



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0113692
(43) 공개일자 2022년08월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/18 (2006.01) *C08G 77/448* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 83/10* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 64/186 (2013.01)
C08G 77/448 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7018619
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년06월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/045442
- (87) 국제공개번호 WO 2021/112260
 국제공개일자 2021년06월10일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2019-221751 2019년12월06일 일본(JP)

- (71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키키가이사
 일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1초메 2방 1코
- (72) 발명자
야부카미 미노루
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
야마오 시노부
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1반치 1
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 및 해당 공중합체를 포함하는 수지 조성물**

(57) 요약

이하의 조건을 만족시키는 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 이용하여 제조되고, 특정한 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)과, 특정한 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체: 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 때와 동일한 양비의 상기 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 다이에스터 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서, 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 30 이하이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/46 (2013.01)
C08J 5/042 (2021.05)
C08J 5/043 (2021.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 7/06 (2013.01)
C08K 7/14 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 83/10 (2013.01)

명세서

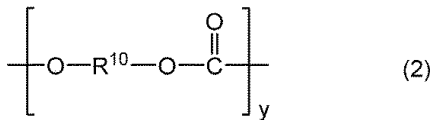
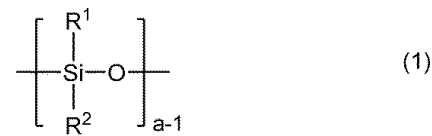
청구범위

청구항 1

이하의 조건을 만족시키는 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 이용하여 제조되고, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)과, 하기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체:

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 때와 동일한 양비(量比)의 상기 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 다이에스터 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서, 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 30 이하이다.

[화학식 1]



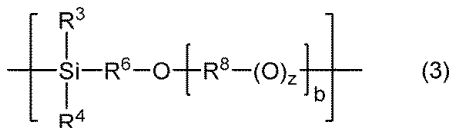
[식 중, R¹ 및 R²는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타낸다. R¹⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기 혹은 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 지방족 탄화수소기, 상기 2가의 지환식 탄화수소기 또는 상기 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 추가로 포함하는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[화학식 2]



[식 중, R³ 및 R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타

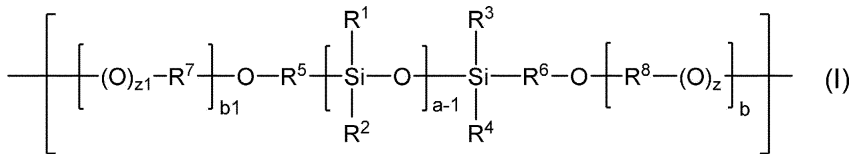
낸다. z는 0 또는 1을 나타낸다. b는 0~200의 정수를 나타낸다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 하기 일반식(I)로 표시되는 구조를 포함하는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[화학식 3]



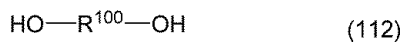
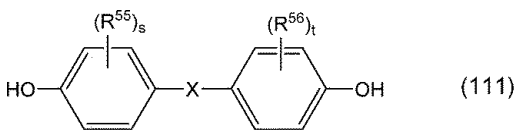
[식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b 및 b1은 각각 독립적으로 0~200의 정수를 나타낸다.]

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다이올 모노머(a1)이, 하기 일반식(111)로 표시되는 방향족 다이하이드록시 화합물 및 하기 일반식(112)로 표시되는 지방족 다이하이드록시 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[화학식 4]



[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 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. R¹⁰⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 분기 구조나 환상 구조를 포함해도 된다. R¹⁰⁰은 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다.]

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

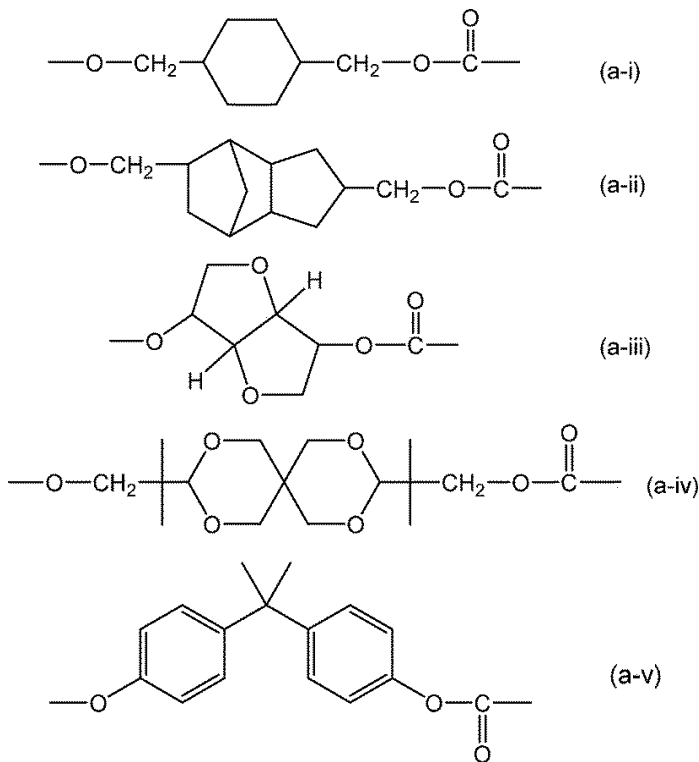
상기 다이올 모노머(a1)이, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센으로부터 선택되는 방향족 비스페놀, 또는 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올, 3,9-비스(1,1-다이메틸-2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로페인다이올 및 1,4-뷰테인다이올로부터 선택되는 지방족 다이올인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1개 이상을 갖는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[화학식 5]



청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

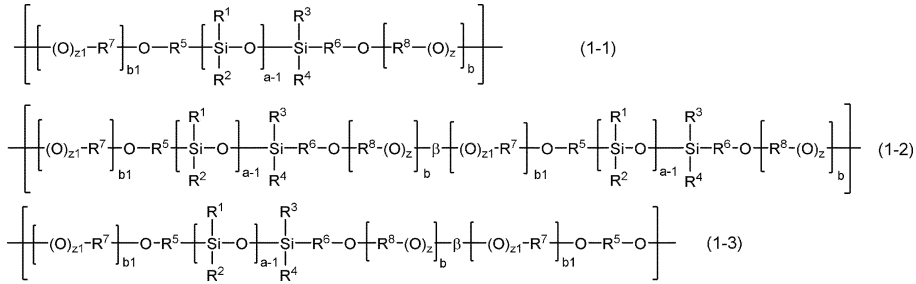
상기 일반식(1) 또는 일반식(I)에 있어서, a가 2 이상 300 이하의 정수인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 하기 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[화학식 6]



[식 중, R¹~R⁸, z, z₁, a, b, b₁은 상기한 대로이다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2개의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2개의 기를 나타낸다.]

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)에 있어서의 R¹ 및 R², 또는 일반식(1) 및 일반식(3)에 있어서의 R¹~R⁴가 모두 메틸기를 나타내는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 10

제 2 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(3)에 있어서, R⁶이 트라이메틸렌기(-(CH₂)₃-)인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 11

제 2 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(3)에 있어서, R⁸이 다이메틸렌기(-(CH₂)₂-), 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 트라이메틸렌기(-(CH₂)₃-), 및 테트라메틸렌기(-(CH₂)₄-)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 구조인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 일반식(1) 또는 일반식(I)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유율이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 성형해서 얻어지는 1mm 두께 플레이트의 ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 40 이하인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

용융 중합법에 의해 얻어지는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄산 다이에스터가, 탄산 다이아릴 화합물, 탄산 다이알킬 화합물 및 탄산 알킬아릴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

염기성 촉매가, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물, 합질소 화합물, 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 및 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

무기 필러를 추가로 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 100질량부에 대해서, 상기 무기 필러를 1~150질량부 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 21

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 무기 필러가, 유리 섬유 또는 탄소 섬유인, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

청구항 22

제 18 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물로 이루어지는, 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 및 해당 공중합체를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는, 투명성 및 역학 물성이 우수하고, 또한 매우 높은 내충격성을 갖는 엔지니어링 플라스틱이다. 폴리카보네이트에, 폴리실록세인을 공중합한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 높은 투명성을 유지한 채로, 저온 내충격성이 우수하고, 내약품성도 우수한 것이 알려져 있다.

[0003] 일반적으로, 폴리카보네이트 수지의 제조 방법으로는, 방향족 다이하이드록시 화합물과 포스젠을 직접 반응시키는 방법(계면 중축합법), 혹은 방향족 다이하이드록시 화합물과 탄산 다이에스터를 용융 상태에서 에스터 교환 반응시키는 방법(용융 중합법)이 알려져 있다.

[0004] 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조하기 위해서는, 계면 중합법이 채용되는 경우가 많다. 예를 들면, 비스페놀 등의 다이아릴 다이올 화합물과 포스젠을 유기 용매의 존재하에서 반응시켜, 반응성의 클로

로폼에이트기를 갖는 폴리카보네이트 올리고머를 생성시키고, 해당 폴리카보네이트 올리고머의 생성과 동시에 또는 축차적으로, 추가로 폴리카보네이트 올리고머와, 비스페놀류와, 수산기 함유 아릴기를 양(兩)말단에 가지는 폴리실록세인을, 염화 메틸렌/물 매체 중에서 접촉시켜 제조할 수 있는 것이 알려져 있다(특허문헌 1). 일반적으로, 중합 반응에 있어서 동일 원료 성분끼리가 결합한 호모커플링체나, 일부 원료가 중합 반응에 관여하지 않아 미반응 원료 성분이 생기는 경우가 있다. 이들 성분은 폴리머 주쇄에 균일하게 혼입되지 않은 채로 중합체 중에서 존재하기 때문에, 중합체의 투명성이나 역학 물성은 현저히 저하되어 버린다. 상기 계면 중합법에서는 이와 같은 문제가 생기는 경우는 적어, 투명성이나 역학 물성이 우수한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 얻어진다.

[0005] 한편으로, 계면 중합법은 카보네이트원으로서 독성이 높은 포스젠을 이용할 필요가 있다. 게다가, 중합 반응계에는 환경 부하가 큰 염화 메틸렌을 용매로서 이용할 필요가 있고, 그 제거에는 대형의 탈기 장치나 큰 에너지를 필요로 하여 경제적으로 불리하다. 이 문제를 회피하기 위해서, 계면 중합법 이외의 제조 방법, 예를 들면 용융 중합법에 의해 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조하는 것이 검토되고 있다.

[0006] 특허문헌 2에는, 비스페놀 화합물, 탄산 방향족 다이에스터, 실란을 말단 정지 폴리실록세인 및 촉매로부터 용융 중합법에 의한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 제조에 대하여 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 카보네이트 말단 정지 폴리오가노실록세인, 다이하이드록시 방향족 화합물, 다이아릴 카보네이트 및 카보네이트 에스터 교환 촉매의 존재하에서 블록 코폴리실록세인 카보네이트를 제조하는 방법을 개시한다. 특허문헌 4에는, 하이드록시아릴옥시 정지 다이메틸실록세인과, 특정 중량 평균 분자량 및 특정 말단 비율(OH 말단기와 아릴 말단기)을 갖는 올리고카보네이트를, 촉매의 존재하에서 용융 상태에서 반응시키는 것을 포함하는, 폴리실록세인/폴리카보네이트 블록 공중합 생성물의 제조 방법을 개시한다.

[0007] 특허문헌 5에는, 특정한 촉매 존재하, 특정한 말단 구조를 갖는 폴리다이오가노실록세인 성분을 포함하는 폴리다이오가노실록세인, Si를 포함하지 않는 다이페놀, 탄산 다이아릴 에스터를 용융 중합하는, 폴리(다이오가노실록세인)/폴리카보네이트 블록 코폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 6에는, 고상 중합에 의해 개질 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법이 개시되고, 출발 원료 물질로서 폴리실록세인 화합물을 이용하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 7~9에는, 에스터 교환법에 의해, 폴리실록세인-폴리카보네이트 블록 공중합물을 얻는 방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2015-189953호 공보
- (특허문헌 0002) 미국 특허 제5,227,449호 명세서
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 평8-311206호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허공개 평10-251408호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허공개 2008-248262호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허공표 2008-513594호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허공표 2017-505841호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허공표 2016-532734호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허공표 2016-532733호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 2~7은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 용융 중합법에 의한 제조 방법을 개시하고 있지만, 양호한 투명성과 역학 물성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻는다는 점에서는 아

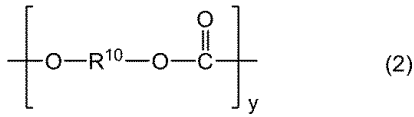
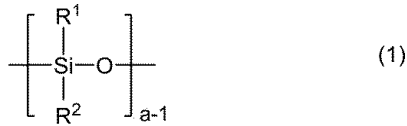
직 불충분하다.

- [0010] 특허문헌 2에는 실란을 말단 정지 실록세인을 이용하여 얻어지는 폴리머의 투명성에 관해서 전혀 교시가 없고, 또한 실란을 말단 정지 다이메틸실록세인은 그 분자량이 낮아질수록 분자 내 축합을 일으키는 경향이 있는 것이 알려져 있다. 분자 내 축합의 결과 생성되는 환상 실록세인은 얻어지는 폴리카보네이트-폴리실록세인 공중합체에 잔류하여, 그 투명성이나 역학 물성에 악영향을 미칠 뿐만 아니라, 전기·전자 분야 용도에 있어서 릴레이 점점 불량 등의 악영향을 줄 것이 염려된다.
- [0011] 특허문헌 3은, 폴리머 주쇄에 혼입되는 폴리다이메틸실록세인의 양이 증가하는 것이 나타나 있지만, 얻어지는 폴리머의 투명성에 관한 교시는 없다. 또한, 카보네이트 말단 정지 폴리실록세인과 다른 원료의 용융 상태에서의 외관이 「유백색」이라고 기재가 있기 때문에, 카보네이트 말단 정지 폴리실록세인은 다른 원료와 분리되어 있고, 여전히 호모커플링으로 생성되는 성분이나 미반응의 카보네이트 말단 정지 폴리실록세인이 중합체 중에 잔류하고 있을 것이 추측된다. 이들 성분은 폴리카보네이트-폴리실록세인 공중합체의 투명성이나 역학 물성을 현저히 저하시킨다. 특허문헌 3에서는 실록세인의 폴리머 주쇄로의 혼입량이 많은 제조예조차 알칼리 금속계의 촉매(수산화 나트륨)를 비스페놀 A의 몰수에 대해서 10×10^{-6} 배량이나 사용하고 있고, 과잉량의 촉매를 사용한 경우, 잔류 촉매 성분량의 증가가 폴리카보네이트 연쇄의 가수분해를 유발하기 때문에, 얻어진 중합체에는 실용 조건에 견딜 수 있는 내열성이나 내후성은 구비되어 있지 않다고 추측된다.
- [0012] 특허문헌 4에 개시된 방법은, 얻어진 폴리머의 외관에 대하여 「백색」이라는 기재가 있는 바와 같이, 실록세인과 타 원료의 중합 시의 균일성은 아직 불충분하여, 그 투명성이나 역학 물성에는 개선의 여지가 남는다고 말할 수 있다.
- [0013] 특허문헌 5에 개시되는 공중합체는 도메인 구조가 커서, 투명성에 악영향을 주고 있다고 생각된다. 특허문헌 6에는, 일반론으로서, 폴리카보네이트 수지의 투명성 등을 기술하고 있지만, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 높은 투명성을 갖는 것은 실증되어 있지 않다. 특허문헌 7~9는 동일 구조를 갖는 폴리실록세인 블록을 갖는 공중합체를 에스터 교환법(용융 중합법)에 의해 제조하고 있지만, 특허문헌 8에 기재되는 바와 같이, 얻어지는 수지는 불투명한 백색 분말이다.
- [0014] 계면 중합법 이외의 수법에 의한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻는 시도는 이루어지고 있지만, 높은 투명성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻기 위한 유효한 수단은 아직도 나타나 있지 않은 것이 현재 상태이다. 본 발명은, 계면 중합법 이외의 수법에 의해 얻어지는, 높은 투명성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 계면 중합법 이외의 수법에 의해, 높은 투명성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻을 수 있는 것을 발견했다. 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는 특정 구조를 갖는다.
- [0016] 즉 본 발명은, 이하에 관한 것이다.
- [0017] [1] 이하의 조건을 만족시키는 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 이용하여 제조되고, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)과, 하기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체:
- [0018] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 때와 동일 양비(量比)의 상기 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 디에스터 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서, 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 30 이하이다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021]

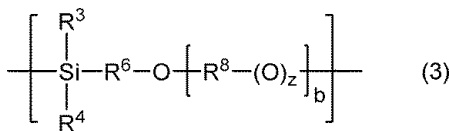
[식 중, R¹ 및 R²는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타낸다. R¹⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기 혹은 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 지방족 탄화수소기, 상기 2가의 지환식 탄화수소기 또는 상기 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

[0022]

[2] 하기 일반식(3)으로 표시되는 구조 단위를 추가로 포함하는, 상기 [1]에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0023]

[화학식 2]



[0024]

[0025]

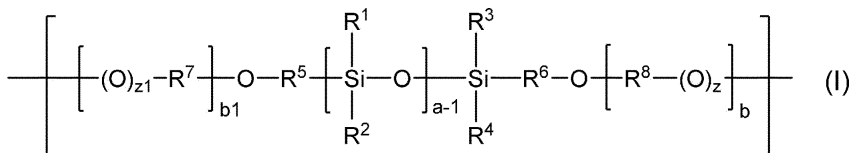
[식 중, R³ 및 R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z는 0 또는 1을 나타낸다. b는 0~200의 정수를 나타낸다.]

[0026]

[3] 상기 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 하기 일반식(I)로 표시되는 구조를 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0027]

[화학식 3]



[0028]

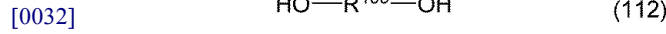
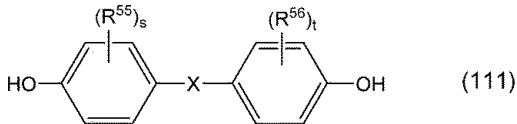
[0029]

[식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로

독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b 및 b1은 각각 독립적으로 0~200의 정수를 나타낸다.]

[0030] [4] 상기 다이올 모노머(a1)이, 하기 일반식(111)로 표시되는 방향족 다이하이드록시 화합물 및 하기 일반식(112)로 표시되는 지방족 다이하이드록시 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0031] [화학식 4]

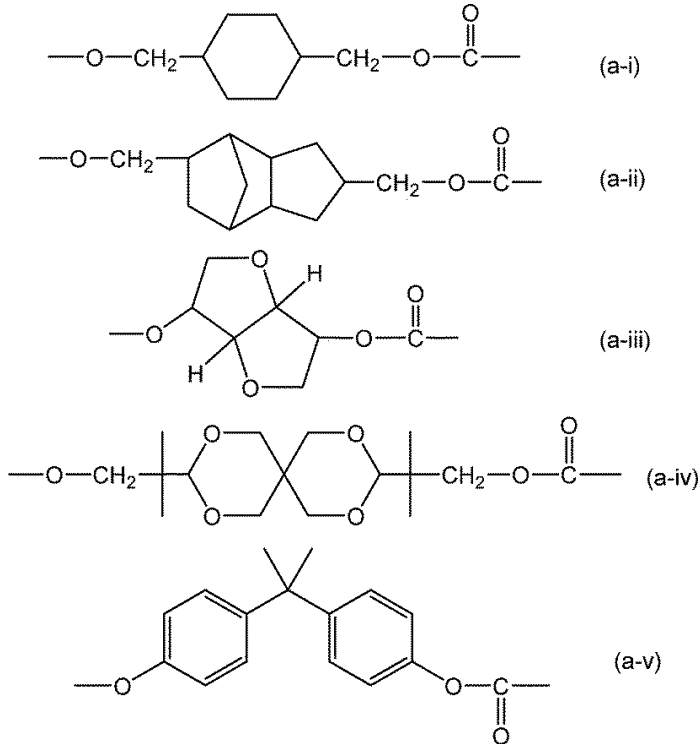


[0032] [식 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. X는, 단일 결합, 탄소수 1~8의 알킬렌기, 탄소수 2~8의 알킬리덴기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리덴기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. R¹⁰⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 분기 구조나 환상 구조를 포함해도 된다. R¹⁰⁰은 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다.]

[0033] [5] 상기 다이올 모노머(a1)이, 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 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센으로부터 선택되는 방향족 비스페놀, 또는 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-뷰테인다이올로부터 선택되는 지방족 다이올인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0034] [6] 상기 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1개 이상을 갖는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0036] [화학식 5]

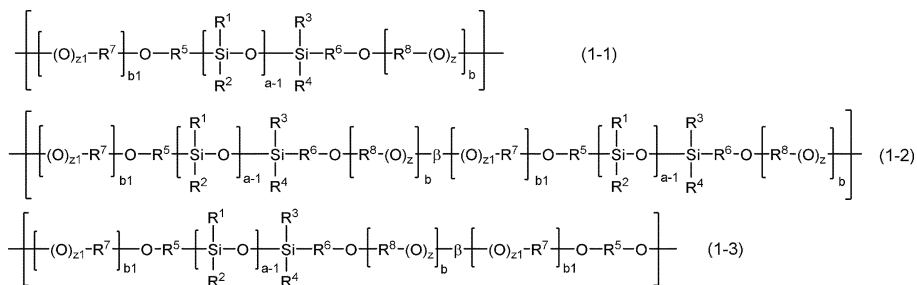


[0037]

[0038] [7] 상기 일반식(1) 또는 일반식(1)에 있어서, a가 2 이상 300 이하의 정수인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0039] [8] 상기 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)이, 하기 일반식(1-1)~(1-3)으로 표시되는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0040] [화학식 6]



[0041]

[0042] [식 중, R¹~R⁸, z, z1, a, b, b1은 상기한 대로이다. β는, 다이아이소시아네이트 화합물 유래의 2가의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2가의 기를 나타낸다.]

[0043] [9] 상기 일반식(1)에 있어서의 R¹ 및 R², 또는 일반식(1) 및 일반식(3)에 있어서의 R¹~R⁴가 모두 메틸기를 나타내는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0044] [10] 상기 일반식(3)에 있어서, R⁶이 트라이메틸렌기(-(CH₂)₃-)인, 상기 [2]~[9] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

[0045] [11] 상기 일반식(3)에 있어서, R⁸이 다이메틸렌기(-(CH₂)₂-), 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 트라이메틸렌기(-(CH₂)₃-), 및 테트라메틸렌기(-(CH₂)₄-)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 구조인, 상기 [2]~[10] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.

- [0046] [12] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 일반식(1) 또는 일반식(I)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유율이 0.1질량% 이상 60질량% 이하인, 상기 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0047] [13] 점도 평균 분자량(Mv)이 5,000 이상 50,000 이하인, 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0048] [14] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 성형해서 얻어지는 1mm 두께 플레이트의 ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 40 이하인, 상기 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0049] [15] 용융 중합법에 의해 얻어지는, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0050] [16] 상기 탄산 다이에스터가, 탄산 다이아릴 화합물, 탄산 다이알킬 화합물 및 탄산 알킬아릴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인, 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0051] [17] 염기성 촉매가, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물, 함질소 화합물, 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염 및 금속 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체.
- [0052] [18] 상기 [1]~[17] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0053] [19] 무기 필러를 추가로 포함하는, 상기 [18]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0054] [20] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 100질량부에 대해서, 상기 무기 필러를 1~150질량부 포함하는, 상기 [19]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0055] [21] 상기 무기 필러가, 유리 섬유 또는 탄소 섬유인, 상기 [19] 또는 [20]에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물.
- [0056] [22] 상기 [18]~[21] 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트계 수지 조성물로 이루어지는, 성형체.

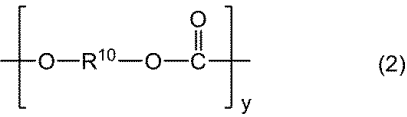
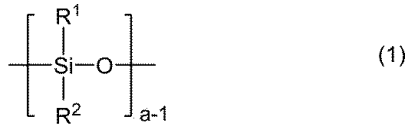
발명의 효과

- [0057] 본 발명에 의하면, 계면 중합법 이외의 수법에 의해, 높은 투명성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 및 해당 공중합체를 포함하는 폴리카보네이트계 수지 조성물에 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.
- [0059] <폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체>
- [0060] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)과, 하기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 갖고, 이하의 조건을 만족시키는 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)를 이용하여 제조되는 것을 특징으로 한다:
- [0061] 상기 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 다이에스터 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서, 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 30 이하이다.

[0062] [화학식 7]



[0063]

[0064]

[식 중, R¹ 및 R²는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타낸다. R¹⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기 혹은 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 지방족 탄화수소기, 상기 2가의 지환식 탄화수소기 또는 상기 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다. y는 10~500의 정수를 나타낸다.]

[0065]

상기 헤이즈치는, 상기 혼합물을 충전한 광로 길이 10mm의 유리 셀을 ISO 14782:1999에 준거해서 23℃에서 헤이즈 측정 장치로 측정된 값이다.

[0066]

폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 헤이즈치가 상기 범위 외이면, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 투명성이 저하되는 것을 본 발명자들은 발견했다. 본 발명에 있어서는, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 헤이즈치가 30 이하가 되는 다이올 모노머 및 폴리오가노실록세인을 원료로서 이용하는 것에 의해, 높은 투명성을 갖는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 최종적으로 얻어지는 것을 발견했다.

[0067]

즉, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 때의 원료를 입수한 후, 해당 원료의 일부를 채취하여 상기 혼합물을 얻은 후, 해당 혼합물의 헤이즈치를 측정한다. 측정 혼합물의 헤이즈치가 상기 요건을 만족시키는 경우에는, 이 원료를 이용하여 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조한다. 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는 높은 투명성을 갖는다.

[0068]

상기 조건에서 측정되는 원료 혼합물의 헤이즈치가 30 이하가 되는 것, 환언하면, 서로 상용성이 좋은 원료를 이용하는 것에 의해, 중합이 균일계가 된다. 그 결과, 폴리오가노실록세인의 반응률을 높여, 폴리오가노실록세인을 높은 랜덤성으로 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 도입시키는 효과를 발현하기 때문에, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 투명성이 향상되었다고 추정된다.

[0069]

원하는 원료 혼합물의 헤이즈치는, 예를 들면, 다이올 모노머의 수산기에 대한 친화성이 높은 치환기인, 극성 작용기를 포함하는 반복 연쇄 구조를 갖는 치환기를 폴리오가노실록세인의 말단에 도입함으로써 얻어진다.

[0070]

상기 반복 연쇄 구조를 갖는 치환기는, 반복 연쇄 구조를 가지지 않는 치환기보다도 많은 다이올 모노머와 접촉할 수 있기 때문에, 강하게 다이올 모노머와 상용할 수 있다고 추정된다. 따라서, 상기 반복 연쇄를 갖는 치환기를 폴리오가노실록세인의 말단에 도입하면, 말단에 반복 연쇄 구조를 갖는 치환기를 도입하고 있지 않는 경우보다도, 폴리오가노실록세인과 다이올 모노머의 친화성을 높일 수 있다고 추정된다.

[0071]

본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 만족시키는 조건인, 다이올 모노머(a1), 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 다이에스터 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서, 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하에서 측정되는 헤이즈치는, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 더 바람직하게는 1 이하이다.

[0072]

헤이즈치를 측정하기 위한 상기 혼합물은 100~250℃, 0.5~5시간 접촉시켜 얻는 것을 필요로 한다. 해당 혼합물을 얻기 위한 온도 조건은, 바람직하게는 150~250℃, 보다 바람직하게는 180~250℃이고, 접촉 시간은 바람직하게는 0.7~4시간, 보다 바람직하게는 0.7~2시간이다. 혼합물을 얻는 온도 조건과, 접촉 시간이 상기 범위 내이고, 해당 조건에서 얻어지는 혼합물이 본 발명에 규정하는 헤이즈치를 갖는 경우에, 보다 높은 투명성을 갖

는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻을 수 있다.

[0073] <다이올 모노머(a1)>

[0074] 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.

[0075] [화학식 8]



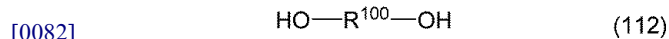
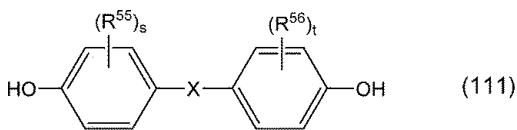
[0077] 상기 일반식(a1)에 있어서, R¹⁰은, 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기 혹은 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 2가의 지방족 탄화수소기, 2가의 지환식 탄화수소기 또는 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다.

[0078] 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들면, 에틸렌기, n-프로필렌기, 아이소프로필렌기, n-부틸렌기, 아이소부틸렌기, 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, n-옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 탄소수 3~40의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로테트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다.

[0079] 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 다양한 것을 들 수 있지만, 특히 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인 [비스페놀 A], 비스(4-하이드록시페닐)메테인, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에테인, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)프로페인, 4,4'-다이하이드록시다이페닐, 비스(4-하이드록시페닐)사이클로알케인, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시페닐)설파이드, 비스(4-하이드록시페닐)설피온, 비스(4-하이드록시페닐)설피록사이드 및 비스(4-하이드록시페닐)케톤 등으로부터 유도되는 2가의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. 이 외, 하이드로퀴논, 레조신 및 카테콜 등으로부터 유도되는 2가의 방향족 탄화수소기를 들 수도 있다. 이들은, 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0080] 상기 다이올 모노머(a1)로서는, 구체적으로는, 하기 일반식(111)로 표시되는 방향족 다이하이드록시 화합물 및 하기 일반식(112)로 표시되는 지방족 다이하이드록시 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다.

[0081] [화학식 9]



[0083] [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 알킬리텐기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬렌기, 탄소수 5~15의 사이클로알킬리텐기, 플루오렌다이일기, 탄소수 7~15의 아릴알킬렌기, 탄소수 7~15의 아릴알킬리텐기, -S-, -SO-, -SO₂-, -O- 또는 -CO-를 나타낸다. s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. R¹⁰⁰은 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기를 나타내고, 분기 구조나 환상 구조를 포함해도 된다. R¹⁰⁰은 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다.]

[0084] 일반식(111)로 표시되는 방향족 다이하이드록시 화합물에 대하여 상세히 기술한다. 상기 일반식(111) 중, R⁵⁵ 및 R⁵⁶이 각각 독립적으로 나타내는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 및 아이오딘 원자

를 들 수 있다.

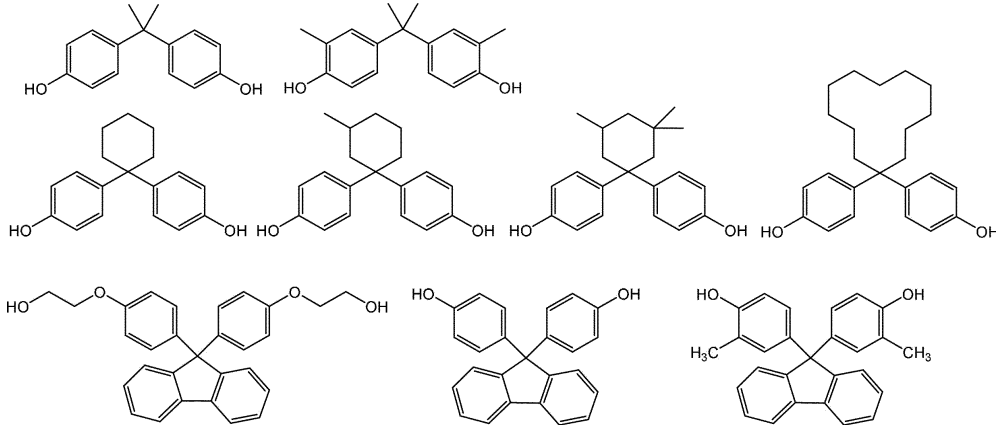
- [0085] R^{55} 및 R^{56} 이 각각 독립적으로 나타내는 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기(「각종」이란, 직쇄상 및 모든 분기쇄상의 것을 포함하는 것을 나타내고, 이하 마찬가지로이다.), 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. R^{55} 및 R^{56} 이 각각 독립적으로 나타내는 알콕시기로서는, 알킬기 부위상기 알킬기인 경우를 들 수 있다.
- [0086] X가 나타내는 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1~5의 알킬렌기가 바람직하다. X가 나타내는 알킬리덴기로서는, 에틸리덴기, 아이소프로필리덴기 등을 들 수 있다. X가 나타내는 사이클로알킬렌기로서는, 사이클로펜테인다이일기나 사이클로헥세인다이일기, 사이클로옥테인다이일기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬렌기가 바람직하다. X가 나타내는 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기 등을 들 수 있다. X가 나타내는 사이클로알킬리덴기로서는, 예를 들면, 사이클로헥실리덴기, 3,5,5-트라이메틸사이클로헥실리덴기, 2-아다만틸리덴기 등을 들 수 있고, 탄소수 5~10의 사이클로알킬리덴기가 바람직하며, 탄소수 5~8의 사이클로알킬리덴기가 보다 바람직하다. X가 나타내는 아릴알킬렌기의 아릴 부위로서는, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기를 들 수 있다. X가 나타내는 아릴알킬리덴기의 아릴 부위로서는, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 안트릴기 등의 환형성 탄소수 6~14의 아릴기를 들 수 있다.
- [0087] s 및 t는, 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0~2, 보다 바람직하게는 0 또는 1이다. 그 중에서도, s 및 t가 0이고, X가 단일 결합 또는 탄소수 1~8의 알킬렌기인 것, 또는 s 및 t가 0이고, X가 알킬리덴기, 특히 아이소프로필리덴기인 것이 적합하다.
- [0088] 일반식(112)로 표시되는 지방족 다이하이드록시 화합물에 대하여 상세히 기술한다.
- [0089] R^{100} 이 나타내는 탄소수 2~40의 2가의 지방족 탄화수소기는, 구체적으로는, 바람직하게는 탄소수 2~18, 보다 바람직하게는 2~10, 더 바람직하게는 3~6의 알킬렌기, 바람직하게는 탄소수 4~20, 보다 바람직하게는 5~20의 사이클로알킬렌기 또는 바람직하게는 탄소수 4~20, 보다 바람직하게는 5~20의 2가의 산소 혹은 질소 함유 포화 헤테로환식기이다.
- [0090] 탄소수 2~18의 알킬렌기로서는, 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, n-옥타데실렌기 등을 들 수 있다. 탄소수 4~20의 사이클로알킬렌기로서는, 예를 들면, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 사이클로옥틸렌기, 사이클로데실렌기, 사이클로테트라데실렌기, 아다만틸렌기, 바이사이클로헵틸렌기, 바이사이클로데실렌기, 트라이사이클로데실렌기 등을 들 수 있다. 2가의 산소 혹은 질소 함유 헤테로 환식기는, 상기 사이클로알킬렌기 골격 중에 산소 혹은 질소 원자를 함유하는 것을 들 수 있다.
- [0091] 지방족 다이하이드록시 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 1,2-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 1,7-헵테인다이올, 1,8-옥테인다이올, 1,10-데케인다이올, 2,2-다이메틸프로페인-1,3-다이올, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 테트라에틸렌 글라이콜, 옥타에틸렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, N-메틸다이에탄올아민, p-자일릴렌 글라이콜 등의 쇠식 지방족 탄화수소기를 갖는 다이하이드록시 화합물; 1,2-사이클로헥세인다이올, 1,3-사이클로헥세인다이올, 1,4-사이클로헥세인다이올, 1,2-사이클로헥세인다이메탄올, 1,3-사이클로헥세인다이메탄올, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올, 2,6-데칼린다이올, 1,5-데칼린다이올, 2,3-데칼린다이올, 2,6-데칼린다이메탄올, 1,5-데칼린다이메탄올, 2,3-데칼린다이메탄올, 2,3-노보네인다이올, 2,5-노보네인다이올, 2,3-노보네인다이메탄올, 2,5-노보네인다이메탄올, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)-프로페인, 1,3-아다만테인다이올, 1,3-아다만테인다이메탄올, 트라이사이클로데케인다이메탄올 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 다이하이드록시 화합물; 아이소소바이드 등의 축합 다환식 에터 다이올, 3,9-비스(2-하이드록시에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-다이메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-다이에틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-다이프로필에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,4-안하이드로에리트리톨 등의 환상 에터 다이올 등의 헤테로환 스파이로 화합물; 2-(5-에틸-5-하이드록시메틸-1,3-다이옥산-2-일)-2-메틸프로판-1-올 등의 환상 아세탈 다이올; 3,4-피롤리딘다이올, 3,4-다이메틸피페리딘다이올, N-에틸-3,4-피페리딘다이올, N-에틸-3,5-피페리딘다이올

이올 등의 N-헤테로환상 다이올; 테옥시싸이오프록토스 등의 S-헤테로환상 다이올 등을 들 수 있다.

[0092] 지방족 다이하이드록시 화합물로서는, 구체적으로는, 아이소소바이드, 사이클로헥세인-1,4-다이메탄올, 트라이사이클로테케인다이메탄올, 3,9-비스(2-하이드록시-1,1-다이메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, 1,3-프로펜다이올 및 1,4-뷰테인다이올로부터 선택되는 지방족 다이올을 특히 바람직하게는 들 수 있다.

[0093] 방향족 다이하이드록시 화합물로서는, 방향족 비스페놀 화합물을 들 수 있다. 하기 일반식으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 방향족 비스페놀을 특히 바람직하게는 들 수 있다.

[0094] [화학식 10]



[0095]

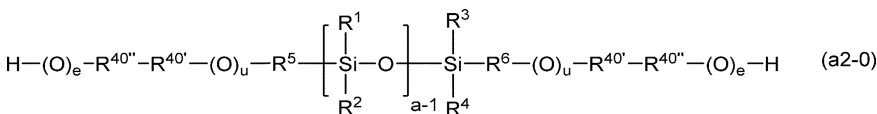
[0096] 구체적으로는, 비스페놀 A(2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인), 비스페놀 C(2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인), 비스페놀 Z(1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인), 비스페놀 3MZ(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3-메틸사이클로헥세인), 비스페놀 HTG(1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인), 비스페놀-CDE(1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센)를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0097] 그 중에서도, 다이올 모노머(a1)로서 지방족 다이올을 이용하면, 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 상기 탄산 에스터 화합물 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 낮아지고, 또한 최종적으로 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 전광선 투과율이 높아지기 때문에, 바람직하다.

[0098] <폴리오가노실록세인(a2)>

[0099] 폴리오가노실록세인(a2)는, 하기 일반식(a2-0)으로 표시되는 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0100] [화학식 11]



[0101]

[0102] [식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타낸다.

[0103] R^{40'}는 탄소수 2~380의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~380의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~380의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 지방족 탄화수소기, 상기 2가의 지환식 탄화수소기 또는 상기 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다. R^{40''}는 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3

~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. e 및 u는 0 또는 1을 나타낸다.]

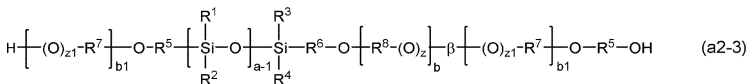
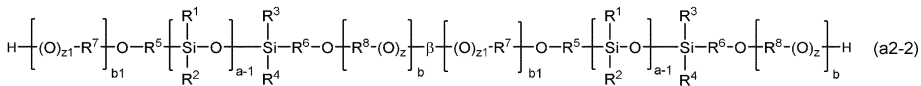
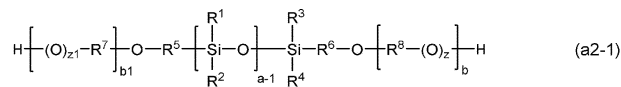
[0104] R⁵ 및 R⁶이 알킬렌기인 경우, 탄소수는 1~5인 것이 바람직하다.

[0105] R^{40'}로서, 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 적어도 1개의 탄화수소기와, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 구조가 적어도 2개 연결된 반복 연쇄 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 적어도 1개의 탄화수소기와, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 구조로서는, -OH, -O-, -(C=O)-, -O(C=O)-, -O(C=O)O-, -NH₂, -NRH, -NR-, -NR-(C=O)-, -N=CR-, -SH, -S-, -S-S- 및 -(S=O)-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 포함하는 구조가 바람직하다. R은, 수소 원자, 탄소수 1~20의 1가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 6~20의 1가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 그들은 치환기로 치환되어 있어도 된다. 반복 연쇄 구조로서는, 폴리에터, 폴리아세탈, 폴리락톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리설파이드, 폴리설피온, 폴리아마이드 또는 폴리이미드 등을 바람직한 구조로서 들 수 있다.

[0106] 그 중에서도 폴리에터, 폴리아크릴레이트, 및 폴리카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 바람직하고, 폴리에터가 가장 바람직하다. 폴리에터로서는, 폴리알킬렌 에터가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리트라이메틸렌 글라이콜, 폴리테트라메틸렌 글라이콜이 바람직하다. 상기의 구조는, 다이올 모노머(a1)과의 친화성을 높여, 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0107] 폴리오가노실록세인(a2)는, 하기 일반식(a2-1)~(a2-3)으로 표시되는 어느 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0108] [화학식 12]



[0109]

[0110] [식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2가의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2가의 기를 나타낸다. z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b 및 b1은 각각 독립적으로 0~200의 정수를 나타낸다.]

[0111] 상기의 구조는, 다이올 모노머(a1)과의 친화성을 높여, 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0112] 상기 일반식(a2-0) 및 (a2-1)~(a2-3) 중, R¹~R⁴로 표시되는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자를 들 수 있다. R¹~R⁴로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-

프로필기, 아이소프로필기, 각종 뷰틸기, 각종 펜틸기, 및 각종 헥실기를 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 알콕시기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기인 경우를 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. $R^1 \sim R^4$ 로 표시되는 알킬아릴기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기이고, 아릴기 부위가 상기 아릴기인 경우를 들 수 있다.

[0113] $R^1 \sim R^4$ 로서는, 모두, 바람직하게는, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 탄소수 1~10의 아릴알킬기이고, 모두 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0114] 상기 일반식(a2-0) 및 (a2-1)~(a2-3) 중의 R^5 및 R^6 으로 표시되는 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다. R^5 및 R^6 으로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 다이메틸렌기, 트라이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기, 테트라메틸렌기(테트라메틸렌기는 분기 구조를 갖고 있어도 된다) 등을 들 수 있다. R^5 및 R^6 으로 표시되는 알킬아릴렌기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기이고, 아릴렌기 부위가 상기 아릴렌기인 경우를 들 수 있다.

[0115] R^5 및 R^6 은 모두 바람직하게는, 탄소수 1~10의 알킬렌기이고, 다이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기 또는 트라이메틸렌기인 것이 보다 바람직하다. 식 중의 R^6 이 트라이메틸렌기($-(CH_2)_3-$)인 것이 특히 바람직하다.

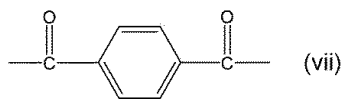
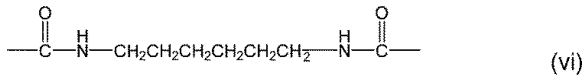
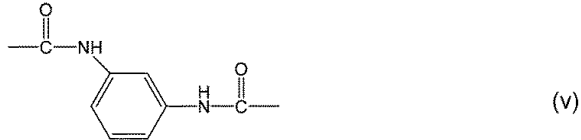
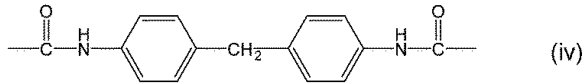
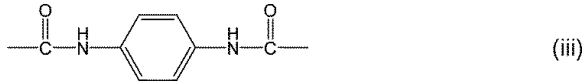
[0116] 상기 일반식(a2-1)~(a2-3) 중의 R^7 및 R^8 로 표시되는 탄소수 6~20의 아릴렌기로서는, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다. 일반식(a2-1)~(a2-3) 중의 R^7 및 R^8 로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 다이메틸렌기, 트라이메틸렌기, 메틸 치환 다이메틸렌기, 테트라메틸렌기(테트라메틸렌기는 분기 구조를 갖고 있어도 된다) 등을 들 수 있다. 상기 일반식(a2-1)~(a2-3) 중의 R^7 및 R^8 로 표시되는 알킬아릴렌기로서는, 알킬기 부위가 상기 알킬기이고, 아릴렌기 부위가 상기 아릴렌기인 경우를 들 수 있다.

[0117] 상기 일반식(a2-1)~(a2-3) 중의 R^7 및 R^8 은 모두 바람직하게는, 탄소수 1~10의 알킬렌기이고, 다이메틸렌기($-(CH_2)_2-$), 메틸 치환 다이메틸렌기($-CH_2CHMe-$), 트라이메틸렌기($-(CH_2)_3-$), 및 테트라메틸렌기($-(CH_2)_4-$)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 구조인 것이 보다 바람직하다. 상기의 구조는, 다이올 모노머(a1)과의 친화성을 높여, 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0118] 상기 일반식(a2-1)~(a2-3)에 있어서, $R^1 \sim R^4$ 가 모두 메틸기, R^5 및 R^6 이 모두 트라이메틸렌기, R^7 및 R^8 이 모두 에틸기인 폴리오가노실록세인이 특히 바람직하다.

[0119] β 는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2가의 기 또는 다이카복실산 또는 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2가의 기를 나타내고, 예를 들면, 이하의 일반식(iii)~(vii)로 표시되는 2가의 기를 들 수 있다.

[0120] [화학식 13]



[0121]

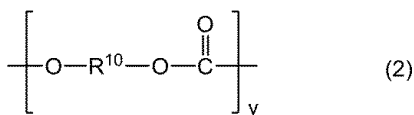
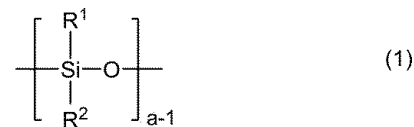
[0122] 상기 일반식(a2-0) 및 (a2-1)~(a2-3)에 있어서, a는 폴리오가노실록세인의 쇠길이를 나타내고, 2 이상 500 이하, 바람직하게는 2 이상 300 이하, 보다 바람직하게는 10 이상 100 이하, 더 바람직하게는 15 이상 70 이하, 더 바람직하게는 20 이상 65 이하의 정수를 나타낸다. a가 상기 범위에 있으면, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 높은 전광선 투과율을 가져, 고투명한 공중합체가 되기 때문에 바람직하다. 상기의 구조는, 다이올 모노머(a1)과의 친화성을 높여, 균일한 중합을 행하는 관점에서 바람직하다.

[0123] 상기 일반식(a2-1)~(a2-3)에 있어서, b 및 b1은 각각 독립적으로 0 이상 200 이하, 바람직하게는 2 이상 100 이하, 보다 바람직하게는 5 이상 50 이하, 더 바람직하게는 8 이상 25 이하의 정수를 나타낸다. 상기 범위이면 원료의 입수 용이성 때문에 바람직하다. b 및 b1이 100 이하이면, 폴리오가노실록세인의 점도나 용점의 상승에 의한 취급성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 보다 바람직하고, b 및 b1이 50 이하이면, 수지 중의 폴리오가노실록세인 블록 함유량을, 물성 개량 효과를 유지할 수 있는 양으로 유지할 수 있기 때문에 보다 바람직하다.

[0124] 상기 일반식(a2-1)~(a2-3)에 있어서, z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타내고, 바람직하게는 0이다.

[0125] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 하기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1) 및 하기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)를 포함한다.

[0126] [화학식 14]

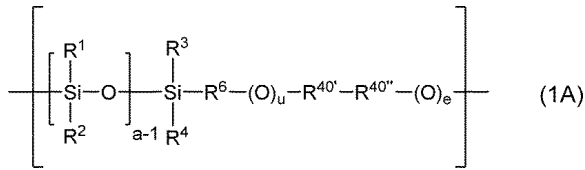


[0127]

[0128] [식 중, R¹ 및 R², R¹⁰, a 및 y는 상기한 대로이다.]

[0129] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 일반식(1)로 표시되는 구조 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 하기 일반식(1A)의 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우에, 일반식(1A)로 표시되는 구조의 규소측의 결합은, 상기 (1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 산소와 결합하는 것으로 한다.

[0130] [화학식 15]



[0131]

[0132] 상기 일반식(1A) 중, R¹~R⁴, R⁶ 및 a는 상기한 대로이다.

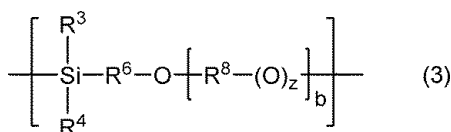
[0133] R^{40'}는 탄소수 2~380의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~380의 2가의 지환식 탄화수소기, 또는 탄소수 6~380의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 상기 2가의 지방족 탄화수소기, 상기 2가의 지환식 탄화수소기 또는 상기 2가의 방향족 탄화수소기는, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 및 아이오딘 원자로부터 선택되는 적어도 1개의 할로젠 원자를 포함해도 된다. R^{40''}는 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기를 나타내고, 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. e 및 u는 0 또는 1을 나타낸다.

[0134] R^{40'}로서, 탄소수 1~20의 2가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 탄소수 6~20의 2가의 방향족 탄화수소기로부터 선택되는 적어도 1개의 탄화수소기와, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 헤테로 원자를 포함하는 구조가 적어도 2개 연결된 반복 연쇄 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 반복 연쇄 구조로서는, 폴리에터, 폴리아세탈, 폴리락톤, 폴리아크릴레이트, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리케톤, 폴리설파이드, 폴리설피론, 폴리아마이드 또는 폴리이미드 등을 바람직한 구조로서 들 수 있다.

[0135] 그 중에서도 폴리에터, 폴리아크릴레이트, 및 폴리카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 바람직하고, 폴리에터가 가장 바람직하다. 폴리에터로서는, 폴리알킬렌 에터가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 폴리트라이메틸렌 글라이콜, 폴리테트라메틸렌 글라이콜이 바람직하다.

[0136] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 이하 일반식(3)으로 표시되는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이 경우에, 일반식(3)으로 표시되는 구조의 규소측의 결합은, 상기 (1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 산소와 결합하는 것으로 한다.

[0137] [화학식 16]

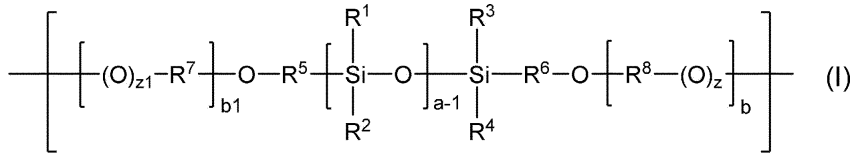


[0138]

[0139] [식 중, R³ 및 R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁶은, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아릴렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z는 0 또는 1을 나타낸다. b는 0~200의 정수를 나타낸다.]

[0140] 상기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 보다 구체적으로는, 하기 일반식(I)로 표시되는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0141] [화학식 17]

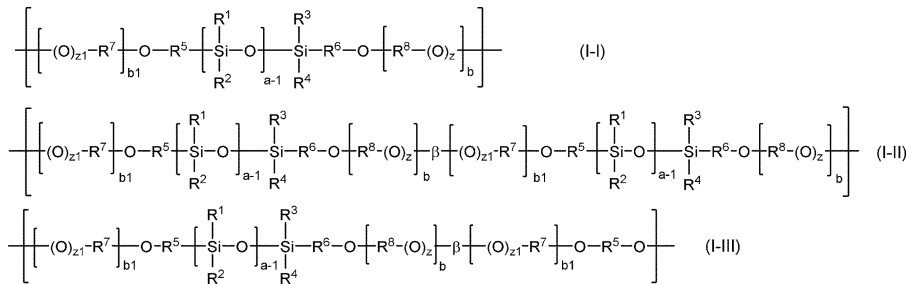


[0142]

[0143] [식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. a는 2~500의 정수를 나타내고, b 및 b1은 각각 독립적으로 0~200의 정수를 나타낸다.]

[0144] 상기 일반식(1)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리오가노실록세인 블록(A-1)은, 더 구체적으로는, 하기 일반식(I-I)~(I-III)으로 표시되는 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0145] [화학식 18]



[0146]

[0147] [식 중, R¹~R⁴는 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 6~12의 아릴기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아릴기를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 또는 상이해도 되고, 각각 서로 독립적으로, 탄소수 6~20의 아틸렌기, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 3~10의 분기 알킬렌기 또는 알킬기 부위의 탄소수가 1~10인 알킬아틸렌기를 나타내고, 작용기로서, -O-, -COO-, -CO-, -S-, -NH-, -NR¹¹¹-을 포함해도 된다. R¹¹¹은 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~10의 아릴기를 나타낸다. z 및 z1은 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다. β는, 다이아이소사이아네이트 화합물 유래의 2가의 기, 또는 다이카복실산 혹은 다이카복실산의 할로젠화물 유래의 2가의 기를 나타낸다. a는 1~500의 정수를 나타내고, 폴리오가노실록세인의 평균 쇄길이를 나타낸다. a-1은 폴리오가노실록세인 단위의 반복수를 나타내고, 2 이상의 정수이다. b 및 b1은 각각 독립적으로 2~200의 정수를 나타낸다.]

[0148] 식(1), 식(1A), 식(3), 식(I), 또는 식(I-I)~(I-III)에 있어서의 R¹~R⁴, R⁵ 및 R⁶, R⁷ 및 R⁸, z, z1, β, a, b 및 b1의 바람직한 예시는 상기한 대로이다. 바람직한 예시의 조합은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서도 바람직하다.

[0149] 그 중에서도, 일반식(1)에 있어서의 R¹ 및 R², 또는 일반식(1) 및 일반식(3)에 있어서의 R¹~R⁴가 모두 메틸기를

나타내는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 바람직하다. 일반식(3)에 있어서, R⁶이 트라이메틸렌기(-CH₂)₃-인, 및/또는 일반식(3)에 있어서, R⁸이 다이메틸렌기(-CH₂)₂-, 메틸 치환 다이메틸렌기(-CH₂CHMe-), 트라이메틸렌기(-CH₂)₃-, 및 테트라메틸렌기(-CH₂)₄-로 이루어지는 군 중에서 선택되는 어느 구조인 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 바람직하다.

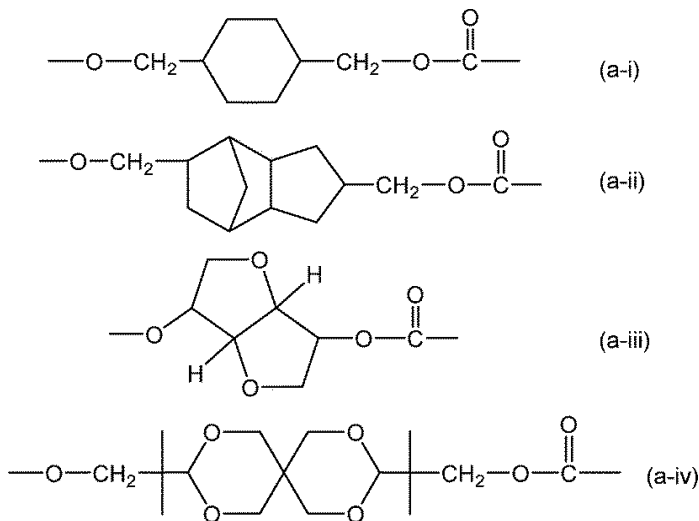
[0150] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의 폴리오가노실록세인 블록(A-2)의 평균 쇄길이 a는 2 이상 500 이하, 바람직하게는 3 이상 300 이하, 보다 바람직하게는 10 이상 100 이하, 더 바람직하게는 15 이상 70 이하, 더 바람직하게는 20 이상 65 이하의 정수를 나타낸다. a가 상기 범위에 있으면, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 보다 높은 전광선 투과율을 갖고, 고투명한 공중합체가 되기 때문에 바람직하다. 해당 평균 쇄길이는 핵자기 공명(NMR) 측정에 의해 산출된다.

[0151] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유율은, 바람직하게는 0.1~60질량%, 보다 바람직하게는 0.5~50질량%, 더 바람직하게는 1~30질량%, 더 바람직하게는 3~20질량%이다.

[0152] 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체 중에 폴리오가노실록세인 블록의 함유율이 상기 범위이면, 보다 우수한 내충격성 및 투명성을 얻을 수 있다.

[0153] 상기 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)는, 전술한 다이올 모노머(a1)에서 유래하는 구조를 갖는다. 구체적으로는, 하기 일반식(a-i)~(a-xiii)으로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖는 것이 바람직하다. 투명성 및 합성상의 이점에서, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 갖는 것이 보다 바람직하고, (a-i), (a-ii) 및 (a-v)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1개 이상을 갖는 것이, 보다 높은 투명성의 점에서 바람직하다.

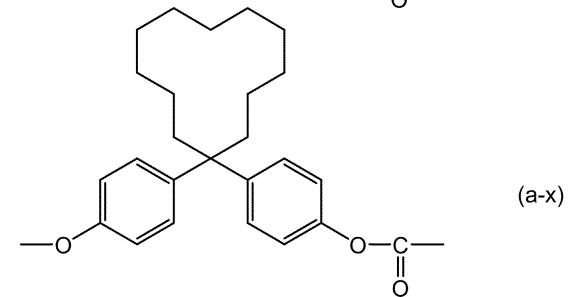
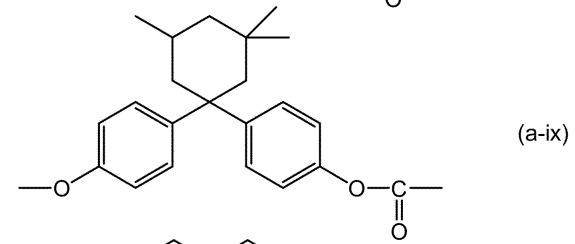
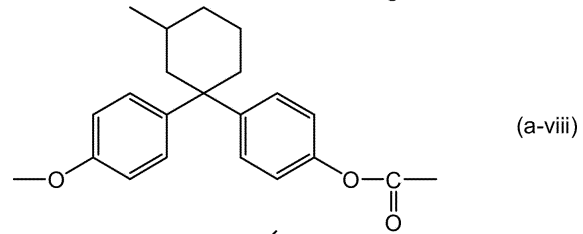
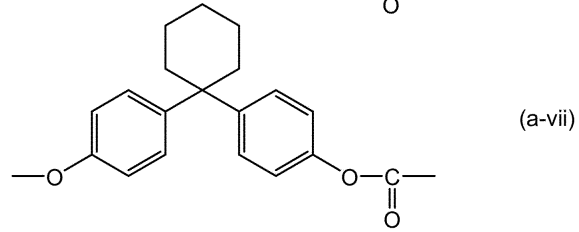
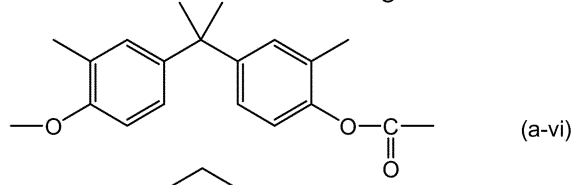
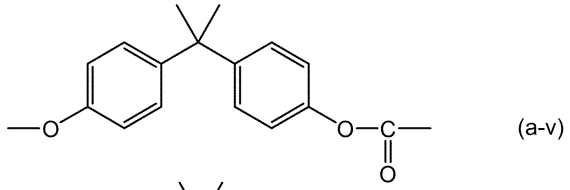
[0154] [화학식 19]



[0155]

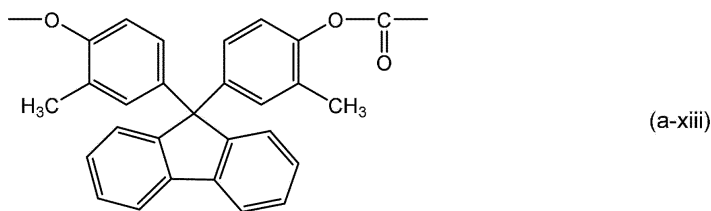
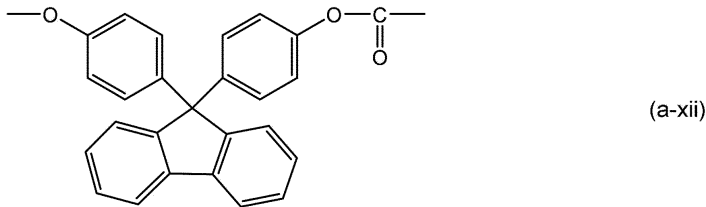
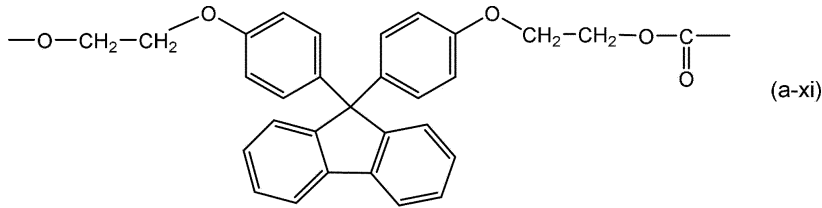
[0156]

[화학식 20]



[0157]

[0158] [화학식 21]



[0159]

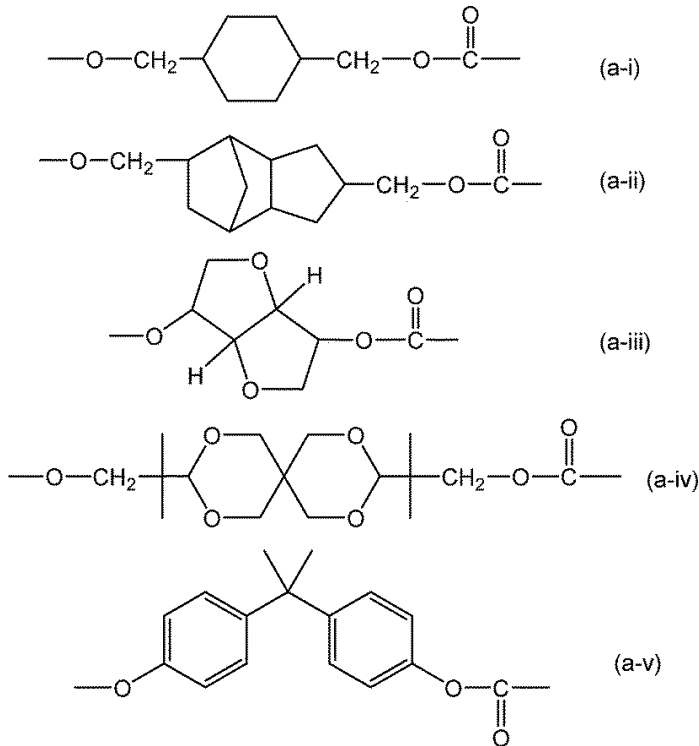
[0160]

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 및 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로도데센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방향족 비스페놀, 또는 아이소소타이드, 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 지방족 다이올로부터 유도되는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0161]

그 중에서도, 일반식(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 폴리카보네이트 블록(A-2)가, 하기 일반식(a-i)~(a-v)로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1개 이상을 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0162] [화학식 22]



[0163]

[0164] 일반식(2)로 표시되는 폴리카보네이트 블록(A-2)의 단위수를 나타내는 y는, 보다 바람직하게는 20~200, 더 바람직하게는 40~100이다. y는 20 이상으로 함으로써 수지 중 저분자량 성분의 증가를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. y를 40 이상으로 함으로써 수지의 인성이 높아지기 때문에 바람직하다. y를 200 이하로 함으로써 성형 시에 적당한 유동성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 100 이하이면 제조 시의 반응 혼합물이 적당한 유동성이 되어 생산성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0165] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 높은 투명성을 갖는 것을 특징으로 한다. 구체적으로는, 일 실시형태에서는, 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 1mm 플레이트로 했을 때의 전광선 투과율을 60% 이상으로 할 수 있다. 전광선 투과율은, ISO 13468-1:1996에 준거해서 측정되는 값이다. 상기 전광선 투과율은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 5질량% 미만인 경우, 또한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의 폴리오가노실록세인 블록(A-2)의 평균 쇄길이 a가 70 미만인 경우, 보다 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 85% 이상, 더 바람직하게는 90% 이상이다. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 5질량% 이상인 경우에는, 상기 전광선 투과율이 25% 이상인 것이 바람직하다.

[0166] 일 실시형태에서는, 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 성형해서 얻어지는 1mm 플레이트의 ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치를 40 이하로 할 수 있다. 전술한 대로, 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는 특정 구조를 갖는 것에 의해, 높은 투명성을 갖기 때문이다. 상기 헤이즈치는, 보다 바람직하게는 30 이하, 더 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 특히 바람직하게는 2 이하이다.

[0167] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 점도 평균 분자량은, 5,000 이상 50,000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12,000 이상, 더 바람직하게는 14,000 이상, 특히 바람직하게는 16,000 이상이고, 보다 바람직하게는 30,000 이하, 더 바람직하게는 23,000 이하, 특히 바람직하게는 21,000 이하이다.

[0168] 점도 평균 분자량(Mv)은, 20°C에서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 극한 점도[η]를 측정하고, 하기 Schnell의 식으로부터 산출한 값이다.

[0169]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

[0170] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 용융 중합법(에스터 교환법)에 의해 원료 모노머를

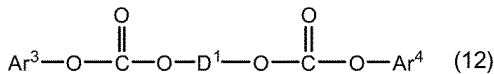
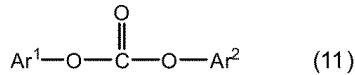
중합시키는 것에 의해 제조할 수 있다. 계면 중합법에 의해 제조하는 경우에는, 예를 들면, 일본 특허공개 2014-80462호 공보 등에 기재된 방법을 참조할 수 있다. 바람직하게는 말단 정지제의 존재하에, 원료 모노머인 다이올 모노머(a1)과, 폴리오가노실록세인(a2)와, 탄산 에스터 화합물을 염기성 촉매하에서 반응시키는 것에 의해, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 수 있다.

[0171] (탄산 다이에스터)

[0172] 탄산 다이에스터로서는, 탄산 다이아릴 화합물, 탄산 다이알킬 화합물 및 탄산 알킬아릴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이다.

[0173] 탄산 다이아릴 화합물은, 하기 일반식(11)로 표시되는 화합물, 또는 하기 일반식(12)로 표시되는 화합물이다.

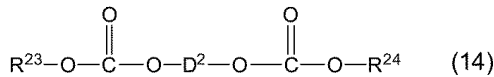
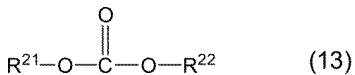
[0174] [화학식 23]



[0176] [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 되고, D¹은 상기 방향족 다이하이드록시 화합물 또는 지방족 다이하이드록시 화합물로부터 수산기 2개를 제거한 잔기를 나타낸다.]

[0177] 탄산 다이알킬 화합물은, 하기 일반식(13)으로 표시되는 화합물 또는 하기 일반식(14)로 표시되는 화합물이다.

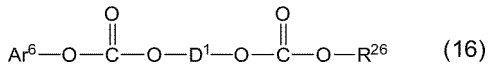
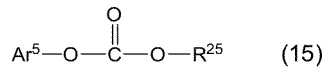
[0178] [화학식 24]



[0180] [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.]

[0181] 탄산 알킬아릴 화합물은, 하기 일반식(15)로 표시되는 화합물 또는 하기 일반식(16)으로 표시되는 화합물이다.

[0182] [화학식 25]



[0184] [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.]

[0185] 탄산 다이아릴 화합물로서는, 예를 들면, 다이페닐 카보네이트, 다이톨릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 비스(m-크레질) 카보네이트, 다이나프틸 카보네이트, 비스(다이페닐) 카보네이트, 비스페놀 A 비스페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0186] 탄산 다이알킬 화합물로서는, 예를 들면, 다이에틸 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이부틸 카보네이트, 다이사이클로헥실 카보네이트, 비스페놀 A 비스메틸 카보네이트 등을 들 수 있다.

- [0187] 탄산 알킬아릴 화합물로서는, 예를 들면, 메틸페닐 카보네이트, 에틸페닐 카보네이트, 부틸페닐 카보네이트, 사이클로헥실페닐 카보네이트, 비스페놀 A 메틸페닐 카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0188] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 제조에 있어서, 탄산 다이에스터로서는, 상기의 화합물 1종 또는 2종 이상을 적절히 선택해서 이용할 수 있지만, 이들 중에서는, 다이페닐 카보네이트를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0189] (말단 정지제)
- [0190] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 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.
- [0191] (분기제)
- [0192] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 제조에 있어서는, 분기제를 이용할 수도 있다. 분기제로서는, 예를 들면 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; 이사틴비스(o-크레졸) 등을 들 수 있다.
- [0193] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 수순에 의해, 용융 중합법으로 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0194] 다이올 모노머(a1)과, 폴리오가노실록세인(a2)와, 탄산 에스터 화합물을 에스터 교환 반응시킨다. 다이올 모노머에 대해서 탄산 에스터 화합물은, 바람직하게는 0.9~1.2배 몰인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.98~1.02배 몰이다.
- [0195] 상기의 에스터 교환 반응에 있어서, 말단 정지제의 존재량이, 다이올 모노머(a1) 및 폴리오가노실록세인(a2)에 대해서, 0.05~10몰%의 범위에 있으면, 얻어지는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 수산기 말단이 봉지되기 때문에, 내열성 및 내수성이 충분히 우수한 폴리카보네이트 수지가 얻어지기 때문에 바람직하다. 말단 정지제는, 미리 반응계에 전량 첨가해 두어도 되고, 또한 미리 반응계에 일부 첨가해 두고, 반응의 진행에 수반하여 잔부를 첨가해도 된다.
- [0196] 다이올 모노머(a1), 폴리오가노실록세인(a2), 및 탄산 에스터 화합물과 함께, 산화 방지제를 동시에 반응기에 투입하고, 산화 방지제 존재하에서 에스터 교환 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0197] 에스터 교환 반응을 행함에 있어서 반응 온도는, 특별히 제한은 없고, 통상 100~330℃의 범위, 바람직하게는 180~300℃의 범위, 보다 바람직하게는 200~240℃의 범위에서 선택되지만, 반응의 진행에 맞추어 점차로 180~300℃까지 온도를 올려 가는 방법이 특히 바람직하다. 이 에스터 교환 반응의 온도가 100℃ 이상이면, 반응 속도가 빨라지고, 한편, 330℃ 이하이면, 부반응이 생기지 않고, 생성되는 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체가 착색되는 등의 문제가 생기기 어렵다.
- [0198] 반응 압력은, 사용하는 모노머의 증기압이나 반응 온도에 따라서 설정된다. 반응이 효율 좋게 행해지도록 설정되면, 특별히 한정되지 않는다. 통상, 반응 초기에 있어서는, 1~50atm(760~38,000torr)까지의 대기압(상압) 또는 가압 상태로 하고, 반응 후기에 있어서는, 감압 상태, 바람직하게는 최종적으로는 $1.33 \sim 1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ (0.01~100torr)로 하는 경우가 많다.
- [0199] 반응 시간은, 목표의 분자량이 될 때까지 행하면 되고, 통상, 0.2~10시간 정도이다.
- [0200] 상기의 에스터 교환 반응은, 통상 불활성 용제의 부존재하에서 행해지지만, 필요에 따라서, 얻어지는 폴리카보네이트 수지 100질량부에 대해서, 1~150질량부의 불활성 용제의 존재하에 있어서 행해도 된다. 불활성 용제로서는, 예를 들면, 다이페닐 에터, 할로젠화 다이페닐 에터, 벤조페논, 폴리페닐 에터, 다이클로로벤젠, 메틸나프탈렌 등의 방향족 화합물; 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데케인, 사이클로옥테인, 사이클로데케인 등의 사이클로알케인 등을 들 수 있다.
- [0201] 필요에 따라서 불활성 가스 분위기하에서 행해도 되고, 불활성 가스로서는, 예를 들면 아르곤, 이산화 탄소, 일

산화 이질소, 질소 등의 가스, 클로로플루오로탄화수소, 에테인이나 프로페인 등의 알케인, 에틸렌이나 프로필렌 등의 알켄 등, 각종의 것을 들 수 있다.

- [0202] 용융 중합법에 있어서는, 촉매로서 염기성 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 염기성 촉매로서는, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속 화합물 등의 금속 촉매, 할질소 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.
- [0203] 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.
- [0204] 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.
- [0205] 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.
- [0206] 할질소 화합물로서는, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄 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, 테트라뷰틸암모늄 보로하이드라이드, 테트라뷰틸암모늄 테트라페닐보레이트, 테트라페닐암모늄 테트라페닐보레이트 등의 염기 혹은 염기성 염 등을 들 수 있다.
- [0207] 금속 화합물로서는 아연 알루미늄 화합물, 저마늄 화합물, 유기 주석 화합물, 안티모니 화합물, 망가니즈 화합물, 타이타늄 화합물, 지르코늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0208] 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, 테트라뷰틸포스포늄 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-뷰틸페닐)포스포늄 다이페닐포스페이트, 트라이페닐뷰틸포스포늄 페놀레이트, 트라이페닐뷰틸포스포늄 테트라페닐보레이트 등을 들 수 있다.
- [0209] 아릴기를 포함하는 4급 포스포늄염은, 할질소 유기 염기성 화합물과 조합하는 것이 바람직하고, 예를 들면 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트의 조합이 바람직하다.
- [0210] 염기성 촉매의 사용량은, 다이올 모노머 1몰에 대해, 바람직하게는 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 바람직하게는 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 몰, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ 몰의 범위에서 선택할 수 있다.
- [0211] 반응 후기에 촉매 실활제를 첨가할 수도 있다. 사용하는 촉매 실활제로서는, 공지된 촉매 실활제가 유효하게 사용되지만, 이 중에서도 설펡산의 암모늄염, 포스포늄염이 바람직하다. 또 도데실벤젠설펡산 테트라뷰틸포스포늄염 등의 도데실벤젠설펡산의 염류, p-톨루엔설펡산 테트라뷰틸암모늄염 등의 p-톨루엔설펡산의 염류가 바람직하다.
- [0212] 설펡산의 에스터로서, 벤젠설펡산 메틸, 벤젠설펡산 에틸, 벤젠설펡산 뷰틸, 벤젠설펡산 옥틸, 벤젠설펡산 페닐, p-톨루엔설펡산 메틸, p-톨루엔설펡산 에틸, p-톨루엔설펡산 뷰틸, p-톨루엔설펡산 옥틸, p-톨루엔설펡산

페닐 등도 바람직하게 이용된다. 그 중에서도, 도데실벤젠설포산 테트라뷰틸포스포늄염 또는 p-톨루엔설포산 뷰틸이 가장 바람직하게 사용된다.

- [0213] 촉매 실활제의 사용량은 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토류 금속 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 중합 촉매를 이용한 경우, 그 촉매 1몰당 바람직하게는 0.5~50몰의 비율로, 보다 바람직하게는 0.5~10몰의 비율로, 더 바람직하게는 0.8~5몰의 비율로 사용할 수 있다.
- [0214] 촉매 실활제를 첨가하고, 중합 반응을 종료시킨 후에 산화 방지제를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0215] 용융 중합법에 있어서의 반응은, 연속식, 및 배치식 중 어느 것으로 행해도 된다. 용융 중합에 이용되는 반응 장치는, 앵커형 교반 날개, 맥스 블렌드 교반 날개, 혹은 헬릭컬 리본형 교반 날개 등을 장비한 종형 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.
- [0216] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조할 때에는, 전술한 대로, 다이올 모노머(a1), 폴리오가노실록세인(a2), 탄산 에스터 화합물로 이루어지고, 상기 다이올 모노머(a1), 상기 폴리오가노실록세인(a2), 상기 탄산 에스터 화합물 및 염기성 촉매를, 100~250℃에서 0.5~5시간 접촉시켜 얻어지는 혼합물의, 23℃ 및 광로 길이 10mm의 조건하, ISO 14782:1999에 준거해서 측정되는 헤이즈치가 30 이하인 것을 필요로 한다.
- [0217] 본 발명의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 굴절률은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 파장 589.3nm의 광에 대해서 1.430 이상 1.590 이하인 것이 바람직하고, 1.450 이상 1.570 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.470 이상 1.550 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0218] 폴리카보네이트 수지의 파장 486.1nm의 광에 대한 굴절률(nF)과 파장 656.3nm의 광에 대한 굴절률(nC)의 차(nF-nC)는, 바람직하게는 0.015 이하, 보다 바람직하게는 0.013 이하, 더 바람직하게는 0.011 이하이다.
- [0219] <폴리카보네이트계 수지 조성물>
- [0220] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 전술한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A))를 포함한다.
- [0221] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에는, 상기 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)가 갖는 특성을 해치지 않는 범위에서, 수지의 첨가제를 이용할 수 있다.
- [0222] (첨가제)
- [0223] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물에는, 용도나 필요에 따라서 공지된 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면, 각종 필러, 산화 방지제, 열안정제, 가스제, 광안정제, 중합 금속 불활성화제, 난연제, 활제, 대전 방지제, 계면활성제, 향균제, 자외선 흡수제, 이형제 등을 들 수 있다.
- [0224] 산화 방지제는, 열가소성 수지 조성물의 제조 시나 성형 시의 수지의 분해를 억제할 수 있다.
- [0225] [필러]
- [0226] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 배합할 수 있는 필러로서는, 무기 필러, 예를 들면 구상 필러, 판상 필러, 섬유상 필러 등을 들 수 있다.
- [0227] 구상 필러로서는, 예를 들면, 탄산 칼슘, 카올린(규산 알루미늄), 실리카, 필라이트, 시라스 별분, 세리사이트, 규조토, 아황산 칼슘, 소성 알루미늄, 규산 칼슘, 결정 제올라이트, 비정질 제올라이트 등을 들 수 있다.
- [0228] 판상 필러로서는, 예를 들면, 탭크, 마이카, 윌라스토나이트 등을 들 수 있다.
- [0229] 섬유상 필러로서는, 예를 들면, 유리 섬유, 카본 섬유, 윌라스토나이트와 같은 침(針)상의 것, 마그네슘 옥시철 페이트, 타이타늄산 칼륨 섬유, 섬유상 탄산 칼슘과 같은 섬유상의 것 등을 들 수 있다. 상기 무기 필러가, 유리 섬유 또는 탄소 섬유인 것이 바람직하다.
- [0230] 유리 섬유로서는, 함알칼리 유리, 저알칼리 유리, 및 무알칼리 유리 등을 원료로 한 어느 것도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0231] 이들 유리 섬유의 형태는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 로빙, 밀드 파이버, 및 촛드 스트랜드 등 어느 형태의 것도 사용할 수 있다.

- [0232] 유리 섬유의 시판품으로서, CSH-3PA(닛토 방직사제), T511(닛폰 덴키 가라스사제), MA409C(아사히 파이버 글라스사제) 등을 들 수 있다.
- [0233] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 수지 조성물을 강화하는 관점에서, 유리 필러를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0234] 유리 필러의 굴절률은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 파장 589.3nm에 있어서의 굴절률이, 1.485~1.520인 것이 바람직하다. 유리 필러의 굴절률이 당해 범위 내에 있는 경우에, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 성형체의 투명성을 향상시킬 수 있다.
- [0235] 또, 폴리카보네이트계 수지 조성물로 이루어지는 성형체의 투명성을 향상시키는 관점에서, 유리 필러의 파장 589.3nm에 있어서의 굴절률은, 보다 바람직하게는 1.490 이상, 더 바람직하게는 1.500 이상이고, 보다 바람직하게는 1.515 이하, 더 바람직하게는 1.514 이하이다.
- [0236] [조성비]
- [0237] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A) 100질량부에 대해서, 무기 필러를, 바람직하게는 1~150질량부, 보다 바람직하게는 11~100질량부, 더 바람직하게는 15~60질량부, 더 바람직하게는 15~40질량부 포함할 수 있다. 상기 범위로 함으로써, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체(A)의 특성을 해치지 않고, 무기 필러에 기인하는 여러 가지 기계 물성 효과, 예를 들면, 탄성률 등의 강도 향상을 도모할 수 있다.
- [0238] 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제조 방법은, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체와, 임의의 첨가제를 혼합하는 공정을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체와 임의의 첨가물을 혼합기 등을 이용하여 혼합하고, 용융 혼련을 행함으로써 제조할 수 있다. 용융 혼련은, 통상 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 밴버리 믹서, 드럼 텀블러, 단축 스크루 압출기, 2축 스크루 압출기, 코니더, 다축 스크루 압출기 등을 이용하는 방법에 의해 행할 수 있다. 용융 혼련 시의 가열 온도는, 통상 150℃~300℃, 바람직하게는 220~300℃ 정도의 범위에서 적절히 선정된다.
- [0239] [성형품]
- [0240] 본 발명의 성형품은, 본 발명의 폴리카보네이트계 수지 조성물을 포함하는 것이다. 당해 성형품은, 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 성형품을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0241] 성형품의 두께는 용도에 따라서 임의로 설정할 수 있고, 특히 성형품의 투명성이 요구되는 경우에는, 0.2~4.0mm가 바람직하고, 0.3~3.0mm가 보다 바람직하며, 0.3~2.0mm가 더 바람직하다. 성형품의 두께가 0.2mm 이상이면, 휨이 생기는 경우가 없어, 양호한 기계 강도가 얻어진다. 또한 성형품의 두께가 4.0mm 이하이면, 높은 투명성이 얻어진다.
- [0242] 성형품에는, 필요에 따라서 하드 코트막, 방담막, 대전 방지막, 반사 방지막의 피막을 형성해도 되고, 2종류 이상의 복합 피막으로 해도 된다.
- [0243] 그 중에서도, 내후성이 양호하고, 경시(經時)적인 성형품 표면의 마모를 막을 수 있기 때문에, 하드 코트막의 피막이 형성되어 있는 것이 특히 바람직하다. 하드 코트막의 재질은 특별히 한정되지 않고, 아크릴레이트계 하드 코트제, 실리콘계 하드 코트제, 무기계 하드 코트제 등의 공지된 재료를 이용할 수 있다.
- [0244] 유리 필러를 포함하는 성형품의 경우에는, 성형품의 최표면에, 유리 필러의 적어도 일부분이 존재함으로써, 성형품의 표면 거칠기가 커져, 성형품 표면에서의 난반사가 많아지고, 결과로서 성형품의 투명성을 악화시키는 경우가 있다. 이 때문에, 성형품의 표면 거칠기를 작게 하는 방법으로서, 성형품의 최표면에 수지의 존재 비율이 높은 층(스킨층)을 형성시키는 것에 의해, 성형품의 표면 거칠기를 작게 하는 방법 등이 있다. 이 스킨층을 형성시키는 방법으로서, 사출 성형의 경우에는 금형의 온도를 일반적인 조건보다도 높은 온도로 함으로써, 금형에 접하는 수지가 유동하기 쉽게 하여, 성형품의 최표면의 표면 거칠기를 작게 할 수 있다. 또한, 압축 성형의 경우에는, 성형 시의 압력을 일반적인 조건보다도 높은 압력으로 하는 것에 의해, 성형품의 최표면의 표면 거칠기를 작게 할 수 있다. 이들 방법을 이용하여, 성형품의 표면 거칠기를 작게 하는 것에 의해, 성형품 표면에서의

난반사가 적어져, 헤이즈가 작아지고, 결과로서 성형품의 투명성을 개선할 수 있다.

- [0245] 이와 같이 해서 얻어진 성형품은, 평판으로 성형했을 때, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 5질량% 미만이고 또한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의 폴리오가노실록세인 블록(A-2)의 평균 쇄길이 a가 70 미만인 경우, 가시광에 대한 전광선 투과율은 60% 이상인 것이 바람직하다. 전광선 투과율은, 보다 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 80% 이상, 더 바람직하게는 85% 이상, 더 바람직하게는 90% 이상이다. 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 5질량% 이상인 경우에는, 가시광에 대한 전광선 투과율은 25% 이상인 것이 바람직하다. 상기 평판 성형 시의 헤이즈는, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의, 식(1)로 표시되는 폴리오가노실록세인 블록의 함유량이 5질량% 미만이고 또한 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 있어서의 폴리오가노실록세인 블록(A-2)의 평균 쇄길이 a가 70 미만인 경우, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 더 바람직하게는 15 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 특히 바람직하게는 2 이하이다.
- [0246] 상기 광학 물성을 구비한 성형품은 투명성이 우수한 것이므로, 높은 투명성이 요구되는 용도에 있어서 사용할 수 있다. 한편, 가시광에 대한 전광선 투과율은 ISO 13468-1:1996에 준해서 측정하고, 헤이즈는 ISO 14782:1999에 준해서 측정할 수 있다.
- [0247] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지를 포함하는 성형품은, 투명성 및 강성, 나아가서는 내흡집성 및 내후성이 필요시되는 부재, 예를 들면, 1) 선루프, 도어 바이저, 리어 윈도, 사이드 윈도 등의 자동차용 부품, 2) 건축용 유리, 방음벽, 카포트, 선룸 및 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 및 하우징의 각 부품 등의 전기 기기용 부품, 5) 휴대 전화, PDA, 카메라, 슬라이드 프로젝터, 시계, 계산기, 계측기, 표시 기기 등의 정밀 기계 등의 케이스 및 커버류 등의 정밀 기기용 부품, 6) 비닐 하우스, 온실 등의 농업용 부품, 7) 조명 커버나 블라인드, 인테리어 기구류 등의 가구용 부품 등에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0248] **실시예**
- [0249] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0250] 각 예에 있어서의 특성치는, 이하에 나타내는 요령에 따라 구했다.
- [0251] <폴리다이메틸실록세인 함유율의 정량 방법>
- [0252] 예) 실시예 3에서 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체에 포함되는 폴리다이메틸실록세인의 정량 방법
- [0253] NMR 장치: (주)JEOL RESONANCE제 ECA-500
- [0254] 프로브: TH5 5φ NMR 시료관 대응
- [0255] 관측 범위: -5~15ppm
- [0256] 관측 중심: 5ppm
- [0257] 펄스 반복 시간: 9초
- [0258] 펄스 폭: 45°
- [0259] 적산 횟수: 256회
- [0260] NMR 시료관: 5φ
- [0261] 샘플량: 30~40mg
- [0262] 용매: 중클로로폼
- [0263] 측정 온도: 실온
- [0264] A: δ 7.3~7.5 부근에 관측되는 페닐부의 메타위의 적분치
- [0265] B: δ -0.02~0.3 부근에 관측되는 다이메틸실록세인부의 메틸기의 적분치

- [0266] C: δ 4.8~5.3 부근에 관측되는 ISB(아이소소바이드)부의 메틴기의 적분치
- [0267] D: δ 3.3~3.8 부근에 관측되는 PEG부의 메틸렌기의 적분치
- [0268] E: δ 0.8~2.0 부근에 관측되는 CHDM부의 메틴기, 및 메틸렌기의 적분치
- [0269] F: δ 0.4~0.6 부근에 관측되는 다이메틸실록세인 말단부의 메틸렌기의 적분치
- [0270] $a=A/2$
- [0271] $b=B/6$
- [0272] $c=C/3$
- [0273] $d=D/4$
- [0274] $e=(E-F)/10$
- [0275] $T=a+b+c+d+e$
- [0276] $f=a/T \times 100$
- [0277] $g=b/T \times 100$
- [0278] $h=c/T \times 100$
- [0279] $i=d/T \times 100$
- [0280] $j=e/T \times 100$
- [0281] $TW=f \times 93+g \times 74.1+h \times 172+i \times 44+j \times 170$
- [0282] $PDMS(wt\%)=g \times 74.1/TW \times 100$
- [0283] <폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 점도 평균 분자량>
- [0284] 우벨로데형 점도계를 이용하여, 20℃에서의 염화 메틸렌 용액(농도: g/L)의 점도를 측정하여, 이로부터 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하고, 다음 식(Schneil식)으로 점도 평균 분자량(Mv)을 산출했다.
- [0285] $[\eta]=1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$
- [0286] [평가 시험]
- [0287] <수지 성형품의 전광선 투과율: Tt(%), 헤이즈치>
- [0288] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 평가용 펠렛을, 사출 성형기(주식회사 니이가타 머신 테크노사제, 「MD50XB」, 스크루 직경 30mmφ)를 이용하여, 실린더 온도 240℃, 금형 온도 80℃에서, 투명성 평가용 3단 플레이트(90mm×50mm, 3mm 두께 부분 45mm×50mm, 2mm 두께 부분 22.5mm×50mm, 1mm 두께 부분 22.5mm×50mm)를 작성했다. 전광선 투과율은, 상기 3단 플레이트의 두께 1mm 부분에 대하여, ISO 13468-1:1996에 준거해서 측정했다. 헤이즈치는 동일 샘플의 두께 1mm 부분에 대하여, ISO 14782:1999에 준거해서 측정했다. 양 값 모두, 측정 장치로서는 닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사제의 NDH5000을 이용했다.
- [0289] 헤이즈치는 작을수록 샘플의 투명성이 높은 것을 나타낸다.
- [0290] $헤이즈=Td/Tt \times 100$
- [0291] (식 중, Td: 확산 투과율, Tt: 전광선 투과율)
- [0292] <원료 혼합물의 전광선 투과율(%), 헤이즈치>
- [0293] 이하의 측정 장치, 유리 셀, 측정 방법에 의해 원료 혼합물의 전광선 투과율, 헤이즈치를 구했다.
- [0294] 측정 장치: 닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사제 NDH5000
- [0295] 유리 셀: 광로 길이: 10mm
- [0296] 치수: 밖치수 14mm(안길이)×40mm(폭)×55mm(높이)

[0297] 각 면의 유리 두께: 2mm

[0298] 원료 혼합물의 헤이즈 측정 전에, 유리 셀에 순수를 충전시키고 제로점 보정을 행했다. 구체적으로는, 순수를 셀에 충전한 상태에서의 측정치가, 전광선 투과율이 100%가 되는 상태 및 헤이즈치가 0.00이 되는 상태로 보정했다. 다음으로 유리 셀로부터 순수를 제거하고, 여기에 후술하는 방법으로 얻어지는 액상 혼합물을 충전하고 측정을 실시하여, ISO 14782:1999에 준거해서 23℃에서의 헤이즈치를 구했다.

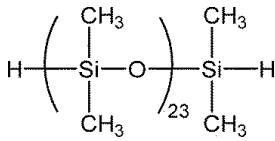
[0299] 헤이즈= $Td/Tt \times 100$

[0300] (식 중, Td: 확산 투과율, Tt: 전광선 투과율)

[0301] 제조예 1: PDMS-1의 제조

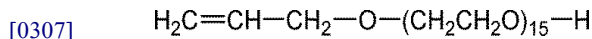
[0302] 질소 분위기하, 하기 식:

[0303] [화학식 26]



[0304] 으로 표시되는 실록세인 평균 쇠길이가 24인 폴리오가노실록세인(100g)에, 하기 식:

[0305] [화학식 27]



[0307] 으로 표시되는, 평균 옥시에틸렌 쇠길이가 15인 폴리에틸렌 글라이콜을 폴리오가노실록세인에 대해서 2배 몰량(82.3g) 가했다. 여기에, 아이소프로필 알코올 455g(폴리오가노실록세인과 폴리에틸렌 글라이콜의 합계 질량에 대해 2.5부)을 가한 후, 혼합물 온도를 80℃로 제어하고 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체의 톨루엔 용액을, 백금 원자의 질량이 실록세인에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 아이소프로필 알코올 및 백금 촉매를 제거하는 것에 의해, 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 얻었다.

[0308] 제조예 2: PDMS-2의 제조

[0309] 평균 실록세인쇄길이가 61인, α, ω-다이하이드로젠오가노폴리실록세인을 이용한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.

[0310] 제조예 3: PDMS-3의 제조

[0311] 평균 실록세인쇄길이가 88인, α, ω-다이하이드로젠오가노폴리실록세인을 이용한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.

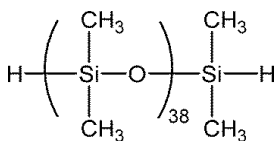
[0312] 제조예 4: PDMS-4의 제조

[0313] 이용하는 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌 쇠길이를 12로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.

[0314] 제조예 5: PDMS-5의 제조

[0315] 질소 분위기하, 하기 식:

[0316] [화학식 28]



[0317] 으로 표시되는, 평균 실록세인쇄길이가 39인, 폴리오가노실록세인에, 2-알릴페놀을, 폴리오가노실록세인에 대해 2배 몰량 가했다. 혼합물 온도를 100℃로 제어하면서 충분히 교반했다. 이어서, 백금의 바이닐실록세인 착체

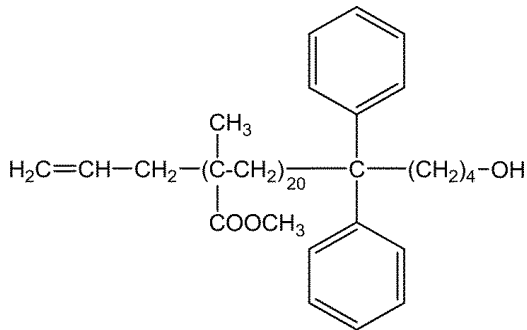
의 톨루엔 용액을 백금 원자의 질량이 실록세인에 대해서 5질량ppm이 되는 양으로 가하고, 10시간 교반했다. 얻어진 혼합물로부터 아이소프로필 알코올 및 백금 촉매를 제거하여, 알틸페놀 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-5를 얻었다.

- [0320] 제조예 6: PDMS-6의 제조
- [0321] 2-알틸페놀 대신에, 오이게놀을 이용한 것 이외에는, 제조예 5와 마찬가지로 제조했다.
- [0322] 제조예 7: PDMS-7의 제조
- [0323] 폴리에틸렌 글라이콜 대신에, 에틸렌 글라이콜 모노알릴 에터(CH₂=CHCH₂-O-CH₂CH₂-OH)를 이용한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.
- [0324] 제조예 8: PDMS-8의 제조
- [0325] 이용하는 폴리오가노실록세인의 실록세인 평균 쇄길이를 45로 한 것, 이용하는 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌 쇄길이를 8로 한 것, 용매를 톨루엔으로 한 것, 반응 온도를 110℃로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.
- [0326] 제조예 9: PDMS-9의 제조
- [0327] 이용하는 폴리에틸렌 글라이콜의 평균 옥시에틸렌 쇄길이를 38로 한 것, 용매를 톨루엔으로 한 것, 반응 온도를 110℃로 한 것 이외에는, 제조예 8과 마찬가지로 제조했다.
- [0328] 제조예 10: PDMS-10의 제조
- [0329] 이용하는 폴리오가노실록세인의 실록세인 평균 쇄길이를 5로 한 것, 용매를 톨루엔으로 한 것, 반응 온도를 110℃로 한 것 이외에는, 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.
- [0330] 제조예 11: PDMS-11의 제조
- [0331] 질소 분위기하, 플라스크에 염화 메틸렌 350mL를 투입하고, 여기에, 2,6-다이-t-부틸피리딘 21.5g 및 트라이플루오로메테인설폰산 무수물 21g을 투입하고, 이 혼합물을 15℃ 이하까지 냉각했다. 여기에, 알틸 알코올 4.3g을 적하하여 반응 개시제를 형성했다. 15분 정도 교반한 후, 탈수 테트라하이드로퓨란 1L를 투입하고 20~23℃에서 5분간 교반 후, 이온 교환수 30mL를 투입하여 반응을 정지했다. 헵테인으로 추출하고, 10% 염산으로 세정을 행하고, 수조를 분리 후, 계속해서 이온 교환수로 2회 세정하고 수조를 분리했다. 그 후, 용매를 감압 조건하에서 증류 제거하여, 하기 식:
- [0332] [화학식 29]
- [0333]
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$$
- [0334] 으로 표시되는, 편(片)말단 알틸 변성 폴리테트라메틸렌 글라이콜(테트라메틸렌 글라이콜부의 쇄길이=20)을 120g 얻었다.
- [0335] 폴리에틸렌 글라이콜 대신에, 상기 반응으로 얻어진, 편말단 알틸 변성 폴리테트라메틸렌 글라이콜을 이용한 것, 용매를 톨루엔과 아이소프로판올의 1:1(질량비) 혼합액으로 변경하고, 용매 사용량을 폴리오가노실록세인 및 편말단 알틸 변성 폴리테트라메틸렌 글라이콜의 총체적의 3배 체적량으로 한 것, 반응 온도를 80~90℃에서 제어한 것 이외에는 제조예 8과 마찬가지로 제조했다.
- [0336] 제조예 12: PDMS-12의 제조
- [0337] 질소 분위기하의 플라스크에, 양말단에 -C₃H₆OC₂H₄OH기를 갖는 폴리다이메틸실록세인(SiMe₂O 유닛의 평균 연쇄수: 40), 및 전술한 폴리오가노실록세인의 수산기에 대해 25배 물량의 트라이메틸렌 카보네이트를 투입하고, 이들 원료가 10wt% 농도가 되도록, 탈수된 다이클로로메테인을 투입했다. 얻어진 투명한 반응 용액에, 폴리다이메틸실록세인 말단 OH기에 대해 3당량의 1,8-다이아자바이사이클로운데센을 촉매로서 투입하고, 그대로 실온하에서 48시간 반응시켰다. 그 후, 벤조산을 첨가하여 반응을 정지한 반응 혼합물을, 메탄올, 2-프로판올, 헥세인 혼합액(체적비는 각각 10:1:10)으로 이루어지는 혼합 용매에 침전시키고, 얻어진 침전물을 진공 건조함으로써 PDMS-12를 얻었다(각 말단의 폴리트라이메틸렌 카보네이트의 연쇄수: 18).
- [0338] 제조예 13: PDMS-13의 제조

[0339] 질소 분위기하, 플라스크에 염화 메틸렌 450mL를 투입하고, 여기에 3-아이오도-1-프로판올 45.0g을 가하고, 혼합물을 빙욕으로 냉각했다. 여기에, tert-부틸다이메틸클로로실레인 40.1g을 첨가하고, 실온하에서 20시간 교반했다. 얻어진 혼합물을 5% 탄산수소 나트륨 수용액으로 킨칭하고, 아세트산 에틸/이온 교환수에 의해 생성물을 추출했다. 얻어진 생성물을 실리카 겔 컬럼에 의해 생성하여, 3-아이오도-1-프로판올의 TBS 보호체를 얻었다(수량 67.7g).

[0340] 질소 분위기하, 상기 3-아이오도-1-프로판올의 TBS 보호체 2.9g, 테트라하이드로퓨란 270mL를 플라스크 내에서 혼합하고, -65℃ 이하까지 냉각했다. 여기에 1.6mol/L의 tert-부틸리튬(헵테인 용액)을 12.5mL 적하하고, 그대로 15분간 교반했다. 거기에 다이페닐에틸렌 2.5mL를 적하하고, 그대로 30분간 교반했다. 그 후, 0.52mol/L 염화 리튬 THF 용액 55mL를 투입하고, 10분간 교반했다. 다음으로 메틸 메타크릴레이트 10.1mL를 투입하고 10분간 교반시켰다. 다음으로 알릴 브로마이드 3.36mL를 투입하여 반응을 킨칭하고, 그 후는 실온에서 12시간 혼합했다. 얻어진 반응 혼합물을 감압 농축 후, THF/헵테인계에서 재침전하고, 그 후 실리카 겔 컬럼 정제에 붙여 용매를 제거함으로써 편말단 알릴 변성 PMMA의 TBS 보호체를 얻었다. 이 생성물을 THF에 용해시키고, 2mol/L 염산 수용액으로 탈보호하고, 얻어진 반응 혼합물을 헵테인에 투입함으로써 목적물(탈보호체)을 분리했다. 이 탈보호체를 실리카 겔 컬럼에 붙여 정제하고, 용매를 제거함으로써 하기 식:

[0341] [화학식 30]



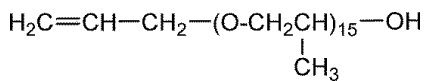
[0342] 으로 표시되는, 편말단 알릴 변성 PMMA(PMMA부의 연쇄수=20)를 얻었다.

[0343] 폴리에틸렌 글라이콜 대신에, 상기의 편말단 알릴 변성 PMMA를 이용한 것 이외에는 제조예 8과 마찬가지로 제조했다.

[0345] 제조예 14: PDMS-14의 제조

[0346] 폴리에틸렌 글라이콜 대신에, 하기 식:

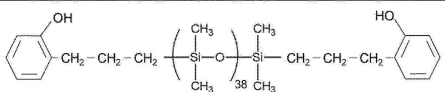
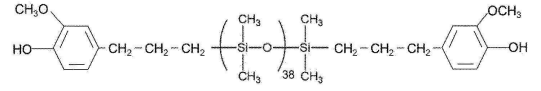
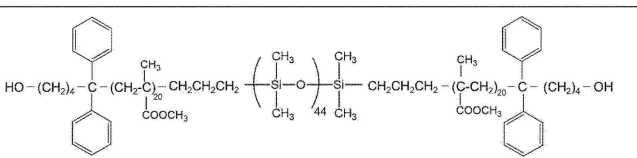
[0347] [화학식 31]



[0348] 으로 표시되는, 평균 옥시프로필렌 쇠길이가 15인 폴리프로필렌 글라이콜을 이용한 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 제조했다.

[0350] 제조예 1~14에서 얻어진 PDMS-1~PDMS-14를 표 1에 나타낸다.

표 1

번호	화학구조
제조예 1	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{23}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
제조예 2	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{60}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
제조예 3	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{87}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
제조예 4	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{23}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-\text{H}$
제조예 5	
제조예 6	
제조예 7	$\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{23}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
제조예 8	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{H}$
제조예 9	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{38}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{38}-\text{H}$
제조예 10	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_4-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{H}$
제조예 11	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{44}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-\text{H}$
제조예 12	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O}))_{18}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{39}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$
제조예 13	
제조예 14	$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left(\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}\right)_{23}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_{15}-\text{H}$

[0351]

[0352] [기타]

[0353] BisP-A: 비스페놀 A[이데미쓰 고산(주)제]

[0354] 1,4-CHDM: 1,4-사이클로헥세인다이메탄올[도료 가세이 공업(주)제]

[0355] TCDDM: 트라이사이클로데케인다이메탄올[OXEA GmbH제]

[0356] 1,3-PG: 1,3-프로페인다이올[도료 가세이 공업(주)제]

[0357] PEG400: 폴리에틸렌 글라이콜 400[평균 분자량 380~420g/mol, 도료 가세이 공업(주)제]

[0358] DPC: 탄산 다이페닐[미쓰이 화학 파인(주)제]

[0359] 0.01N의 수산화 나트륨 수용액[후지필름 와코 준야쿠(주)제]

[0360] 실시예 1

- [0361] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0362] 교반 장치로서 더블 헬리컬 날개를 구비한 10L의 스테인리스제 반응기에, BisP-A(2,489.9g) 및 DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: BisP-A/DPC=100/107), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 28.2g 투입했다. 150℃에서 이들 원료 모노머를 완전히 용융시킨 후, 70rpm으로 교반을 개시하고, 반응기 내부를 질소로 치환했다. 다음으로, 촉매로서 0.01N의 수산화 나트륨 1.64mL(전체 다이올 모노머 mol수에 대해 1.5×10^{-6} 배량)를 투입하고, 대기압과 동일한 101kPa의 질소압을 유지한 채로, 혼합물의 온도를 200℃로까지 승온시키고, 60분간 당해 온도를 유지했다. 계속해서, 반응기 저부의 밸브로부터 내용물을 배출하여, 액상이고 투명한 원료 혼합물이 얻어졌다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물의 전광선 투과율은 98.4, 헤이즈치는 0.5로, 높은 투명성을 나타냈다.
- [0363] <폴리카보네이트-폴리오가노실록세인(PC-POS) 공중합체의 제조>
- [0364] 이하의 원료와 조건으로, 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 제조했다. 원료는, 상기 투명성 평가를 한 원료와 동일한 것을 이용하지만, 중합 조건은 이하와 같다.
- [0365] 교반 장치, 유출(溜出) 폐놀을 포착하는 트랩, 감압 장치를 구비한 10L의 스테인리스제 반응기에, 다이올 모노머로서, BisP-A(2,489.9g) 및 DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: BisP-A/DPC=100/107), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 28.2g 투입하고 150℃에서 이들 원료 모노머를 완전히 용융시키고 반응기 내부를 질소로 치환했다. 촉매로서 0.01N의 수산화 나트륨 1.64mL(전체 다이올 모노머 mol수에 대해 1.5×10^{-6} 배량)를 투입하여 중합을 개시하고, 60분 정도에 걸쳐 반응기 온도 180℃, 감압도 200mmHg(26.6kPa)까지 승온·감압하고 폐놀 유출량이 0.2L가 될 때까지 반응 조건을 유지했다. 그 후 60분 정도에 걸쳐 반응기의 내온 200℃, 감압도 10mmHg(1.3kPa)까지 승온·감압하고 1.0L의 폐놀이 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다.
- [0366] 다음으로, 120분 정도에 걸쳐 반응기의 내온을 240℃까지 승온하고 폐놀이 1.5L 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다. 계속해서 120분 정도에 걸쳐 반응기의 내온을 280℃, 감압도를 1mmHg(0.1kPa) 이하까지 조정하여, 폐놀을 2L 이상 유출시키고, 소정의 교반 토크가 될 때까지 반응을 계속시켰다. 그 후, 질소로 복압하고, 실활제로서 p-톨루엔설폰산 뷰틸 0.037g(NaOH의 mol수에 대해 10배량)을 투입했다. Irganox 1010 및 Irgafos 168을 각각, 얻어지는 폴리머 중의 함량이 1,500ppm이 되도록 투입하고, 충분히 교반했다. 그 후, 질소 압력에 의해 반응기 저부로부터 수지 스트랜드를 배출하고 그들을 펠리타이저로 커팅함으로써 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0367] 실시예 2
- [0368] 다이올 모노머로서 BisP-A(1293.3g) 및 1,4-CHDM(817.0g) 및 DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: BisP-A/1,4-CHDM/DPC=50/50/103), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 24.4g 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.5%, 헤이즈치는 0.5였다.
- [0369] 다이올 모노머로서 BisP-A(1293.3g) 및 1,4-CHDM(817.0g) 및 DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: BisP-A/1,4-CHDM/DPC=50/50/103), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 24.4g 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0370] 실시예 3
- [0371] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0372] 아이소소바이드(ISB)(1193.8g), 1,4-CHDM(504.9g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/DPC=70:30:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 원료의 가열 처리를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 99.5%, 헤이즈치는 0.4였다.
- [0373] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0374] 교반 장치, 유출 폐놀을 포착하는 트랩, 감압 장치를 구비한 10L의 스테인리스제 반응기에, 다이올 모노머로서,

ISB(1193.8g), 1,4-CHDM(504.9g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/DPC=70:30:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 20.2g 투입하고 100℃에서 이들 원료 모노머를 완전히 용융시키고 반응기 내부를 질소로 치환했다. 촉매로서 0.01N의 수산화 나트륨 1.64mL(전체 다이올 모노머 mol수에 대해 1.5×10^{-6} 배량)를 투입하여 중합을 개시하고, 50~100분 정도에 걸쳐 반응기 온도 180℃, 감압도 200mmHg(26.6kPa)까지 승온·감압하고, 페놀 유출량이 0.2L가 될 때까지 당해 조건을 유지했다. 그 후 150분 정도에 걸쳐 반응기의 내온 200℃, 감압도 10mmHg(1.3kPa)까지 승온·감압하고, 1.8L의 페놀이 유출될 때까지 당해 조건을 유지했다.

[0375] 다음으로 60분 정도에 걸쳐 반응기의 내온을 220℃, 감압도를 1mmHg(0.1kPa) 이하까지 조정하여, 페놀을 2L 이상 유출시키고, 소정의 교반 토크가 될 때까지 반응을 계속시켰다. 그 후, 질소로 복압하고, 실험체로서 p-톨루엔설포산 뷰틸 0.037g(NaOH의 mol수에 대해 10배량)을 투입했다. Irganox 1010 및 Irgafos 168을 각각, 얻어지는 폴리머 중의 함량이 1,500ppm이 되도록 투입하고, 충분히 교반했다. 그 후, 질소 압력에 의해 반응기 저부로부터 수지 스트랜드를 발출하고 그들을 펠티라이저로 커팅하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0376] 실시예 4

[0377] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-2를 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.4%, 헤이즈치는 0.8이었다.

[0378] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-2를 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0379] 실시예 5

[0380] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-3을 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.1%, 헤이즈치는 1.3이었다.

[0381] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-3을 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0382] 실시예 6

[0383] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-4를 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 97.9%, 헤이즈치는 0.7이었다.

[0384] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-4를 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0385] 실시예 7

[0386] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1을 105.4g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 97.5%, 헤이즈치는 0.9였다.

[0387] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1을 105.4g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0388] 실시예 8

[0389] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1을 222.5g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율

은 97.1%, 헤이즈치는 1.1이었다.

- [0390] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-1을 222.5g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0391] 실시예 9
- [0392] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), TCDDM(687.2g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/TCDDM/DPC=70:30:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 22.1g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.5%, 헤이즈치는 0.4였다.
- [0393] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), TCDDM(687.2g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/TCDDM/DPC=70:30:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 22.1g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0394] 실시예 10
- [0395] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), 1,4-CHDM(420.7g), 1,3-PG(44.4g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/1,3-PG/DPC=70:25:5:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 19.8g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.3%, 헤이즈치는 0.4였다.
- [0396] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), 1,4-CHDM(420.7g), 1,3-PG(44.4g), DPC(2,500g)(각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/1,3-PG/DPC=70:25:5:100), 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 19.8g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0397] 실시예 11
- [0398] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), 1,4-CHDM(504.9g), PEG400(93.4g), DPC(2,500g)[각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/PEG400/DPC=70:28:2:100(PEG400의 mol수는, 사용한 질량을 평균 분자량인 400으로 나눈 값을 이용했다)], 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 21.3g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.3%, 헤이즈치는 0.4였다.
- [0399] 다이올 모노머로서, ISB(1193.8g), 1,4-CHDM(504.9g), PEG400(93.4g), DPC(2,500g)[각 원료의 mol 비율: ISB/1,4-CHDM/PEG400/DPC=70:28:2:100(PEG400의 mol수는, 사용한 질량을 평균 분자량인 400으로 나눈 값을 이용했다)], 폴리에터 변성 폴리오가노실록세인 PDMS-1을 21.3g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0400] 실시예 12
- [0401] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0402] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-8을 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 90.8%, 헤이즈치는 2.5였다.
- [0403] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0404] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-8을 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20100, 폴리다이메틸실록세인 함유율 5.00질량%, 전광선 투과율 33.7%, 헤이즈치 97.0, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 81.0kJ/m²였다.

- [0405] 실시예 13
- [0406] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0407] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-8을 312.8g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 89.1%, 헤이즈치는 2.6이었다.
- [0408] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0409] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-8을 312.8g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20100, 폴리다이메틸실록세인 함유율 8.30질량%, 전광선 투과율 28.3%, 헤이즈치 98.1, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 85.0kJ/m²였다.
- [0410] 실시예 14
- [0411] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0412] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-9를 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 90.1%, 헤이즈치는 2.0이었다.
- [0413] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0414] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-9를 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20000, 폴리다이메틸실록세인 함유율 3.10질량%, 전광선 투과율 62.0%, 헤이즈치 89.4, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 75.0kJ/m²였다.
- [0415] 실시예 15
- [0416] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0417] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-10을 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 91.0%, 헤이즈치는 1.3이었다.
- [0418] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0419] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-10을 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20150, 폴리다이메틸실록세인 함유율 0.90질량%, 전광선 투과율 86.1%, 헤이즈치 6.8, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 76.0kJ/m²였다.
- [0420] 실시예 16
- [0421] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0422] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-11을 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 89.9%, 헤이즈치는 7.3이었다.
- [0423] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0424] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-11을 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20200, 폴리다이메틸실록세인 함유율 0.53질량%, 전광선 투과율 65.1%, 헤이즈치 83.5였다.
- [0425] 실시예 17

- [0426] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0427] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-11을 57.1g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 78.6%, 헤이즈치는 12.0이었다.
- [0428] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0429] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-11을 57.1g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20100, 폴리다이메틸실록세인 함유율 1.10질량%, 전광선 투과율 48.1%, 헤이즈치 87.5였다.
- [0430] 실시예 18
- [0431] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0432] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-12를 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 97.9%, 헤이즈치는 0.9였다.
- [0433] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0434] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-12를 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 19900, 폴리다이메틸실록세인 함유율 0.45질량%, 전광선 투과율 81.0%, 헤이즈치 11.3이었다.
- [0435] 실시예 19
- [0436] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0437] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-12를 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 91.3%, 헤이즈치는 2.1이었다.
- [0438] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0439] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-12를 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20100, 폴리다이메틸실록세인 함유율 2.70질량%, 전광선 투과율 61.0%, 헤이즈치 82.1이었다.
- [0440] 실시예 20
- [0441] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0442] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-13을 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 91.5%, 헤이즈치는 8.5였다.
- [0443] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0444] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-13을 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20050, 폴리다이메틸실록세인 함유율 0.42질량%, 전광선 투과율 63.5%, 헤이즈치 81.2였다.
- [0445] 실시예 21
- [0446] <가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가>
- [0447] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-14를 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료

혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 높은 투명성을 갖고 있어, 전광선 투과율은 98.1%, 헤이즈치는 1.0이었다.

- [0448] <PC-POS 공중합체의 제조>
- [0449] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-14를 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 투명성이 높은 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 15000, 폴리다이메틸실록세인 함유율 0.68질량%, 전광선 투과율 69.7%, 헤이즈치 84.0이었다.
- [0450] 비교예 1
- [0451] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 28.2g 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 77.6%, 헤이즈치는 95.4였다.
- [0452] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 28.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0453] 비교예 2
- [0454] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 24.4g 사용한 것 이외에는 실시예 2와 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 78.5%, 헤이즈치는 93.2였다.
- [0455] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 24.4g 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0456] 비교예 3
- [0457] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 79.1%, 헤이즈치는 92.1이었다.
- [0458] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0459] 비교예 4
- [0460] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 105.4g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 63.2%, 헤이즈치는 95.5였다.
- [0461] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 105.4g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합함으로써 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0462] 비교예 5
- [0463] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-6을 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 79.5%, 헤이즈치는 93.1이었다.
- [0464] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-6을 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0465] 비교예 6

- [0466] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-7을 20.2g 사용한 것 이외에는 실시예 3과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 81.1%, 헤이즈치는 88.9였다.
- [0467] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-7을 20.2g 사용한 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0468] 비교예 7
- [0469] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 22.1g 사용한 것 이외에는 실시예 9와 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 80.1%, 헤이즈치는 90.1이었다.
- [0470] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 22.1g 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0471] 비교예 8
- [0472] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 19.8g 사용한 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 78.5%, 헤이즈치는 89.9였다.
- [0473] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 19.8g 사용한 것 이외에는, 실시예 10과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0474] 비교예 9
- [0475] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 21.3g 사용한 것 이외에는 실시예 11과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 79.9%, 헤이즈치는 88.5였다.
- [0476] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 21.3g 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0477] 비교예 10
- [0478] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 179.7g 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 65.1%, 헤이즈치는 97.5였다.
- [0479] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-5를 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20000, 폴리다이메틸실록세인 함유율 5.30질량%, 전광선 투과율 19.3%, 헤이즈치 99.6, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 61.0kJ/m²였다.
- [0480] 비교예 11
- [0481] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-7을 179.7g 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로, 가열 처리 후의 원료 혼합물의 투명성 평가를 행했다. 가열 처리 후의 액상 원료 혼합물은 백탁되어 있어, 전광선 투과율은 66.5%, 헤이즈치는 96.2였다.
- [0482] 폴리오가노실록세인으로서 PDMS-7을 179.7g 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 중합하는 것에 의해, 강하게 백탁된 펠릿상의 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체를 얻었다. 얻어진 폴리카보네이트-폴리오가노실록세인 공중합체는, 점도 평균 분자량 20100, 폴리다이메틸실록세인 함유율 5.50질량%, 전광선 투과율 17.5%, 헤이즈치 99.5, 샤르피 충격 강도(노치 있음) 61.0kJ/m²였다.

표 3

투입 조건	단위	비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
다이올 모노머 (A)	BisP-A	100	50								
	ISB										
	1,4-CHDM		50	70	70	70	70	70	70	70	
	TCDDM			30	30	30	30	30	25	28	
	1,3-PG								30		
	PEG400								5		
	DPC	107	103	100	100	100	100	100	100	100	
	PDMS-1										
	PDMS-2										
	PDMS-3										
폴리우레탄계 세인(B)	PDMS-4	wt%*									
	PDMS-5	1	1	1	5			1	1	1	
	PDMS-6					1					
	PDMS-7						1				
기열 처리 후 원도 혼합물	전광선 투과율	%	77.6	78.5	79.1	63.2	79.5	81.1	80.1	78.5	79.9
	헤이즈치	—	95.4	93.2	92.1	95.5	93.1	88.9	90.1	89.9	88.5
	식(1) 폴리우레탄계 세인	wt%	0.87	0.87	0.88	4.01	0.87	0.89	0.86	0.87	0.88
	장도 평균 분자량	Mw	15,000	15,100	15,300	15,100	15,300	14,900	14,900	15,100	15,000
평가 결과	전광선 투과율(1mm)	%	49.6	51.1	52.7	41.0	51.2	50.1	51.6	49.9	53.1
	헤이즈치	—	99.6	99.3	99.6	99.8	98.2	98.5	99.2	98.2	97.5
	샤르피 충격 강도(노치 있음)	KJ/m ²	15.4	14.2	6.1	6.8	6.2	6.0	6.3	6.3	6.4

* 폴리우레탄계 세인(B)의 wt%는, 열아지는 PC-POS 공중합체 질량(이론치)에 포함되는, 투입 폴리우레탄계 세인(B)의 양을 나타낸다. 당해 수치는, 하기 식에 의해 구한다. 공중합체 질량(이론치)=전체 다이올 모노머 질량+탄산 다이에스터 질량+폴리우레탄계 세인 질량(B)-생성 페놀 질량(탄산 다이에스터의 2배 몰량의 페놀) PC-POS 공중합체 질량(이론치)=전체 다이올 모노머 질량+탄산 다이에스터 질량+폴리우레탄계 세인 질량(B)-생성 페놀 질량(탄산 다이에스터의 2배 몰량의 페놀)