트 수지 조성물이 얻어진다.
- [0194] 여기서 포스파이트 화합물은, 일반식 : $P(OR)_3$ 으로 나타내는 3 가의 인 화합물이고, R 은, 1 가 또는 2 가의 유기기를 나타낸다.
- [0195] 이와 같은 포스파이트 화합물로는, 예를 들어, 트리페닐포스파이트, 트리스(모노노닐페닐)포스파이트, 트리스(모노노닐/디노닐·페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 모노옥틸디페닐포스파이트, 디옥틸모노페닐포스파이트, 모노데실디페닐포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리스테아릴포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌-디포스파이트, 6-[3-(3-tert-부틸-하이

드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]-디옥사포스페핀 등을 들 수 있다.

[0196] 이와 같은 포스파이트 화합물 중에서도, 하기 식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 방향족 포스파이트 화합물이, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 내열 변색성이 효과적으로 높아지기 때문에, 보다 바람직하다.

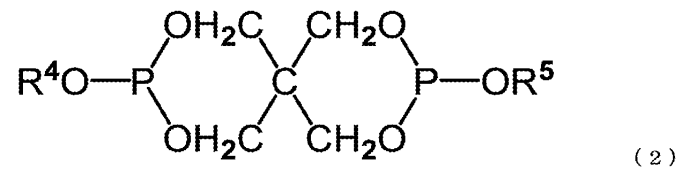
[0197] [화학식 5]



[0198]

[0199] [식 (1) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기를 나타낸다]

[0200] [화학식 6]



[0201]

[0202] [식 (2) 중, R^4 및 R^5 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 되고, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기를 나타낸다]

[0203] 상기 식 (1) 로 나타내는 포스파이트 화합물로는, 그 중에서도 트리페닐포스파이트, 트리스(모노노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등이 바람직하고, 그 중에서도 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트가 보다 바람직하다. 이와 같은, 유기 포스파이트 화합물로는, 구체적으로는 예를 들어, ADEKA 사 제조 「아데카스타브 1178」, 스미토모 화학사 제조 「스미라이자 TNP」, 죠호쿠 화학 공업사 제조 「JP-351」, ADEKA 사 제조 「아데카스타브 2112」, BASF 사 제조 「이르가포스 168」, 죠호쿠 화학 공업사 제조 「JP-650」 등을 들 수 있다.

[0204] 상기 식 (2) 로 나타내는 포스파이트 화합물로는, 그 중에서도 비스(2,4-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트와 같은 펜타에리트리톨디포스파이트 구조를 갖는 것이 특히 바람직하다. 이와 같은, 유기 포스파이트 화합물로는, 구체적으로는 예를 들어, 아데카사 제조 「아데카스타브 PEP-24G」, 「아데카스타브 PEP-36」, Doverchemical 사 제조 「Doverphos S-9228」 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0205] 포스파이트 화합물 중에서도, 상기 식 (2) 로 나타내는 방향족 포스파이트 화합물이, 색상이 보다 우수하기 때문에, 보다 바람직하다.

[0206] 또한, 인계 안정제는, 1 종이 함유되어 있어도 되고, 2 종 이상이 임의의 조합 및 비율로 함유되어 있어도 된다.

[0207] 인계 안정제 (C) 의 함유량은, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 0.005 ~ 0.5 질량부이고, 바람직하게는 0.007 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.008 질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.01 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 0.4 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.3 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 질량부 이하, 특히는 0.1 질량부 이하이다. 인계 안정제 (C) 의 함유량이 상기 범위의 0.005 질량부 미만인 경우에는, 색상, 내열 변색성이 불충분해지고, 인계 안정제 (C) 의 함유량이 0.5 질량부를 초과하는 경우에는, 내열 변색성이 오히려 악화될 뿐만 아니라, 습열 안정성도 저하된다.

[0208] [에폭시 화합물 (D)]

[0209] 본 발명의 수지 조성물은 에폭시 화합물 (D) 를 함유하는 것도 바람직하다. 에폭시 화합물 (D) 를 폴리알킬렌글리콜 (B) 와 함께 함유함으로써 내열 변색성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0210] 에폭시 화합물 (D) 로는, 1 분자 중에 에폭시기를 1 개 이상 갖는 화합물이 사용된다. 구체적으로는, 페닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, t-부틸페닐글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3',4'-에폭시-6'-메틸시클로헥실카르복실레이트, 2,3-

에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 4-(3,4-에폭시-5-메틸시클로헥실)부틸-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실에틸렌옥사이드, 시클로헥실메틸3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-6'-메틸시클로헥실카르복실레이트, 비스페놀-A 디글리시딜에테르, 테트라브로모비스페놀-A 글리시딜에테르, 프탈산의 디글리시딜에스테르, 헥사하이드로프탈산의 디글리시딜에스테르, 비스-에폭시디시클로펜타디엔에테르, 비스-에폭시에틸렌글리콜, 비스-에폭시시클로헥실아디페이트, 부타디엔디에폭시드, 테트라페닐에틸렌에폭시드, 옥틸에폭시탈레이트, 에폭시화폴리부타디엔, 3,4-디메틸-1,2-에폭시시클로헥산, 3,5-디메틸-1,2-에폭시시클로헥산, 3-메틸-5-t-부틸-1,2-에폭시시클로헥산, 옥타데실-2,2-디메틸-3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, N-부틸-2,2-디메틸-3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 시클로헥실-2-메틸-3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, N-부틸-2-이소프로필-3,4-에폭시-5-메틸시클로헥실카르복실레이트, 옥타데실-3,4-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 2-에틸헥실-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 4,6-디메틸-2,3-에폭시시클로헥실-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트, 4,5-에폭시 무수 테트라하이드로프탈산, 3-t-부틸-4,5-에폭시 무수 테트라하이드로프탈산, 디에틸4,5-에폭시-시스-1,2-시클로헥실디카르복실레이트, 디-n-부틸-3-t-부틸-4,5-에폭시-시스-1,2-시클로헥실디카르복실레이트, 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유 등을 바람직하게 예시할 수 있다.

- [0211] 이것들 중, 지환족 에폭시 화합물이 바람직하게 사용되고, 특히, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥실카르복실레이트가 바람직하다.
- [0212] 또, 편말단 혹은 양 말단에 에폭시기를 갖는 폴리알킬렌글리콜 유도체도 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 양 말단에 에폭시기를 갖는 폴리알킬렌글리콜이 바람직하다.
- [0213] 구조 중에 에폭시기를 함유하는 폴리알킬렌글리콜 유도체로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리(2-메틸)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리(2-에틸)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-메틸)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜-폴리(2-에틸)에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등의 폴리알킬렌글리콜 유도체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0214] 에폭시 화합물은, 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0215] 에폭시 화합물 (D) 의 바람직한 함유량은, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 0.0005 ~ 0.2 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.001 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.003 질량부 이상, 특히 바람직하게는 0.005 질량부 이상이며, 또, 보다 바람직하게는 0.15 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.05 질량부 이하이다. 에폭시 화합물 (D) 의 함유량이, 0.0005 질량부 미만인 경우에는, 색상, 내열 변색성이 불충분해지기 쉽고, 0.2 질량부를 초과하는 경우에는, 내열 변색성이 오히려 악화되기 쉽고, 색상이나 습열 안정성도 저하되기 쉽다.
- [0216] [첨가제 등]
- [0217] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기한 이외의 그 밖의 첨가제, 예를 들어, 산화 방지제, 이형제, 자외선 흡수제, 형광 증백제, 안료, 염료, 폴리카보네이트 수지 이외의 다른 폴리머, 난연제, 내충격 개량제, 대전 방지제, 가소제, 상용화제 등의 첨가제를 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 1 종 또는 2 종 이상을 배합해도 된다.
- [0218] 단, 폴리카보네이트 수지 이외의 다른 폴리머를 함유하는 경우의 함유량은, 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대해, 20 질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 질량부 이하가 보다 바람직하고, 나아가서는 5 질량부 이하, 특히는 3 질량부 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0219] [폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 방법]
- [0220] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 방법에 제한은 없고, 공지된 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 방법을 널리 채용할 수 있고, 폴리카보네이트 수지 (A), 폴리알킬렌글리콜 (B) 및 인계 안정제 (C), 그리고, 필요에 따라 배합되는 그 밖의 성분을, 예를 들어 텀블러나 헨셀 믹서 등의 각종 혼합기를 사용하여 미리 혼합한 후, 뱅버리 믹서, 롤, 브라벤더, 단축 혼련 압출기, 2 축 혼련 압출기, 니더 등의 혼합기로 용융 혼련하는 방법을 들 수 있다. 또한, 용융 혼련의 온도는 특별히 제한되지 않지만, 통상 240 ~ 320 °C 의 범위이다.
- [0221] [광학 부품]
- [0222] 본 발명의 광학 부품용 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기한 폴리카보네이트 수지 조성물을 펠렛타이즈한 펠

릿을 각종 성형법으로 성형하여 광학 부품을 제조할 수 있다. 또 펠릿을 경유하지 않고, 압출기로 용융 혼련된 수지를 직접, 성형하여 광학 부품으로 할 수도 있다.

[0223] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 유동성이나 색상이 우수하고, 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적은 점에서, 사출 성형법에 의해, 광학 부품, 특히 금형 오염이 일어나기 쉬운 박육의 광학 부품을 성형하는 데에 특히 바람직하게 사용된다. 사출 성형시의 수지 온도는, 특히 박육의 성형품인 경우에는, 일반적으로 폴리카보네이트 수지의 사출 성형에 적용되는 온도인 260 ~ 300 °C 보다 높은 수지 온도에서 성형하는 것이 바람직하고, 305 ~ 400 °C 의 수지 온도가 바람직하다. 수지 온도는 310 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 315 °C 이상이 더욱 바람직하며, 320 °C 이상이 특히 바람직하고, 390 °C 이하가 보다 바람직하다. 종래의 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 경우에는, 박육 성형품을 성형하기 위해 성형시의 수지 온도를 높이면, 성형품의 황변이 발생하기 쉬워진다는 문제도 있었지만, 본 발명의 수지 조성물을 사용함으로써, 상기의 온도 범위이더라도, 양호한 색상을 갖는 성형품, 특히 박육의 광학 부품을 제조하는 것이 가능해진다.

[0224] 또한, 수지 온도란, 직접 측정하는 것이 곤란한 경우에는 배럴 설정 온도로서 파악된다.

[0225] 여기서, 박육 성형품이란, 통상 두께가 1 mm 이하, 바람직하게는 0.8 mm 이하, 보다 바람직하게는 0.6 mm 이하의 판상부를 갖는 성형품을 말한다. 여기서, 판상부는, 평판이어도 되고 곡판상으로 되어 있어도 되고, 평탄한 표면이어도 되고, 표면에 요철 등을 가져도 되며, 또 단면은 경사면을 갖고 있거나, 쉼기형 단면 등이어도 된다.

[0226] 광학 부품으로는, LED, 유기 EL, 백열 전구, 형광 램프, 음극관 등의 광원을 직접 또는 간접적으로 이용하는 기기·기구의 부품을 들 수 있고, 도광판이나 면 발광채용 부재 등이 대표적인 것으로서 예시된다.

[0227] 도광판은, 액정 백 라이트 유닛이나 각종 표시 장치, 조명 장치 중에서, LED 등의 광원의 광을 도광하기 위한 것이고, 측면 또는 이면 등으로부터 입사시킨 광을, 통상 표면에 형성된 요철에 의해 확산시켜, 균일한 광을 발생시킨다. 그 형상은, 통상 평판상이고, 표면에는 요철을 가지고 있어도 되고 가지고 있지 않아도 된다.

[0228] 도광판의 성형은, 통상, 바람직하게는 사출 성형법, 초고속 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 용융 압출 성형법(예를 들어 T 다이 성형법) 등에 의해 실시된다.

[0229] 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 성형한 도광판은, 백탁이나 투과율의 저하가 없고, 양호한 색상을 가지며 또한 금형 오염에 의한 성형 불량량이 적다.

[0230] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 도광판은, 액정 백 라이트 유닛이나 각종 표시 장치, 조명 장치의 분야에서 바람직하게 사용할 수 있다. 이와 같은 장치의 예로는, 휴대 전화, 모바일 노트, 넷북, 슬레이트 PC, 태블릿 PC, 스마트 폰, 태블릿형 단말 등의 각종 휴대 단말, 카메라, 시계, 노트 PC, 각종 디스플레이, 조명 기기 등을 들 수 있다.

[0231] 또, 광학 부품으로서의 형상은 필름 혹은 시트여도 되고, 그 구체예로는, 예를 들어 도광 필름 등을 들 수 있다.

[0232] 또, 광학 부품으로는, 자동차 혹은 오토바이 등의 차량용 전조등(헤드 램프) 혹은 리어 램프, 포그 램프 등에 있어서, LED 등의 광원으로부터의 광을 도광하는 라이트 가이드나 렌즈 등도 바람직하고, 이것들에도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0233] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 도광판은, 액정 백 라이트 유닛이나 각종 표시 장치, 조명 장치의 분야에서 바람직하게 사용할 수 있다. 이와 같은 장치의 예로는, 휴대 전화, 모바일 노트, 넷북, 슬레이트 PC, 태블릿 PC, 스마트 폰, 태블릿형 단말 등의 각종 휴대 단말, 카메라, 시계, 노트 PC, 각종 디스플레이, 조명 기기 등을 들 수 있다.

[0234] 실시예

[0235] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0236] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 원료 및 평가 방법은 다음과 같다. 또한, 폴리카보네이트 수지(A)의 점도 평균 분자량의 측정 방법은, 전술한 바와 같다.

[0237] 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량(Mw)의 겔 침투 크로마토그래피에 의한 측정은, 구체적으로는 이하와 같

이 하여 실시하였다.

[0238] 겔 침투 크로마토그래피 장치에는, HLC-8320 (토소사 제조) 을 사용하고, 칼럼으로서, TSKgel MultiporeHxl-M (7.8 mm I.D. × 30 cmL × 2, 토소사 제조) 을 접속하여 사용하였다. 칼럼 온도는 40 °C 로 하였다. 검출기는 HLC-8320 의 RI 검출기를 사용하였다. 용리액으로서, 테트라하이드로푸란을 사용하고, 검량선은, 표준 폴리스티렌 (토소사 제조) 을 사용하여 작성하였다.

[0239] Mw 가 400 이하인 성분의 비율 (질량%) 은, 상기에서 얻어진 GPC 스펙트럼 곡선 중의 Mw 가 400 이하인 부분의 면적을, 스펙트럼 곡선 전체의 면적으로 나눔으로써 산출하였다.

표 1

| 성분 | 약호 | |
|----------------|----|---|
| 폴리카보네이트 수지 (A) | A1 | 비스페놀 A 를 출발 원료로 하는 계면 중합법에 의해 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지 미츠비시 엔지니어링 플라스틱사 제조, 상품명「H-7000F」 Mv:14, 000 |
| | A2 | 비스페놀 A 를 출발 원료로 하는 계면 중합법에 의해 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지 미츠비시 엔지니어링 플라스틱사 제조, 「H-7000F」와 「L-1000F」(Mv:11, 000) 의 혼합품 (질량비 85:15) Mv:13, 500 |
| | A3 | 비스페놀 A 를 출발 원료로 하는 계면 중합법에 의해 얻어진 방향족 폴리카보네이트 수지 미츠비시 엔지니어링 플라스틱사 제조, 상품명「H-4000F」 Mv:16, 000 |
| 폴리알킬렌글리콜 (B) | B1 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 미츠비시 화학사 제조, 상품명「PTMG1000」의 수세정 처리품 Mn:1, 100 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.2질량% |
| | B2 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 호도가야 화학사 제조, 상품명「PTG-1400SN」 Mn:1, 400 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.4질량% |
| | B3 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m - / -(CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ O) _n -H 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 공중합체 호도가야 화학사 제조, 상품명「PTG-L1000」의 수세정 처리품 Mn:1, 100、m/n 몰 비율:86/14 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.2질량% |
| | B4 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 호도가야 화학사 제조, 상품명「PTG-1500SN」 Mn:1, 550 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.4질량% |
| | B5 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 호도가야 화학사 제조, 상품명「PTG-1650SN」 Mn:1, 700 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.3질량% |
| 폴리알킬렌글리콜 (X) | X1 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 미츠비시 화학사 제조, 상품명「PTMG1000」、Mn:1, 000 Mw가400이하인 저분자량 성분:2.9질량% |
| | X2 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m - / -(CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ O) _n -H 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜 공중합체 호도가야 화학사 제조, 상품명「PTG-L1000」 Mn:1, 000、m/n 몰 비율:86/14 Mw가400이하인 저분자량 성분:2.1질량% |
| | X3 | HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _m -H 로 나타내는 폴리테트라메틸렌글리콜 미츠비시 화학사 제조, 상품명「PTMG3000」、Mn:3, 000 Mw가400이하인 저분자량 성분:0.1질량% 이하 |
| 인계 안정제 (C) | C1 | 비스(2, 6-디-tert-부틸-4-메틸페닐) 펜타에리트리톨디포스파이트 ADEKA 사 제조, 상품명「아데카스타브 PEP-36」 |
| | C2 | 트리스(2, 4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 ADEKA 사 제조, 상품명「아데카스타브 2112」 |
| 에폭시 화합물(D) | D1 | 3, 4-에폭시시클로헥실메틸-3', 4'- 에폭시시클로헥산카르복실레이트 다이셀사 제조, 상품명「셀록사이드 2021P」 |

[0240]

[0241] 또한, 상기 폴리알킬렌글리콜 (B1) 및 (B3) 의 수세정 처리품은, 이하의 수세정 처리에 의해 얻어졌다.

[0242] 즉, 상기한 당해 원료 폴리알킬렌글리콜 100 g 을, 온도 40 ~ 50 °C 의 순수 500 ml 에 첨가하여 5 분간 교반

한 후, 교반을 멈추어 가만히 정지시키고, 폴리알킬렌글리콜층과 수층으로 분리시켜, 폴리알킬렌글리콜층을 분취(分取)하였다. 이 조작을 2 회 반복하고, 얻어진 폴리알킬렌글리콜을 120 ℃ 에서 10 시간 가열하여 수분을 제거하고, 폴리알킬렌글리콜 (B1) 및 (B3) 을 얻었다.

[0243] (실시에 1 ~ 10, 비교예 1 ~ 3)

[0244] [수지 조성물 펠렛의 제조]

[0245] 상기한 각 성분을, 이하의 표 2 에 기재한 비율 (질량부) 로 배합하고, 텀블러로 20 분 혼합한 후, 스크루 직경 40 mm 의 벤트가 형성된 단축 압출기 (타나베 플라스틱 기계사 제조 「VS-40」) 에 의해, 실린더 온도를 240 ℃ 에서 용융 혼련하고, 스트랜드 컷에 의해 펠렛을 얻었다.

[0246] [색상 (YI) 의 측정]

[0247] 얻어진 펠렛을 120 ℃ 에서 5 ~ 7 시간, 열풍 순환식 건조기에 의해 건조시킨 후, 사출 성형기 (토시바 기계사 제조 「EC100SX-2A」) 에 의해, 수지 온도 340 ℃ , 금형 온도 80 ℃ 에서 장광로 (長光路) 성형품 (300 mm × 7 mm × 4 mm) 을 성형하였다.

[0248] 이 장광로 성형품에 대해, 300 mm 의 광로 길이에서 YI (황변도) 의 측정을 실시하였다. 측정에는 장광로 분광 투과색계 (닛폰 전색 공업사 제조 「ASA 1」 , C 광원, 2° 시야) 를 사용하였다.

[0249] [금형 오염성 평가 (금형 부착물)]

[0250] 사출 성형에 있어서의 오염성 평가 (금형 오염)

[0251] 상기에서 얻어진 펠렛을, 120 ℃ 에서 5 시간 건조시킨 후, 사출 성형기 (스미토모 중기계 공업사 제조 「SE8M」) 를 사용하고, 도 1 에 나타내는 바와 같은 물방울형 금형을 사용하여, 실린더 온도를 340 ℃ , 성형 사이클 10 초, 금형 온도 40 ℃ 의 조건에서, 200 쇼트 사출 성형하고, 종료 후의 금형 고정측의 금속 경면에 발생하는 백색 부착물에 의한 오염 상태를, 비교예 1 과 비교한 하기의 기준으로, 육안 관찰로 평가 판정하였다.

[0252] A : 금형 부착물은, 비교예 1 의 200 쇼트 성형 후의 상태보다 매우 적고, 내금형 오염성은 매우 양호하다.

[0253] B : 금형 부착물은, 비교예 1 의 200 쇼트 성형 후의 상태보다 적지만, 내 금형 오염성은 약간 관찰된다.

[0254] C : 금형 부착물은, 비교예 1 의 200 쇼트 성형 후의 상태와 동 레벨이다.

[0255] D : 금형 부착물은, 비교예 1 의 200 쇼트 성형 후의 상태보다 많고, 금형 오염이 현저하게 관찰된다.

[0256] 또한, 도 1 의 물방울형 금형은, 게이트 (G) 로부터 수지 조성물을 도입하고, 첨단 (P) 부분에 발생 가스가 모이기 쉬워지도록 설계한 금형이다. 게이트 (G) 의 폭은 1 mm, 두께는 1 mm 이고, 도 1 에 있어서, 폭 (h1) 은 14.5 mm, 길이 (h2) 는 7 mm, 길이 (h3) 는 27 mm 이고, 성형부의 두께는 3 mm 이다.

[0257] 이상의 평가 결과를 이하의 표 2 에 나타낸다.

표 2

| | | 실시에 | | | | | | | | | | 비교예 | | |
|----------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 성분 | 약호 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 | 3 |
| 폴리카보네이트 수지 (A) | A1 | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | | 100 | 100 | 100 |
| | A2 | | 100 | | | | | | 100 | 100 | 100 | | | |
| | A3 | | | | | | | 100 | | | | | | |
| 폴리알킬렌글리콜 (B) | B1 | 1.00 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| | B2 | | | 1.00 | 0.80 | 0.80 | | | | | | | | |
| | B3 | | | | | | 1.00 | 0.80 | | | | | | |
| | B4 | | | | | | | | 0.80 | 1.10 | | | | |
| | B5 | | | | | | | | | | 0.80 | | | |
| 폴리알킬렌글리콜 (X) | X1 | | | | | | | | | | | 1.00 | | |
| | X2 | | | | | | | | | | | | 1.00 | |
| | X3 | | | | | | | | | | | | | 1.00 |
| 인계 안정제 (C) | C1 | 0.05 | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | C2 | | 0.03 | | | 0.03 | | | | | | | | |
| 에폭시 화합물(D) | D1 | | | | 0.01 | | | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | | | |
| YI (300mm) | | 14.5 | 15.1 | 14.9 | 15.5 | 15.7 | 14.3 | 15.3 | 14.6 | 14.1 | 14.8 | 14.6 | 14.2 | 백탁 |
| 금형 오염성 평가 | | B | B | A | B | A | B | B | A | B | A | C | D | B |

[0258]

[0259] 산업상 이용가능성

[0260] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 양호한 색상을 가지며, 또한 성형시의 가스 발생과 금형 오염이 매우 적기 때문에, 광학 부품에 매우 바람직하게 이용할 수 있다.

도면

도면1

