



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0053778
(43) 공개일자 2009년05월27일

(51) Int. Cl.

C08G 64/14 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/42 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7000833

(22) 출원일자 2009년01월15일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년01월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/068488

국제출원일자 2007년09월14일

(87) 국제공개번호 WO 2008/038608

국제공개일자 2008년04월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-260504 2006년09월26일 일본(JP)

(71) 출원인

테이진 카세이 가부시키키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 가스미가세키 3쵸메 2방 1고

(72) 발명자

미야케 도시유키

일본 도쿄도 지요다쿠 가스미가세키 3쵸메 2방 1고 테이진 카세이 가부시키키가이샤 나이

도이 도모키요

일본 도쿄도 지요다쿠 가스미가세키 3쵸메 2방 1고 테이진 카세이 가부시키키가이샤 나이

히가키 유지

일본 도쿄도 지요다쿠 가스미가세키 3쵸메 2방 1고 테이진 카세이 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

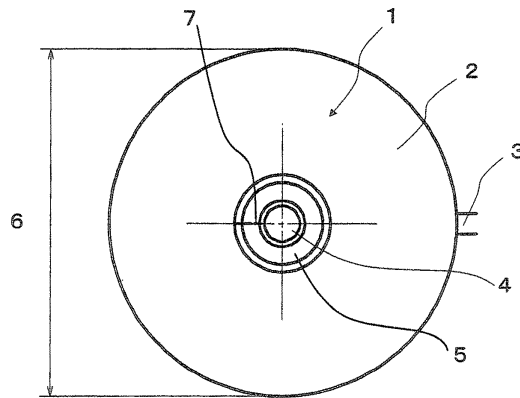
(54) 폴리카보네이트 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 표면 활성화와 내마모성의 양방이 우수한 폴리카보네이트를 제공하는 것에 있다.

본 발명은 말단에 실록산 구조를 갖는 기와 아릴기를 특정 비율로 갖는 폴리카보네이트이다.

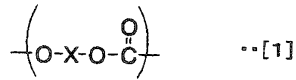
대표도 - 도1



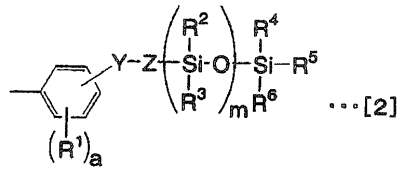
특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 [1] 로 나타내는 반복 단위를 함유하는 폴리카보네이트로서, 말단에는 하기 식 [4] 및/또는 [2] 로 나타내는 기를 갖고, 식 [4] 로 나타내는 기와 식 [2] 로 나타내는 기의 몰비 ([4] / [2]) 가 $0 < [4] / [2] < 150$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트.



식 [1] 에 있어서, X 는 지방족 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 나타낸다.



식 [2] 에 있어서, Y 는 단결합, O, CO, COO, NHCO, S, SO 및 SO₂ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

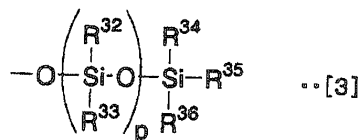
Z 는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 치환 혹은 비치환 알킬렌기를 나타낸다.

R¹ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R¹ 은 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

R², R³ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기 및 하기 식 [3] 으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R² 및 R³ 은 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

R⁴, R⁵ 및 R⁶ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

a 는 1 ~ 4 의 정수이다. m 은 1 ~ 100 의 정수이다.

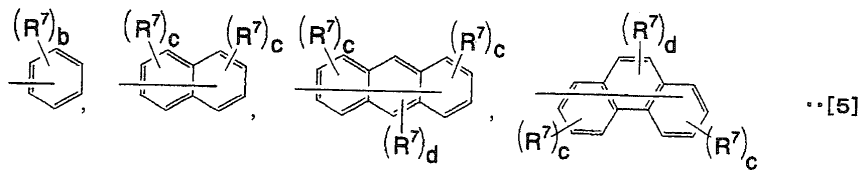


식 [3] 중, R³², R³³, R³⁴, R³⁵ 및 R³⁶ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

p 는 1 ~ 100 의 정수이다.

-Ar $\cdots [4]$

식 [4] 중, Ar 은 하기 군 [5] 중의 4 식에서 선택되는 적어도 하나의 기를 나타낸다.

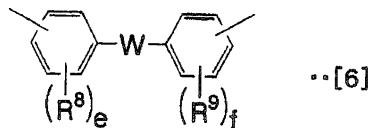


군 [5] 중, R^7 은 상기 4 식의 사이에서, 또한 각각의 식 중에서, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환 아릴기를 나타낸다. R^7 이 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다. b 는 1 ~ 5 의 정수, c 는 0 ~ 4 의 정수, d 는 0 ~ 2 의 정수이다. 축합 방향 고리를 걸치고 있는 직선은 결합수(結合手)를 나타내고, 그 결합수는, 걸치고 있는 방향 고리 중 어느 것으로부터 나와 있어도 되는 것을 나타낸다.

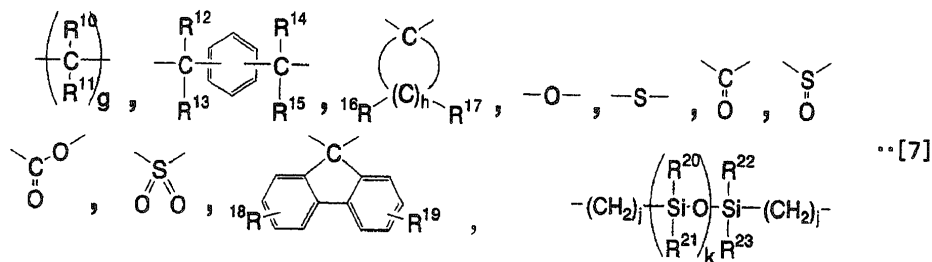
청구항 2

제 1 항에 있어서,

X 가 하기 식 [6] 으로 나타내는 폴리카보네이트.



식 [6] 에 있어서, R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^8 및 R^9 는, 각각 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다. e 및 f 는 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다. W 는 단결합 혹은 하기 군 [7] 에서 선택되는 적어도 하나의 기이다.



군 [7] 에 있어서 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

R^{18} 및 R^{19} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

R^{20} , R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의

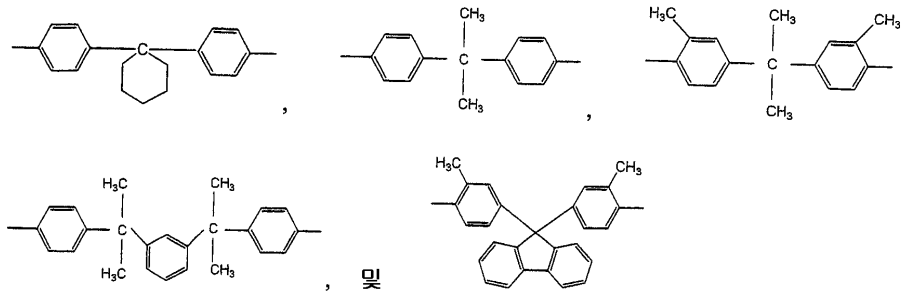
시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

g 는 1 ~ 10 의 정수, h 는 4 ~ 7 의 정수, j 는 1 ~ 3 의 정수, k 는 1 ~ 100 의 정수이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

X 가 하기 식으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 폴리카보네이트.



청구항 4

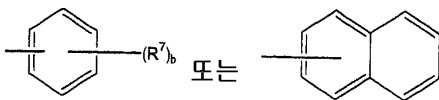
제 1 항에 있어서,

식 [2] 로 나타내는 기는, Y 가 단결합, Z 가 에틸렌기 또는 트리메틸렌기, m 이 5 ~ 10 의 정수, R^4 및 R^6 이 메틸기, R^5 가 메틸기 또는 테트라메틸렌기, a 는 수소 원자 또는 메틸기 또는 페닐기인 폴리카보네이트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

식 [4] 로 나타내는 기는,



식 중 R^7 은 페닐기, b 는 1 또는 2 이다.

인 폴리카보네이트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

0.7g 을 염화 메틸렌 100ml 에 용해시킨 용액의 20℃ 있어서의 비점도가 0.2 ~ 1.5 인 폴리카보네이트.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

식 [4] 로 나타내는 기와 식 [2] 로 나타내는 기의 몰비 ($[4] / [2]$) 가 $0.5 < [4] / [2] < 90$ 을 만족하는 폴리카보네이트.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

식 [4] 로 나타내는 기와 식 [2] 로 나타내는 기의 몰비 ($[4] / [2]$) 가 $1 < [4] / [2] < 70$ 을 만족하는 폴리카보네이트.

청구항 9

디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체 및 말단 정지제를 반응시켜 폴리카보네이트를 제조하는 방법에 있어서, 말단 정지제가 식 [2] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (A 성분) 및 식 [4] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (B 성분) 을 함유하고, B 성분과 A 성분의 몰비 ($B \text{ 성분} / A \text{ 성분}$) 가 $0 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 150$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

$0.5 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 90$ 을 만족하는 제조 방법.

청구항 11

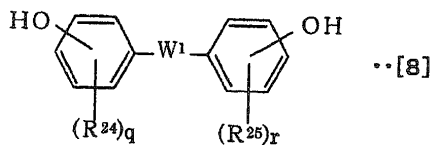
제 9 항에 있어서,

$1 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 70$ 을 만족하는 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

디히드록시 화합물이 하기 식 [8] 로 나타내는 화합물인 제조 방법.



식 [8] 에 있어서, R^{24} 및 R^{25} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^{24} 및 R^{25} 가 각각 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

q 및 r 은 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다. W^1 은 단결합 혹은 상기 식 (7) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 기이다.

청구항 13

제 1 항 내지 제 8 항에 기재된 폴리카보네이트로 이루어지는 성형품.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 폴리카보네이트 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 중합 사슬 말단에 실록산 구조 및 아릴 구조를 특정 비율로 갖는 폴리카보네이트에 관한 것이다.

배경기술

<2> 폴리카보네이트는, 방향족 혹은 지방족 디히드록시 화합물을 탄산 에스테르에 의해 연결시킨 폴리머이다. 그 중에서도 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(통칭, 비스페놀 A) 으로부터 얻어지는 폴리카보네이트 (이하 「

PC-A」라고 칭하는 경우가 있다) 는, 투명성, 내열성, 내충격성이 우수한 성질을 가져 다양한 분야에 사용되고 있다.

<3> 폴리카보네이트는, 렌즈, 광디스크 등의 광학 분야에 있어서는, 내충격성, 투명성, 저흡수성 등의 특성이 주목되어 중요한 위치를 차지하고 있다. 또 폴리카보네이트는, 무기 재료가 주류인 일렉트로닉스 분야에 있어서는, 그 재료 선택성의 광범위함, 소자 구조의 자유도의 우수함과 같은 점에서, 최근 그 수요가 비약적으로 높아지고 있다. 이러한 용도 확대에 수반하여, 현존하는 폴리카보네이트보다 높은 성능을 갖는 신규 폴리카보네이트가 요구되고 있다.

<4> 한편, 전자 사진 감광체의 분야에 있어서는, 감광층의 바인더로서 폴리카보네이트가 주로 이용되고 있다. 이용 당초에는 PC-A 가 주로 이용되고 있었다. 그러나, PC-A 는, 도막 제조시에 결정화 또는 겔화가 일어나, 솔벤트 크랙이 발생하기 쉽다는 결점이 있다. 그 때문에 현재에는, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(통칭 비스페놀 Z) 으로부터 얻어지는 폴리카보네이트(이하「PC-Z」라고 칭하는 경우가 있다)가 주로 이용되고 있다. 감광층의 바인더에 대해서도, 최근의 화질의 향상에 수반하여, 보다 고성능을 갖는 것이 요구되고 있다. 바인더 폴리머에 요구되는 특성으로서는, 주로 표면 활성(滑性)과 내마모성이 있으며, 지금까지 다양한 제안이 이루어지고 있다.

<5> 그 하나로서 실록산을 폴리카보네이트에 함유시키는 방법을 들 수 있다. 실록산은 표면 자유 에너지를 저하시키고, 물을 튕기는 성질을 갖고, 또 특히 습식 성형의 경우에는 표면으로 나오기 쉽다는 성질을 갖고 있다. 이 때문에, 소량의 첨가라도 슬라이딩성 향상에 효과가 있다. 따라서 실록산 함유 폴리카보네이트는, 종이, 클리닝 블레이드 등의 접촉 물질과의 활성이 우수하다.

<6> 실록산을 폴리카보네이트에 함유시키는 것으로는, 다음의 3 가지의 방법이 있다.

<7> 1. 실리콘 오일 등의 실록산계 수지와 폴리카보네이트를 블렌드하는 방법(특허 문헌 1, 2 참조).

<8> 2. 실록산 구조를 포함하는 디히드록시 화합물을 모노머로서 사용한 공중합 폴리카보네이트로 하는 방법(특허 문헌 3 ~ 6 참조).

<9> 3. 실록산 구조를 포함하는 모노페놀 화합물을 말단 정지제로서 사용한 말단 변성 폴리카보네이트로 하는 방법(특허 문헌 7 ~ 12 참조).

<10> 어느 방법도 실록산 부위의 첨가에 의해, 표면의 슬라이딩성 개질에는 효과가 있다. 그러나「1」의 방법으로는, 실록산의 폴리카보네이트나 전하 수송제등과의 비상용성에서 기인되는 상분리를 일으키기 때문에, 주로 전기적 특성에 문제가 발생하는 결점이 있다. 또「2」의 방법으로는 공중합 폴리카보네이트의 분자량을 높인 경우에 분자의 자유도가 저하되어, 실록산 부분이 효율적으로 표면에 나타나기 어려워 충분한 표면 특성을 얻을 수 없게 된다. 또 실록산 부분이 내측으로 들어가면 전기 특성이나 내쇄성(耐刷性)에 악영향을 미친다. 「3」의 방법으로는「2」의 방법에 비해 실록산 부분의 자유도가 높고, 표면으로 나오기 쉽기 때문에 다른 특성을 저해시키지 않고 표면 활성이 향상되지만, 내마모성면에서는 충분한 결과를 얻지 못하고 있다.

<11> 이와 같이 실록산의 도입에 의해 표면 활성은 개선되지만, 내마모성에 대해서는 여전히 충분한 결과를 얻지 못하고 있는 것이 실정이다.

<12> (특허 문헌 1) 일본 공개특허공보 소61-219049호

<13> (특허 문헌 2) 일본 공개특허공보 소62-205357호

<14> (특허 문헌 3) 일본 공개특허공보 소61-132954호

<15> (특허 문헌 4) 일본 공개특허공보 평2-240655호

<16> (특허 문헌 5) 일본 공개특허공보 평5-72753호

<17> (특허 문헌 6) 일본 공개특허공보 평6-136108호

<18> (특허 문헌 7) 일본 공개특허공보 평7-261440호

<19> (특허 문헌 8) 일본 공개특허공보 2000-171989호

<20> (특허 문헌 9) 일본 특허 제2509025호 명세서

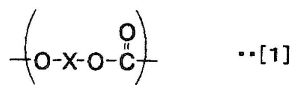
- <21> (특허 문헌 10) 일본 특허 제3339598호 명세서
 <22> (특허 문헌 11) 일본 특허 제3393616호 명세서
 <23> (특허 문헌 12) 일본 특허 제3409819호 명세서

발명의 상세한 설명

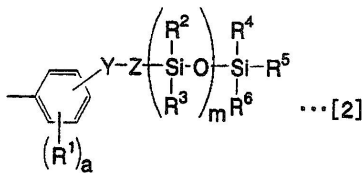
<24> 발명의 개시

<25> 본 발명의 목적은, 표면 활성 및 내마모성이 우수한 폴리카보네이트를 제공하는 것에 있다. 본 발명자는, 말단에 실록산 구조를 갖는 기 및 아릴기를 특정 비율로 함유하는 폴리카보네이트가, 표면 활성과 내마모성의 양방이 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.

<26> 즉 본 발명은, 하기 식 [1] 로 나타내는 반복 단위를 함유하는 폴리카보네이트로서, 말단에는 하기 식 [4] 및/또는 [2] 로 나타내는 기를 갖고, 식 [4] 로 나타내는 기와 식 [2] 로 나타내는 기의 몰비 ([4] / [2]) 가 $0 < [4] / [2] < 150$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트이다.



<27> 식 [1] 에 있어서, X 는 지방족 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기를 나타낸다.
 <28>



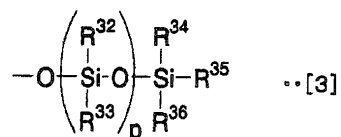
<29> 식 [2] 에 있어서, Y 는 단결합, O, CO, COO, NHCO, S, SO 및 SO₂ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.
 <30> Z 는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 치환 혹은 비치환 알킬렌기를 나타낸다.
 <31>

<32> R¹ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R¹ 은 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<33> R², R³ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기 및 하기 식 [3] 으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R² 및 R³ 은 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<34> R⁴, R⁵ 및 R⁶ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

<35> a 는 1 ~ 4 의 정수이다. m 은 1 ~ 100 의 정수이다.



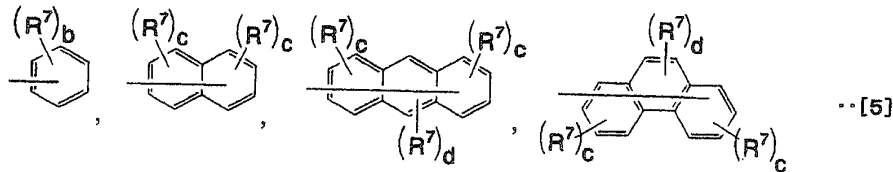
<36>

<37> 식 [3] 중, R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

<38> p 는 1 ~ 100 의 정수이다.

<39> -Ar ...[4]

<40> 식 [4] 중, Ar 은 하기 군 [5] 중의 4 식에서 선택되는 적어도 하나의 기를 나타낸다.



<41>

<42> 군 [5] 중, R^7 은 상기 4 식의 사이에서, 또한 각각의 식 중에서, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환 아릴기를 나타낸다. R^7 이 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다. b 는 1 ~ 5 의 정수, c 는 0 ~ 4 의 정수, d 는 0 ~ 2 의 정수이다. 축합 방향 고리를 겹치고 있는 직선은 결합수(結合手)를 나타내고, 그 결합수는, 겹치고 있는 방향 고리 중 어느 것으로부터 나와 있어도 되는 것을 나타낸다.

<43> 또 본 발명은, 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체 및 말단 정지제를 반응시켜 폴리카보네이트를 제조하는 방법에 있어서, 말단 정지제가, 식 [2] 로 나타내는 기를 갖는 화합물(A 성분) 및 식 [4] 로 나타내는 기를 갖는 화합물(B 성분)을 함유하고, B 성분과 A 성분의 몰비(B 성분 / A 성분)가 $0 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 150$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트의 제조 방법이다.

<44> 또한, 본 발명은, 그 폴리카보네이트로 이루어지는 성형품을 포함한다.

실시예

<170> 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 설명한다. 또한 실시예 중의 부는 중량부이고, % 는 중량% 이다. 또한, 평가는 하기 방법에 따랐다.

<171> (1) 접촉각

<172> 교와 계면 과학(주) 제조 적하식 접촉각 계를 사용하여 순수에 대한 접촉각을 측정하였다.

<173> (2) 마찰 계수

<174> 신토 과학(주)사 제조 평면성 측정기(HEIDON 14 형)를 사용하여 마찰 계수의 측정을 실시하였다. 또한 압자는 직경 10mm 의 스테인리스제 볼 압자를 사용하고, 하중을 200gf, 즉 1.96N 으로 하였다.

<175> (3) 마모 시험

<176> 도요 정기(주) 제조 테이버 마모 시험기를 사용하여 마모 평가를 실시하였다. 시험 조건은 23℃, 50% RH 의 분위기 하, 마모륜 CS-17 을 사용하여 하중 500gf (마모륜의 자중(自重)을 포함한다), 즉 4.9N 로 2,000 회전 후의 마모량을, 시험 전후의 중량을 비교함으로써 구하였다.

<177> (4) 비점도 (η_{sp})

<178> 상기 서술한 본문 중의 조건에 기초하여 폴리머를 염화 메틸렌에 용해시키고 20℃ 의 온도로 측정하였다.

<179> (5) 유리 전이 온도 (T_g)

<180> 듀폰사 제조 910 형 DSC 에 의해 측정하였다.

<181> 실시예 1

<182> 온도계, 교반기, 환류 냉각기 부착 반응기에 이온 교환수 218,200부, 25% 수산화 나트륨 수용액 34,990부를 넣고, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산(이하 "BP-Z" 로 약칭하는 경우가 있다) 32,530부 및 하이드로설파이

트 68부를 용해시켰다. 그 후, 염화 메틸렌 123,600부를 첨가하여, 교반하 22 ~ 30℃ 에서 포스겐 15,000부를 60 분 동안 취입하였다.

<183> 포스겐 취입 후, 25% 수산화 나트륨 수용액 5,000부, 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 171.4부를 염화 메틸렌 500부에 용해시킨 용액 및 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-13 으로 나타내는 화합물 209.0부를 염화 메틸렌 3,000부에 용해시킨 용액을 첨가하여 유화시켰다. 그 후, 트리에틸아민 40부를 첨가하여 28 ~ 33℃ 에서 1 시간 교반하여 반응을 종료하였다. 반응 종료 후, 생성물을 염화 메틸렌으로 희석하여 수세한 후 염산 산성으로 하여 수세하고, 수상 (水相) 의 도전율이 이온 교환수와 거의 동일해진 시점에서, 염화 메틸렌상을 농축, 탈수하여 폴리카보네이트 농도가 20% 인 용액을 얻었다.

<184> 이 용액으로부터 용매를 제거하여 얻은 폴리카보네이트는 말단 구성 단위의 비가 몰비로 $[4] / [2] = 7$ 이었다 (폴리머 수율 95%). 또 이 폴리머의 n_{sp} 는 1.013dl/g, Tg 는 178℃ 이었다. 또한, 폴리머 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 0.50% 이었다 (주입비 0.48%).

<185> 얻어진 폴리카보네이트를 20% 염화 메틸렌 용액으로 하고, 500 μ m 두께의 캐스트 필름을 제작하였다. 실온에서 2 시간, 40℃ 에서 3 시간, 60℃ 에서 3 시간, 용매를 제거한 후, 120℃ 에서 24 시간 건조시켜, 투명 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<186> 실시예 2

<187> 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-11 로 나타내는 화합물 175.4부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 $[4] / [2] = 8.5$ 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 97%). 또 이 폴리머의 n_{sp} 는 0.774dl/g, Tg 는 176℃ 이었다. 또한 폴리머 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 0.52% 이었다 (주입비 0.48%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 얻어진 필름의 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<188> 실시예 3

<189> 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-2 로 나타내는 화합물 148.5부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 $[4] / [2] = 8.5$ 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 96%). 또 이 폴리머의 n_{sp} 는 0.852dl/g, Tg 는 178℃ 이었다. 또한 폴리머 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 0.56% 이었다 (주입비 0.48%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 얻어진 필름의 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<190> 비교예 1

<191> 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 1,713.9부를 사용하고, 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 $[4] / [2] = 0$ 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 94%). 또 이 폴리머의 n_{sp} 는 0.771dl/g, Tg 는 175℃ 이었다. 또한 폴리머 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 5.4% 이었다 (주입비 4.6%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<192> 비교예 2

<193> 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 10.3부를 사용하고, 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-11 로 나타내는 화합물 194.8부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 97%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.777dl/g, Tg 는 156℃ 이었다. 또한 폴리카보네이트 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 0.03% 이었다 (주입비 0.029%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<194> 비교예 3

<195> 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀 대신에 p-tert-부틸페놀을 154.6부 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 $[4] / [2] = 0$ 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 98%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.840dl/g, Tg 는 180℃ 이었다. 폴리카보네이트 중에 함유되는 폴리실록산 함유량은 0.50% 이었다 (주입비 0.48%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

<196> 비교예 4

<197> 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀을 사용하지 않고, 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀 대신에 p-tert-부틸페놀을 172.7부 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 98%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.859dl/g, Tg 는 182℃ 이었다. 폴리카보네이트의 폴리실록산 함유량은 0% 이었다 (주입비 0%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	주사슬 구조	말단 정지제				η_{sp}	Tg °C	점촉각 °	마찰계수		테이퍼 마모량 mg
		[2]	[4]	기타	[4]/[2]				정	동	
실시예 1	BP-Z	[2]-5	[4]-13	없음	7.0	1.013	178	105	0.15	0.07	9.8
실시예 2	BP-Z	[2]-5	[4]-11	없음	8.5	0.774	176	102	0.22	0.11	9.2
실시예 3	BP-Z	[2]-5	[4]-2	없음	8.5	0.852	178	106	0.27	0.12	9.6
비교예 1	BP-Z	[2]-5	없음	없음	0	0.771	175	104	0.25	0.16	11.8
비교예 2	BP-Z	[2]-5	[4]-11	없음	157	0.777	175	97	0.37	0.27	10.4
비교예 3	BP-Z	[2]-5	없음	p-t- 부틸페놀	0	0.840	180	106	0.29	0.14	11.0
비교예 4	BP-Z	없음	없음	p-t- 부틸페놀	-	0.859	182	94	0.39	0.30	12.4

실시예 4

BP-Z 대신에, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (이하 “BP-A” 라고 약칭하는 경우가 있다) 을 27,636부 사용하고, 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-11 로 나타내는 화합물 175.4부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 [4] / [2] = 8.5 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 96%). 얻어진 폴리카보네이트의 η_{sp} 는 0.924dl/g, Tg 는 152°C 이었다. 폴리카보네이트의 폴리실록산 함유량은 0.44% 이었다 (주입비 0.54%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 점촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이퍼 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

실시예 5

BP-Z 대신에, BP-A 를 27,636부 사용하여 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-11 로 나타내는 화합물 102.7부를 사용하고, 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 774.0부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로

[4] / [2] = 1.1 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 94%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.874dl/g, Tg 는 148℃ 이었다. 폴리카보네이트의 폴리실록산 함유량은 2.18% 이었다 (주입비 2.39%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

<203>

비교예 5

<204>

BP-Z 대신에, BP-A 를 27,636부 사용하고, 식 [2] 로 나타내는 구조를 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 1,713.9부를 사용하고, 식 [4] 로 나타내는 구조를 포함하는 1 가 페놀을 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 말단 구성 단위의 비가 몰비로 [4] / [2] = 0 인 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 95%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.842dl/g, Tg 는 148℃ 이었다. 폴리카보네이트의 폴리실록산 함유량은 4.5% 이었다 (주입비 5.2%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

<205>

비교예 6

<206>

BP-Z 대신에, BP-A 를 27,636부 사용하고, 식 [2] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [2]-5 ($n = 8 \sim 10$) 로 나타내는 화합물 10.3부를 사용하고, 식 [4] 로 나타내는 구조식을 포함하는 1 가 페놀로서 [4]-11 로 나타내는 화합물 194.8부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 96%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.845dl/g, Tg 는 153℃ 이었다. 폴리카보네이트의 폴리실록산 함유량은 0.03% 이었다 (주입비 0.033%). 얻어진 폴리카보네이트로부터 실시예 1 과 동일하게 하여 캐스트 필름을 제작하여, 접촉각 및 마찰 계수의 측정, 그리고 테이버 마모 시험을 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	주사슬 구조	말단 정지제				η_{sp}	Tg °C	접촉각 °	마찰계수		테이퍼 마모량 mg
		[2]	[4]	기타	[4]/[2]				정	동	
실시예 4	BP-A	[2]-5	[4]-11	없음	8.5	0.924	152	98	1.22	0.63	23.4
실시예 5	BP-A	[2]-5	[4]-11	없음	1.1	0.874	148	99	1.18	0.57	23.8
비교예 5	BP-A	[2]-5	없음	없음	0	0.842	148	101	0.99	0.15	29.3
비교예 6	BP-A	[2]-5	[4]-11	없음	157	0.845	153	88	1.59	0.77	25.1

표 1 및 표 2 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 특징의 말단 구조를 갖는 폴리카보네이트는, 종래의 단순히 폴리실록산만을 말단에 함유하는 폴리카보네이트보다 양호한 슬라이딩 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

비교예 7

BP-Z 대신에, BP-A 를 27,636중량부 사용한 것 이외에는 비교예 4 와 동일하게 하여, 폴리카보네이트를 얻었다 (폴리머 수율 98%). 얻어진 폴리카보네이트의 n_{sp} 는 0.846dl/g, Tg 는 152°C 이었다.

실시예 6, 비교예 8 및 비교예 9

실시예 5, 비교예 6 및 비교예 7 에서 얻어진 폴리카보네이트로 다음의 요령으로 성형품을 제조하고, 그 난연성을 평가하였다.

즉, 이러한 각 폴리카보네이트 100중량부에 대해, 퍼플루오로부탄술포산 칼륨 (다이닛폰 잉크 (주) 제조 메가팩 F-114P) 0.01중량부 및 포스파이트 안정제(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조 Irgafos 168) 0.05중량부를 프리블렌드하였다. 그 후, 스크루 직경 30mm 의 벤트식 2축 압출기 ((주) 닛폰 제강소 제조 TEX-30 XSST) 의 스크루 근원에 해당하는 제 1 투입구에 공급하고, 진공 펌프에 의한 3kPa 의 진공하에 있어서, 실린더 온도 330°C ~ 360°C (스크루 근원의 배럴 ~ 다이까지 거의 균등하게 상승), 스크루 회전수 180rpm, 그리고 시간당 토출량

15kg 의 조건으로 압출하였다. 압출된 스트랜드를 수욕에서 냉각시키고, 펠렛타이저로 절단하고 펠렛화하여 수지 조성물을 얻었다.

<214> 실시예 5 에서 얻어진 폴리카보네이트를 사용하여 제조한 펠렛을 COM-6, 비교예 6 에서 얻어진 폴리카보네이트를 사용하여 제조한 펠렛을 COM-8, 비교예 7 에서 얻어진 폴리카보네이트를 사용하여 제조한 펠렛을 COM-9 로 하였다.

<215> 얻어진 펠렛을 120℃ 에서 6 시간, 열풍 순환식 건조기를 사용하여 건조시킨 후, 사출 성형기 (스미토모 중기계공업 (주) 제조 : SG-150U) 에 의해 실린더 온도 380℃, 금형 온도 100℃, 성형 사이클 40 초로 UL 규격 94 에 준거하는 1.6mm 두께의 연소 시험편을 성형하였다. 이러한 시험편을 사용하여 UL 규격 94 의 수직 연소 시험을 실시하고, 그 규격에 기초하는 순위를 매겼다.

표 3

	조성물 NO.	폴리카보네이트의 내용							조성물(※) 의 난연제	
		합성 실시예	주사슬 구조	말단 정지제				Tg ℃		
				[2]	[4]	기타	[4]/[2]			
실시예 6	COM-6	실시예 5	BP-A	[2]-5	[4]-11	없음	1.1	0.874	148	V-O
비교예 8	COM-8	비교예 6	BP-A	[2]-5	[4]-11	없음	157	0.845	153	not-V
비교예 9	COM-9	비교예 7	BP-A	없음	없음	p-t-부틸페놀	-	0.846	152	not-V

<216>

<217> ※ 폴리카보네이트 : 100중량부에 대해, 0.01중량부의 퍼플루오로부탄술포산 칼륨, 및 0.05중량부 포스파이트 안정제를 배합

<218> 표 3 에서 분명한 바와 같이, 본 발명의 폴리카보네이트는 난연성이 우수하고, 그 폴리카보네이트에 소량의 난연제를 함유한 수지 조성물 (COM-6) 은, 비교예의 수지 조성물 (COM-8 및 COM-9) 과 비교하여 고도의 난연성능

을 발휘하는 것을 알 수 있다.

<219> 또한, 난연성 평가에 있어서 제조한 펠릿 (COM-6, -8 및 -9) 으로부터 도 1 및 도 2 에 나타내는 셀프 탭 강도 평가용 성형품 (보스 내경은 3.495 ~ 3.505mm 의 범위) 을 사용하여, 웰드 탭 강도를 평가하였다 (평가 나사는 나사 직경 : 4mm (M4) 및 나사 길이 : 8mm 인 B 타이트 나사 (닛토 정공 (주) 제조)). 또한, 보스의 파괴 형태는 모두 나사 불량이었다. 조임 토크 (Tf) 에 대한 파괴 토크 (Tb) 의 비 (Tb/Tf) 에 있어서, COM-6 의 그것은, COM-8 및 COM-9 의 그것들에 대해 1.25 배 이상의 값이었다. 즉, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 그리고 그 수지에 각종 첨가제 및 다른 수지를 배합한 수지 조성물은, 셀프 탭의 내성도 우수하며, 이러한 내성이 요구되는 노트북, 카메라 및 액정 텔레비전 등 각종 케이스에 유용하다.

<220> 발명의 효과

<221> 본 발명의 폴리카보네이트는, 활성과 마모 내성의 양방이 우수하다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 활성과 마모 내성의 양방이 우수한 폴리카보네이트를 제조할 수 있다. 본 발명의 성형품은, 활성, 마모 내성 및 난연성이 우수하다.

산업상 이용 가능성

<222> 본 발명의 폴리카보네이트는, 각종 성형 재료나 폴리머 알로이 재료, 특히 일렉트로닉스 기기 부품의 소재에 사용된다. 또 노트북, 카메라 및 액정 텔레비전 등의 케이스에 유용하다.

도면의 간단한 설명

<45> 도 1 은 실시예 6, 비교예 8 및 비교예 9 에서 얻어진, 웰드 셀프 탭 강도 평가용 보스 성형품의 형상을 나타내는 상면도이다.

<46> 도 2 는 실시예 6, 비교예 8 및 비교예 9 에서 얻어진, 웰드 셀프 탭 강도 평가용 보스 성형품의 형상을 나타내는 정면도이다.

<47> 부호의 설명

<48> 1 보스 성형품 본체

<49> 2 보스 성형품 대좌 (원형상)

<50> 3 게이트 (1 지점, 두께 1.5mm, 폭 3.0mm)

<51> 4 보스 구멍 (입구부 모따기 C0.5)

<52> 5 보스부 (외경부 구배각 2°)

<53> 6 대좌 하측폭 (원형상 34mm)

<54> 7 웰드 형성 부분

<55> 8 보스 외경 (8mm)

<56> 9 보스 내경 (3.5mm)

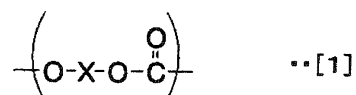
<57> 10 대좌 두께 (2mm)

<58> 11 보스 및 보스 구멍의 길이 (10mm)

<59> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<60> (주사슬)

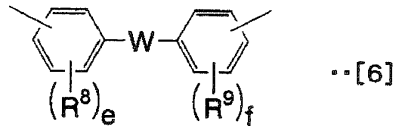
<61> 본 발명의 폴리카보네이트는, 식 [1] 로 나타내는 반복 단위를 함유한다.



<62>

<63> 식 [1] 중, X 는, 2 가 (價) 의 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이다. X 는 하기 식 [6] 으로 나

타내는 기인 것이 바람직하다.



<64>

<65> 식 [6] 에 있어서, R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^8 및 R^9 가 각각 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<66>

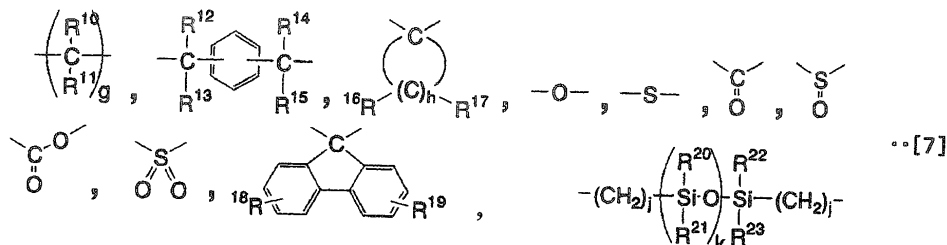
할로젠 원자로서 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기로서 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기로서 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기로서 페닐옥시기, 톨루일옥시기, 디메틸페닐옥시기, 나프틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기로서 벤질옥시기, 페네틸옥시기, 메틸벤질옥시기를 들 수 있다.

<67>

e 및 f 는 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다.

<68>

W 는 단결합 혹은 하기 군 [7] 에서 선택되는 적어도 하나의 기이다.



<69>

<70> 군 [7] 에 있어서 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<71>

탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다.

<72>

R^{18} 및 R^{19} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다.

<73>

할로젠 원자로서 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을

들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기로써 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로써 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

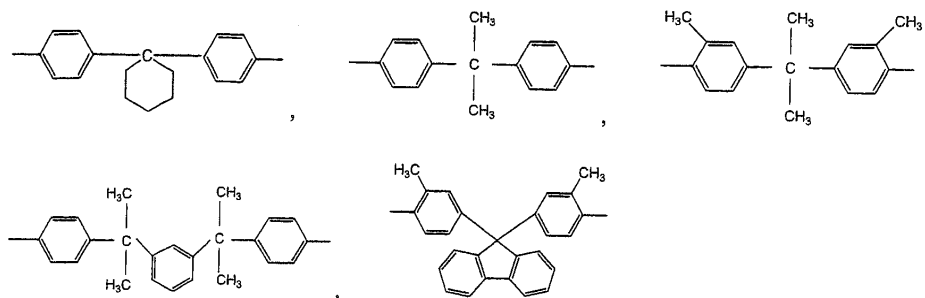
<74> 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기로써 시클로헥실옥시기, 시클로헥틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로써 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로써 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기로써 페닐옥시기, 톨루일옥시기, 디메틸페닐옥시기, 나프틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로써 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기로써 벤질옥시기, 페네틸옥시기, 메틸벤질옥시기를 들 수 있다.

<75> R²⁰, R²¹, R²² 및 R²³ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. 이들이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<76> 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다.

<77> g 는 1 ~ 10 의 정수, h 는 4 ~ 7 의 정수, j 는 1 ~ 3 의 정수, k 는 1 ~ 100 의 정수이다.

<78> 식 [1] 에 있어서 X 는, 하기 식으로 나타내는 기에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.



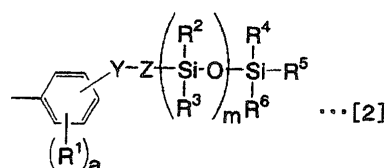
<79>

<80> 본 발명의 폴리카보네이트는, X 가 1 종의 호모폴리머이어도, 2 종 이상의 코폴리머이어도 된다. 본 발명의 폴리카보네이트를 구성하는 주성분인 [1] 로 나타내는 반복 단위의 함유량은, 바람직하게는 80 ~ 100몰%, 보다 바람직하게는 90 ~ 100몰%, 더욱 바람직하게는 95 ~ 100몰% 이다. 다른 성분은 [1] 로 나타내는 반복 단위 중의 X 가 주성분과 상이한 반복 단위이다.

<81> 식 [1] 로 나타내는 반복 단위는, 후술하는 디히드록시 화합물에 의해 형성된다.

<82> (식 [2] 로 나타내는 기)

<83> 본 발명의 폴리카보네이트는, 말단에 하기 식 [2] 로 나타내는 기를 갖는다.



<84>

<85> 식 [2] 로 나타내는 기 중, Y 는 단결합, O, CO, COO, NHCO, S, SO 및 SO₂ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. Y 는, 바람직하게는 단결합, O또는 COO, 보다 바람직하게는 단결합이다.

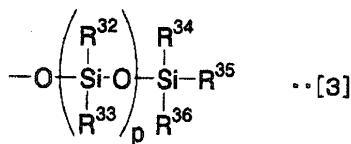
<86> Z 는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 치환 혹은 비치환 알킬렌기를 나타낸다. Z 는, 바람직하게는 탄소 원자수 2 ~ 3 의 치환 혹은 비치환 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 2 ~ 3 의 비치환 알킬렌기이다. 알킬렌기로서 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기를 들 수 있다. 치환기로서 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기를 들 수 있다.

<87> R¹ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R¹ 은, 바람직하게는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다. R¹ 은, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다.

<88> 할로젠 원자로서 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기로서 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기로서 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기로서 페닐옥시기, 톨루일옥시기, 디메틸페닐옥시기, 나프틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기로서 벤질옥시기, 페네틸옥시기, 메틸벤질옥시기를 들 수 있다.

<89> R² 및 R³ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기 및 하기 식 [3] 으로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R² 및 R³ 은 복수개 있는 경우, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다. R² 및 R³ 으로서, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기가 바람직하다.

<90> 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다.



<91>

<92> 식 [3] 중, R³², R³³, R³⁴, R³⁵ 및 R³⁶ 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. p 는 1 ~ 100 의 정수이다.

<93> 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서

에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다.

<94> R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기 및 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^4 , R^5 및 R^6 로서, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기가 바람직하다.

<95> 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실옥시기, 헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

<96> 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다.

<97> a 는 1 ~ 4 의 정수이다.

<98> m 은 1 ~ 100 의 정수이다. m 은 바람직하게는 5 ~ 80 의 정수, 보다 바람직하게는 8 ~ 40 의 정수이다. m 이 너무 작으면, 표면 활성의 개선 효과가 충분하지 않게 되고, m 이 너무 크면, 투명성, 전기 특성에 악영향이 발생하여 바람직하지 않다.

<99> 식 [2] 로 나타내는 기로서 Y 가 단결합, Z 가 에틸렌기 또는 트리메틸렌기, m 이 5 ~ 10 의 정수, R^4 및 R^6 이 메틸기, R^5 가 메틸기 또는 테트라메틸렌기, a 는 수소 원자 또는 메틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하다.

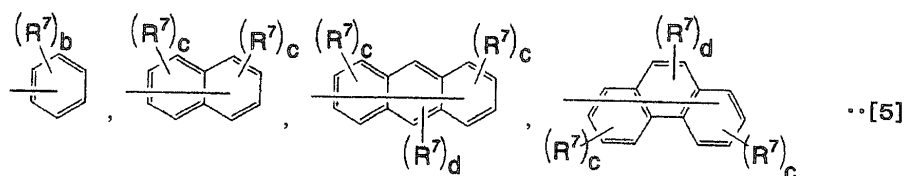
<100> 식 [2] 로 나타내는 기는, 말단 정지체로서 1 가 페놀을 사용함으로써 도입할 수 있다. 1 가 페놀의 구체예로서 후술하는 식 [2]-1 ~ [2]-24 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

<101> (식 [4] 로 나타내는 기)

<102> 본 발명의 폴리카보네이트는, 말단에 하기 식 [4] 로 나타내는 기를 갖는다.

<103> -Ar ...[4]

<104> 식 [4] 에 있어서 Ar 은 하기 군 [5] 중의 4 식에서 선택되는 적어도 1 종의 기이다.



<105>

<106> 군 [5] 에 있어서, R^7 은 4 식의 사이에서, 또한 각각의 식 중에서, 각각 독립적으로 탄소 원자수 6 ~ 20 의 치환 혹은 비치환 아릴기를 나타낸다. R^7 이 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

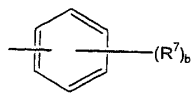
R^7 은, 바람직하게는 탄소 원자수 6 ~ 10 의 치환 혹은 비치환 아릴기이고, 더욱 바람직하게는 탄소 원자수 6 ~ 10 의 비치환 아릴기이다. 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등을 들 수 있다. 치환기로서 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 원자수 1 ~ 5 의 알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자를 들 수 있다.

<107> b 는 1 ~ 5 의 정수, 바람직하게는 1 ~ 3 의 정수, 보다 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이다. c 는 0 ~ 4 의 정수, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수이다. d 는 0 ~ 2 의 정수, 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수이다.

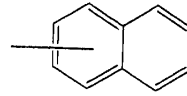
<108> 군 [5] 의 4 식에 있어서, 축합 방향 고리를 겹치고 있는 직선은 결합수를 나타내고, 그 결합수는 겹치고 있는

방향 고리 중 어느 것으로부터 나와 있어도 되는 것을 나타낸다.

<109> 식 [4] 로 나타내는 기로서



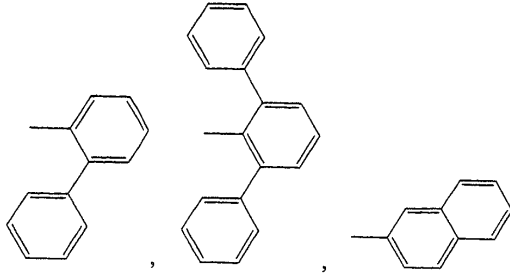
(R^7 은 페닐기, b 는 1 또는 2), 또는



이 바람직하다.

보다 구체적으

로는 하기 식으로 나타내는 기를 들 수 있다.



<110> 식 [4] 로 나타내는 기는, 말단 정지제로서 1 가 페놀을 사용함으로써 도입할 수 있다. 1 가 페놀의 구체에
 <111> 로서 후술하는 식 [4]-1 ~ [4]-26 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

<112> 본 발명의 폴리카보네이트는, 식 [4] 로 나타내는 기와 식 [2] 로 나타내는 기의 몰비 ($[4] / [2]$) 가 $0 < [4] / [2] < 150$ 을 만족한다. 몰비는, 바람직하게는 $0.5 < [4] / [2] < 90$, 보다 바람직하게는 $1 < [4] / [2] < 70$ 이다. $[4] / [2]$ 의 값이 150 을 초과하면, 실록산 부위가 너무 소량이 되어, 표면 활성의 효과가 충분하지 않게 된다.

<113> 본 발명의 폴리카보네이트의 비점도는, 바람직하게는 0.2 ~ 1.5, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 1.3, 더욱 바람직하게는 0.6 ~ 1.1 이다. 비점도는, 0.7g 의 폴리카보네이트를 100ml 의 염화 메틸렌에 용해하여 20℃ 에서 측정한다. 비점도가 0.2 미만이면 수지의 기계적 강도가 저하된다. 또 비점도가 1.5 를 초과하면, 수지의 기계적 강도는 상승하지만, 중합 사슬 말단수가 감소되기 때문에, 말단 변성에 의한 표면 활성화와 내마모성 개선의 효과가 충분하지 않게 된다. 또한, 전자 사진 바인더 수지로서 사용한 경우, 적당한 막압으로 도포하는 것이 곤란해진다.

<114> 본 발명의 폴리카보네이트는, 그것을 사용하여 제조한 필름의 접촉각이 바람직하게는 95° 이상, 보다 바람직하게는 98° 이상, 더욱 바람직하게는 100° 이상이다.

<115> 또, 본 발명의 폴리카보네이트는, 그것을 사용하여 제조한 필름의 정마찰 계수가 바람직하게는 0.36 이하, 보다 바람직하게는 0.33 이하, 더욱 바람직하게는 0.30 이하이다. 또 본 발명의 폴리카보네이트는, 그것을 사용하여 제조한 필름의 동마찰 계수가, 바람직하게는 0.26 이하, 보다 바람직하게는 0.23 이하, 더욱 바람직하게는 0.20 이하이다.

<116> 또한, 본 발명의 폴리카보네이트는, 그것을 사용하여 제조한 필름의 테이프 마모량이, 바람직하게는 10.5mg 이하, 보다 바람직하게는 10.2mg 이하, 더욱 바람직하게는 10.0mg 이하이다.

<117> (폴리카보네이트의 제조 방법)

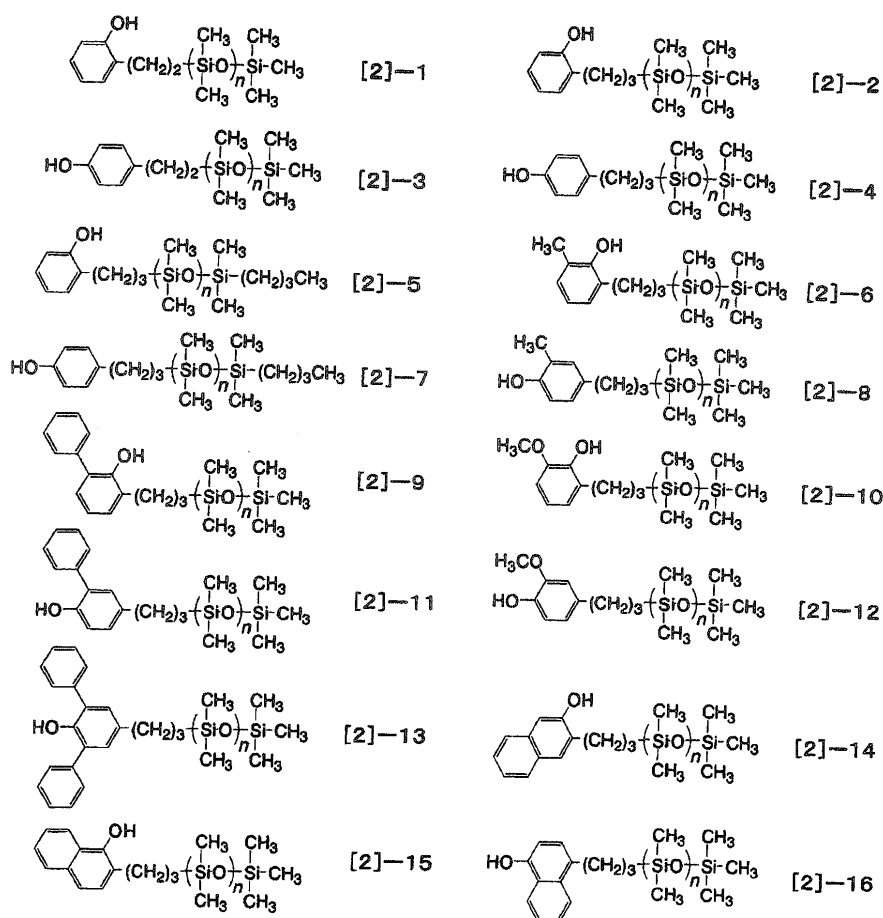
<118> 본 발명의 폴리카보네이트는, 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체 및 말단 정지제를 반응시켜 제조할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 말단 정지제로서 식 [2] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (A 성분) 및 식 [4] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (B 성분) 을 사용하고, 또한 B 성분과 A 성분의 몰비가 $0 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 150$ 으로 하는 것을 특징으로 한다. B 성분과 A 성분의 몰비는, 바람직하게는, $0.5 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 90$, 보다 바람직하게는 $1 < B \text{ 성분} / A \text{ 성분} < 70$ 이다.

<119> (말단 정지제)

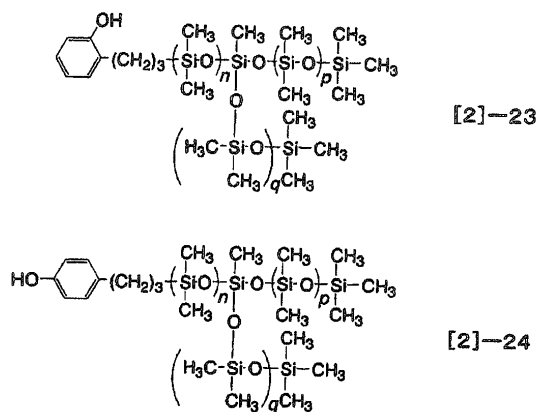
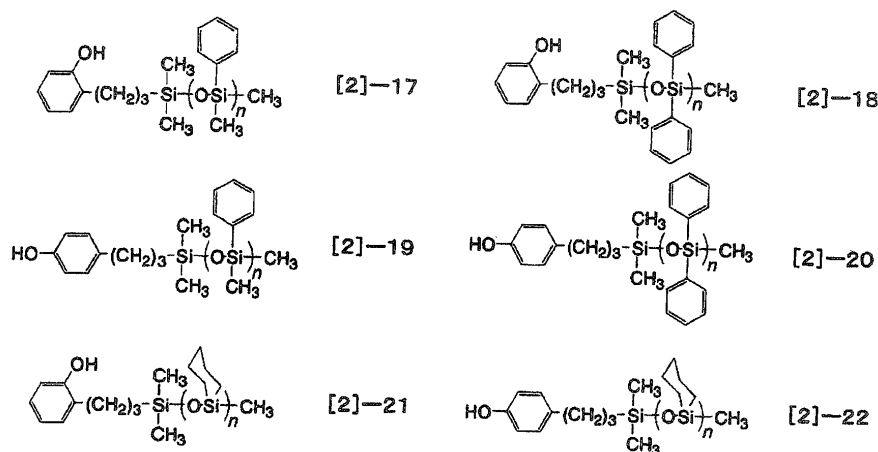
<120> 말단 정지제는, 식 [2] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (A 성분) 및 식 [4] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (B 성분) 을 함유한다.

<122>

식 [2] 로 나타내는 기를 갖는 화합물 (A 성분) 로서 하기 식으로 나타내는 1 가 페놀을 들 수 있다.



<123>



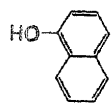
<124>

<125>

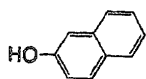
식 [2]-1 내지 [2]-24 중, n, p 및 q 는 각각 1 ~ 100 의 정수이고, 또한 $1 \leq n + p + q \leq 100$ 을 만족하는 정수이다.

<126>

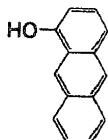
식 [4] 로 나타내는 기를 갖는 화합물로서 하기 식으로 나타내는 1 가 페놀을 들 수 있다.



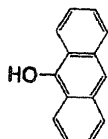
[4]-1



[4]-2

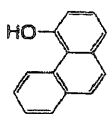


[4]-3

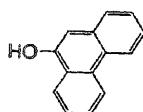


[4]-4

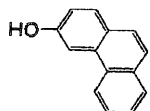
<127>



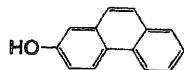
[4]-5



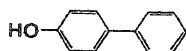
[4]-6



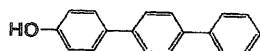
[4]-7



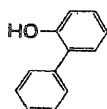
[4]-8



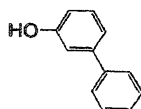
[4]-9



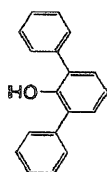
[4]-10



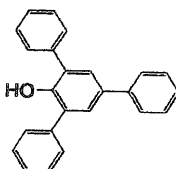
[4]-11



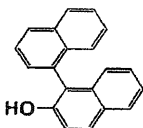
[4]-12



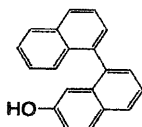
[4]-13



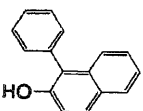
[4]-14



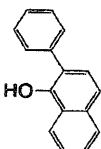
[4]-15



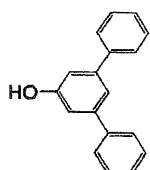
[4]-16



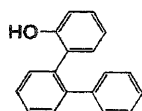
[4]-17



[4]-18

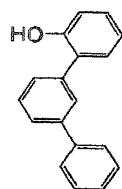


[4]-19

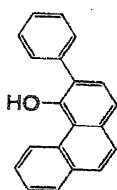


[4]-20

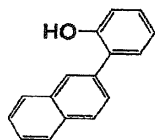
<128>



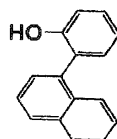
[4]-21



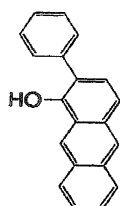
[4]-22



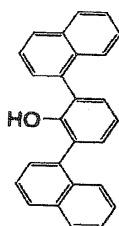
[4]-23



[4]-24



[4]-25



[4]-26

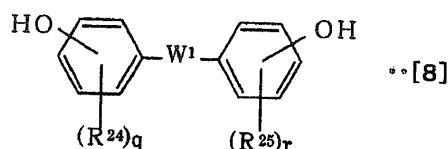
<129>

<130>

(디히드록시 화합물)

<131>

디히드록시 화합물은, 하기 식 [8] 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



<132>

<133>

식 [8] 에 있어서, R^{24} 및 R^{25} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기, 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기, 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기, 니트로기, 알데히드기, 시아노기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 나타낸다. R^{24} 및 R^{25} 가 각각 복수개 있는 경우에는, 그것들은 동일하거나 상이해도 된다.

<134>

할로겐 원자로서 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기로서 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, n-헥실기, 옥틸기, 데실기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알콕시기로서 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알킬기로서 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 20 의 시클로알콕시기로서 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 2 ~ 10 의 알케닐기로서 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다.

<135>

탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴기로서 페닐기, 톨루일기, 디메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 6 ~ 10 의 아릴옥시기로서 페닐옥시기, 톨루일옥시기, 디메틸페닐옥시기, 나프틸옥시기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬기로서 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기를 들 수 있다. 탄소 원자수 7 ~ 20 의 아르알킬옥시기로서 벤질옥시기, 페네틸옥시기, 메틸벤질옥시기를 들 수 있다.

<136>

q 및 r 은 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다. W^1 은 단결합 혹은 군 [7] 에서 선택되는 적어도 하나의 기이다.

<137>

식 [8] 로 나타내는 디히드록시 화합물로서 4,4'-디히드록시비페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록

시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,3'-비페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 2,2-비스(3-t-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)시클로헥산, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로펜탄, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐에테르, 4,4'-술폰디페놀, 4,4'-디히드록시디페닐술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰사이드, 2,2'-디메틸-4,4'-술폰디페놀, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰사이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰사이드, 2,2'-디페닐-4,4'-술폰디페놀, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐디페닐술폰사이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐디페닐술폰사이드, 1,3-비스-{2-(4-히드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스{2-(4-히드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,3-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 4,8-비스(4-히드록시페닐)트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸, 4,4'-(1,3-아다만탄디일)디페놀, 1,3-비스(4-히드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄 등을 들 수 있다.

<138> 그 중에서도, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4,4'-술폰디페놀, 2,2'-디메틸-4,4'-술폰디페놀, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 1,3-비스{2-(4-히드록시페닐)프로필}벤젠, 1,4-비스{2-(4-히드록시페닐)프로필}벤젠이 바람직하고, 특히 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (BPA), 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (BPZ), 4,4'-술폰디페놀, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌이 바람직하다. 또, 이들은 단독 또는 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.

<139> (카보네이트 전구체)

<140> 카보네이트 전구체로서 포스젠, 탄산 디에스테르 등을 들 수 있다. 카보네이트 전구체로서 예를 들어 포스젠을 사용하는 반응에서는, 통상적으로, 산결합제 및 용매의 존재하에 반응을 실시한다. 카보네이트 전구체의 사용 비율은, 반응의 화학량론비 (당량) 를 고려하여 적절히 조정하면 된다. 산결합제로서는, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물이 사용된다. 또 산결합제의 사용 비율도, 반응의 화학량론비 (당량) 를 고려하여 적절히 정하면 된다. 구체적으로는, 사용하는 디옥시 화합물 1 몰에 대해 2 당량 혹은 이것보다 약간 과잉량의 산결합제를 사용하는 것이 바람직하다.

<141> 용매로서는, 예를 들어 염화 메틸렌, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소가 사용된다. 서로 섞이지 않는 2 종의 용매를 사용하여 계면 중축합 반응을 실시해도 된다.

<142> 반응 촉진을 위해서, 예를 들어 제 3 급 아민 또는 제 4 급 암모늄염 등의 촉매를 사용할 수도 있다. 또, 소망에 따라 아황산 나트륨, 하이드로설파이드 등의 산화 방지제를 소량 첨가해도 된다.

<143> 반응은, 통상적으로, 0 ~ 150℃, 바람직하게는 5 ~ 40℃ 의 범위의 온도에서 실시한다. 반응 압력은, 감압, 상압, 가압의 어느 것으로도 가능하지만, 통상적으로는, 상압 혹은 반응계의 자압 (自壓) 정도로 바람직하게 실시할 수 있다. 반응 시간은, 반응 온도 등에 따라 좌우되지만, 통상적으로, 0.5 분간 ~ 10 시간, 바람직하게는 1 분간 ~ 3 시간 정도이다.

<144> 중축합 반응을 실시하는 방법으로서,

<145> (1) 디히드록시 화합물 및 말단 정지제로서의 1 가 페놀을 최초부터 공존시켜, 카보네이트 전구체를 사용하여 고분자량화하는 방법,

<146> (2) 디히드록시 화합물과 카보네이트 전구 물질을 반응시켜 올리고머를 생성시킨 후, 말단 정지제로서의 1 가 페놀을 첨가하여 고분자량화를 진행하여 중축합을 완결시키는 방법,

<147> (3) 디히드록시 화합물, 식 [4] 의 구조를 갖는 말단 정지제 및 카보네이트 전구체를 반응시켜 올리고머를 생성시킨 후, 식 [2] 의 구조를 갖는 말단 정지제를 첨가하여 중축합을 완결시키는 방법 등, 임의의 방법을 취할 수 있다.

<148> 또한, 본 발명의 폴리카보네이트는, 본 발명의 목적에 지장이 없는 범위에서, 다른 반복 단위나 말단기를 갖고 있어도 된다.

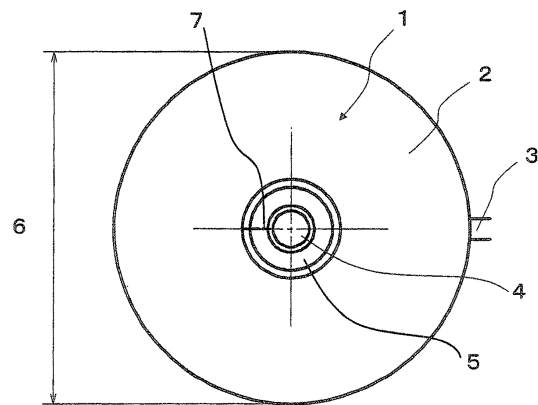
- <149> 본 발명의 폴리카보네이트는, 본 발명의 취지를 저해하지 않는 범위에서, 방향족 디카르복실산, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산 혹은 그 유도체를 공중합한 폴리에스테르카보네이트이어도 된다. 또 소량의 3 관능 화합물을 공중합한 분기 폴리카보네이트이어도 된다. 본 발명의 폴리카보네이트에는, 추가로 광안정제, 착색제, 대전 방지제, 활제, 충전제 등의 첨가제나 다른 폴리카보네이트 수지, 다른 열가소성 수지를 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 소비를 첨가할 수도 있다.
- <150> 구체적으로는, 하기에 나타내는 (i) 인계 열 안정제, (ii) 산화 방지제, (iii) 난연제, (iv) 적하 (滴下) 방지제 등을 원하는 바에 따라 첨가할 수 있다.
- <151> (i) 인계 열 안정제
- <152> 본 발명의 폴리카보네이트의 성형 가공시의 열안정성을 향상시키는 것을 주된 목적으로 하여 각종 인계 열 안정제가 추가로 배합되는 것이 바람직하다. 이러한 인계 열 안정제로서는, 아인산, 인산, 아포스폰산, 포스폰산 및 이들 에스테르, 그리고 제 3 급 포스핀 등이 예시된다. 이러한 인계 열 안정제는, 1 종뿐만 아니라 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <153> 구체적으로는 포스파이트 화합물로서는, 예를 들어, 트리데실포스파이트와 같은 트리알킬포스파이트, 디데실모노페닐포스파이트와 같은 디알킬모노아릴포스파이트, 모노부틸디페닐포스파이트와 같은 모노알킬디아릴포스파이트, 트리페닐포스파이트 및 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트와 같은 트리아릴포스파이트, 디스테아릴헨타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)헨타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디퀴벌페닐)헨타에리트리톨디포스파이트 및 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)헨타에리트리톨디포스파이트 등의 헨타에리트리톨포스파이트, 그리고 2,2-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)옥틸포스파이트 및 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 등의 고리형 포스파이트가 예시된다.
- <154> 포스페이트 화합물로서는, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디페닐크레질포스페이트, 디페닐모노오르토크세닐포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트 및 디이소프로필포스페이트 등이 예시되고, 바람직하게는 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스페이트이다.
- <155> 포스포나이트 화합물로서는, 테트라키스(디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트 및 비스(디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 바람직하게 예시되고, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-비페닐렌디포스포나이트 및 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)-페닐-페닐포스포나이트가 보다 바람직하다. 이러한 포스포나이트 화합물은 상기 알킬기가 2 이상 치환한 아릴기를 갖는 포스파이트 화합물과 병용할 수 있어 바람직하다.
- <156> 포스포네이트 화합물로서는, 벤젠포스폰산 디메틸, 벤젠포스폰산 디에틸 및 벤젠포스폰산 디프로필 등을 들 수 있고, 제 3 급 포스핀으로서, 예를 들어 트리페닐포스핀이 예시된다.
- <157> 이러한 인계 열 안정제의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 0.0001 ~ 1중량부가 바람직하고, 0.0005 ~ 0.5중량부가 보다 바람직하고, 0.002 ~ 0.3중량부가 더욱 바람직하다.
- <158> (ii) 산화 방지제
- <159> 본 발명의 폴리카보네이트의 성형 가공시의 열안정성 및 내열 노화성을 향상시키는 것을 주된 목적으로 하여 산화 방지제를 배합할 수 있다. 이러한 산화 방지제는 바람직하게는 힌더드페놀계 안정제이다. 그 힌더드페놀계 안정제로서는, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2-tert-부틸-6-(3'-tert-부틸-5'-메틸-2'-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 4,4'-부틸리텐비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-N-비스-3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 3,9-비스{2-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, N,N'-헥사메틸렌비스-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나미드), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠 및 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등이 예시된다. 이들은 모두 입수 용이하다. 그 중에서도 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트가 바람직하게 이용된다. 상기 힌더드페놀계 산화 방지제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 산화 방지제의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 0.0001 ~ 0.05중량부가 바람직하다.
- <160> (iii) 난연제
- <161> 본 발명의 폴리카보네이트에는, 각종 난연제가 배합되어도 된다. 이러한 난연제로서는, 하기 (가) ~ (다)

의 난연제를 들 수 있다.

- <162> (가) 금속염계 난연제 ; 유기 술폰산 알칼리 (토류) 금속염, 붕산 금속염계 난연제 및 주석산 금속염계 난연제 등을 들 수 있고, 구체예로서는, 퍼플루오로부탄술폰산 칼륨, 디페닐술폰-3-술폰산 칼륨 및 디페닐술폰-3,3'-디술폰산 디칼륨을 들 수 있다. 금속염계 난연제의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 바람직하게는 0.02 ~ 0.3중량부이고, 보다 바람직하게는 0.04 ~ 0.15중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.1중량부이다.
- <163> (나) 유기 인계 난연제 ; 모노포스페이트 화합물, 포스페이트올리고머 화합물, 포스포네이트올리고머 화합물, 포스포니트릴올리고머 화합물 및 포스포산 아마이드 화합물 등을 들 수 있다. 유기 인계 난연제의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 바람직하게는 1 ~ 20중량부이고, 보다 바람직하게는 2 ~ 10중량부, 더욱 바람직하게는 2 ~ 7중량부이다.
- <164> (다) 실리콘계 난연제 ; 실리콘계 난연제로서 사용되는 실리콘 화합물은, 연소시의 화학 반응에 의해 난연성을 향상시키는 것이다. 그 화합물로서는 종래 방향족 폴리카보네이트 수지의 난연제로서 제안된 각종 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 알콕시기 및 하이드로젠 (즉 Si-H 기) 에서 선택된 적어도 1 종의 기를 소정량 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 기 (알콕시기, Si-H 기) 의 함유 비율로서는, 0.1 ~ 1.2mol/100g 의 범위가 바람직하고, 0.12 ~ 1mol/100g 의 범위가 보다 바람직하고, 0.15 ~ 0.6mol/100g 의 범위가 더욱 바람직하다. 이러한 비율은 알칼리 분해법으로부터, 실리콘 화합물의 단위 중량당 발생한 수소 또는 알코올의 양을 측정함으로써 구해진다. 또한, 알콕시기는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기가 바람직하고, 특히 메톡시기가 바람직하다. 실리콘계 난연제의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 10중량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 7중량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 5중량부이다.
- <165> (iv) 적하 방지제
- <166> 본 발명의 폴리카보네이트에는, 적하 방지제를 함유할 수 있다. 이러한 적하 방지제를 상기 난연제와 병용함으로써, 보다 양호한 난연성을 얻을 수 있다. 이러한 적하 방지제로서는, 피브릴 형성능을 갖는 함불소 폴리머를 들 수 있고, 이러한 폴리머로서는 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌계 공중합체 (예를 들어, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 등), 미국 특허공보 제4379910호에 나타내는 바와 같은 부분 불소화 폴리머, 불소화 디페놀로 제조되는 폴리카보네이트 수지 등을 예로 들 수 있는데, 바람직하게는 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하 PTFE 라고 칭하는 경우가 있다) 이다. 피브릴화 PTFE 의 시판품으로서 예를 들어 미츠이·듀폰플로로케미칼 (주) 제조의 테플론 (등록상표) 6J, 테플론 (등록상표) 30J, 다이킨 화학공업 (주) 제조의 폴리프레온 MPA FA500, F-201L, 플루온 D-1, D-2, 아사히 아이씨 아이플로로폴리머즈 (주) 제조의 플루온 AD-1, AD-936, 미즈비시 레이온 (주) 제조의 「메타브렌 A3800」 (상품명) 및 GE 스페셜리티 케미칼즈사 제조 「BLENDEX B449」 (상품명) 등이 예시된다.
- <167> 피브릴화 PTFE 의 배합량은, 폴리카보네이트 100중량부에 대해 바람직하게는 0.001 ~ 1중량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 0.7중량부이다.
- <168> (성형품)
- <169> 본 발명은, 상기 서술한 폴리카보네이트로 이루어지는 성형품을 포함한다. 성형품은, 일렉트로닉스 기기 부품에 사용할 수 있다. 또 노트북, 카메라 및 액정 텔레비전 등의 케이스에 유용하다.

도면

도면1



도면2

