

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6847979号
(P6847979)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月5日(2021.3.5)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 64/18 (2006.01) CO8G 64/18
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-559782 (P2018-559782)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成29年10月16日 (2017.10.16)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポグ, ヨイデロ 128
(65) 公表番号	特表2019-515117 (P2019-515117A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	令和1年6月6日 (2019.6.6)	(72) 発明者	パク、チョン-チュン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ-ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/011409	(72) 発明者	ファン、ヨン-ヨン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ-ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02018/074796		
(87) 国際公開日	平成30年4月26日 (2018.4.26)		
審査請求日	平成30年11月12日 (2018.11.12)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0136729		
(32) 優先日	平成28年10月20日 (2016.10.20)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリカーボネートおよびこれを含む樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ポリカーボネート系第1繰返し単位；1つ以上のシロキサン結合を有する芳香族ポリカーボネート系第2繰返し単位；およびフルオロが置換されたC₁₋₁₅アルキルを含むシロキサン結合を1つ以上有する芳香族ポリカーボネート系第3繰返し単位を含み、

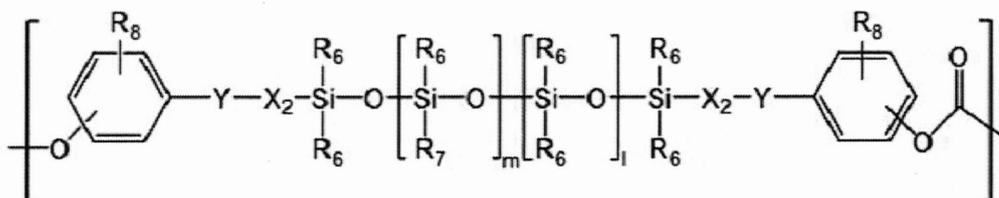
前記第3繰返し単位は、下記化学式3で表され、

ASTM D1925に基づいて測定したYI (Yellow Index) が1~3.9であり、

ASTM D256 (1/8 inch、Notched Izod) に基づいて -30 10
 で測定した低温衝撃強度が700~1000 J/mである、コポリカーボネート。

【化13】

[化学式3]



[前記化学式 3 において、
 X_2 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキレンであり、
 Y は、それぞれ独立に、結合であり、
 R_6 は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、またはオキシラニル、オキシラニルで置換された C_{1-10} アルコキシ、または C_{6-20} アリールで置換された C_{1-15} アルキル；ハロゲン； C_{1-10} アルコキシ；アリル； C_{1-10} ハロアルキル；または C_{6-20} アリールであり、
 R_7 は、1 個～3 個のフルオロが置換された C_{1-15} アルキルであり、
 R_8 は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、ヒドロキシ、またはハロゲンであり、
 m は、1～200 の整数であり、
 l は 0 である。]

10

【請求項 2】

前記コポリカーボネートは、ASTM D256 (1/8 inch、Notched Izod) に基づいて 23 で測定した常温衝撃強度が 800～1100 J/m であることを特徴とする、請求項 1 に記載のコポリカーボネート。

【請求項 3】

前記コポリカーボネートは、重量平均分子量が 1,000～100,000 g/mol であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のコポリカーボネート。

【請求項 4】

前記第 2 繰り返し単位および第 3 繰り返し単位間の重量比は、99：1～1：99 であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

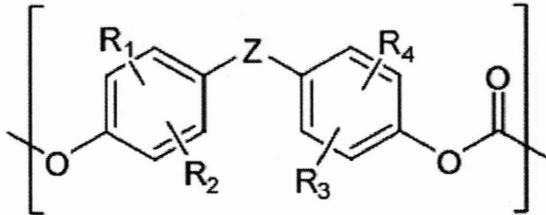
20

【請求項 5】

前記第 1 繰り返し単位は、下記化学式 1 で表されることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化 1 4】

[化学式 1]



30

前記化学式 1 において、

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z は、非置換であるか、またはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、または C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、O、S、SO、SO₂、または CO である。

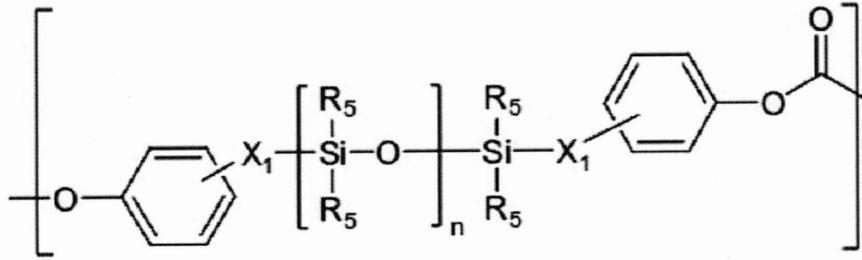
40

【請求項 6】

前記第 2 繰り返し単位は、下記化学式 2 で表されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化 1 5】

[化学式 2]



10

前記化学式 2 において、

X_1 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキレンであり、

R_5 は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、またはオキシラニル、オキシラニルで置換された C_{1-10} アルコキシ、または C_{6-20} アリールで置換された C_{1-15} アルキル；ハロゲン； C_{1-10} アルコキシ；アリル；または C_{6-20} アリールであり、

n は、10 ~ 200 の整数である。

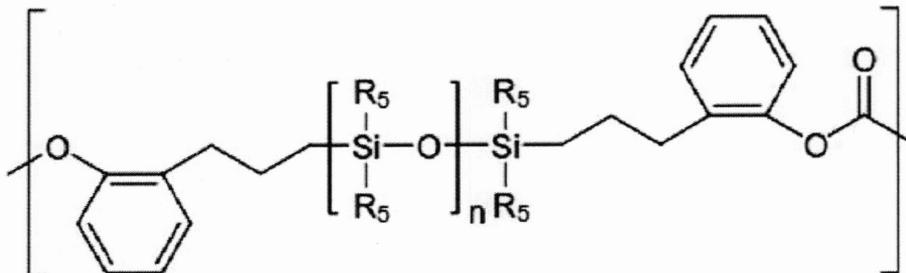
【請求項 7】

前記化学式 2 で表される繰り返し単位は、下記化学式 2 - 2 で表されることを特徴とする、請求項 6 に記載のコポリカーボネート。

20

【化 1 6】

[化学式 2 - 2]



30

【請求項 8】

n は、10 ~ 50 の整数であることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載のコポリカーボネート。

【請求項 9】

R_7 は、 $-(CH_2)_p CH_q F_r$ であることを特徴とし、

前記化学式において、 p は、0 ~ 10 の整数であり、

q および r は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数であり、 $q + r$ は、3 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

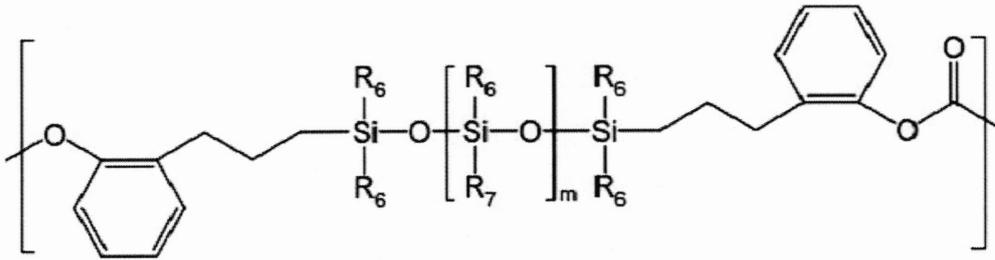
40

【請求項 10】

前記化学式 3 で表される繰り返し単位は、下記化学式 3 - 2 で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化 17】

[化学式 3-2]



10

【請求項 11】

mおよびlの合計は、30～70の整数であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【請求項 12】

請求項1～11のいずれか1項に記載のコポリカーボネート、およびポリカーボネートを含む、ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 13】

前記ポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造が導入されていないことを特徴とする、請求項12に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2016年10月20日付の韓国特許出願第10-2016-0136729号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、低温衝撃強度とYI (Yellow Index) が同時に改善されたコポリカーボネートおよびこれを含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

30

【0003】

ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAのような芳香族ジオールとホスゲンのようなカーボネート前駆体が縮重合して製造され、優れた衝撃強度、数値安定性、耐熱性および透明性を有し、電気電子製品の外装材、自動車部品、建築素材、光学部品など広範囲な分野に適用される。

【0004】

このようなポリカーボネート樹脂は最近、より多様な分野に適用するために、2種以上の互いに異なる構造の芳香族ジオール化合物を共重合して、構造が異なる単位体をポリカーボネートの主鎖に導入して所望の物性を得ようとする研究が多く試みられている。

【0005】

40

特に、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造を導入させる研究も進められているが、大部分の技術が生産単価が高く、衝撃強度、特に低温衝撃強度が増加すると、YI (Yellow Index) のような他の物性などが低下するという欠点がある。

【0006】

そこで、本発明者らは、上記の欠点を克服して低温衝撃強度とYI (Yellow Index) が同時に向上したコポリカーボネートを鋭意研究した結果、後述のように、ポリカーボネートの主鎖に特定のポリシロキサン構造を導入したコポリカーボネートが上記を満足することを確認して、本発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

本発明は、低温衝撃強度とYI (Yellow Index) が同時に改善されたコポリカーボネートを提供する。

【0008】

また、本発明は、前記コポリカーボネートを含む樹脂組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明は、芳香族ポリカーボネート系第1繰り返し単位；1つ以上のシロキサン結合を有する芳香族ポリカーボネート系第2繰り返し単位；およびフルオロが置換されたC₁₋₁₅アルキルを含むシロキサン結合を1つ以上有する芳香族ポリカーボネート系第3繰り返し単位を含み、

ASTM D1925に基づいて測定したYI (Yellow Index) が1~3.9であり、

ASTM D256 (1/8 inch, Notched Izod) に基づいて-30で測定した低温衝撃強度が700~1000 J/mであるコポリカーボネートを提供する。

【0010】

好ましくは、前記YI (Yellow Index) が1以上、1.5以上、2以上、2.2以上、2.3以上、または2.5以上かつ、3.9以下、3.8以下、または3.7以下である。

【0011】

また、好ましくは、前記低温衝撃強度 (J/m) は、700以上、710以上、720以上、730以上、740以上、または750以上である。また、前記低温衝撃強度は、その値が高いほど優れたものであって上限の制限はないが、一例として、1000以下、990以下、980以下、970以下、960以下、または950以下であってもよい。

【0012】

さらに、好ましくは、本発明によるコポリカーボネートは、ASTM D256 (1/8 inch, Notched Izod) に基づいて23で測定した常温衝撃強度が800~1100 J/mである。より好ましくは、前記常温衝撃強度 (J/m) は、810以上、820以上、830以上、840以上、または850以上である。さらに、前記常温衝撃強度 (J/m) は、その値が高いほど優れたものであって上限の制限はないが、一例として、1050以下、1040以下、1030以下、1020以下、1010以下、1000以下、または990以下であってもよい。

【0013】

そして、前記コポリカーボネートは、重量平均分子量 (g/mol) が1,000~100,000であり、好ましくは10,000~50,000であり、より好ましくは20,000~40,000であり、さらに好ましくは25,000~35,000である。

【0014】

ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAのような芳香族ジオールとホスゲンのようなカーボネート前駆体が縮重合して製造される樹脂であって、それ自体で機械的特性に優れているが、応用分野に応じて様々な物性を同時に満たす必要がある。特に、ポリカーボネート樹脂は、一部の構造を変更して特定の物性を向上させることができるが、ほとんどがいずれか1つの物性を向上させると、他の物性は低下する特性がある。

【0015】

そこで、本発明では、低温衝撃強度とYI (Yellow Index) を向上させるために、従来の芳香族ポリカーボネート構造のほか、1つ以上のシロキサン結合を有する芳香族ポリカーボネート系繰り返し単位とフルオロが置換されたC₁₋₁₅アルキルを含むシロキサン結合を1つ以上有する繰り返し単位を導入する。前記第2繰り返し単位および第3繰り返し単位を導入すると、他の物性の低下なくポリカーボネートの様々な物性が向上

10

20

30

40

50

できる。

【0016】

以下、発明の具体的な実施形態に係るコポリカーボネートおよびこれを含む樹脂組成物に関してより詳細に説明する。

【0017】

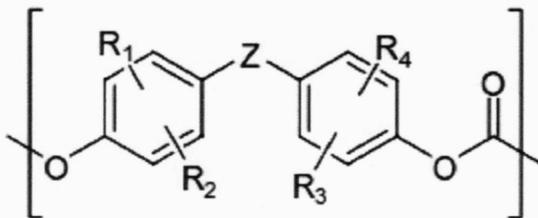
第1繰り返し単位

芳香族ポリカーボネート系第1繰り返し単位は、本発明によるコポリカーボネート樹脂の基本骨格を形成するもので、芳香族ジオール化合物とカーボネート前駆体が反応して形成され、化学式1で表される。

【0018】

【化1】

[化学式1]



【0019】

前記化学式1において、

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Zは、非置換であるか、またはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、または C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、O、S、SO、 SO_2 、またはCOである。

【0020】

前記化学式1において、好ましくは、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素、メチル、クロロ、またはブロモである。

【0021】

また、好ましくは、Zは、非置換であるか、またはフェニルで置換された直鎖もしくは分枝鎖の C_{1-10} アルキレンであり、より好ましくは、メチレン、エタン-1,1-ジイル、プロパン-2,2-ジイル、ブタン-2,2-ジイル、1-フェニルエタン-1,1-ジイル、またはジフェニルメチレンである。さらに、好ましくは、Zは、シクロヘキサン-1,1-ジイル、O、S、SO、 SO_2 、またはCOである。

【0022】

好ましくは、前記化学式1で表される繰り返し単位は、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキッド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、およびa、-ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンからなる群より

10

20

30

40

50

選択されるいずれか1つ以上の芳香族ジオール化合物に由来することができる。

【0023】

前記「芳香族ジオール化合物に由来する」の意味は、芳香族ジオール化合物のヒドロキシ基とカーボネート前駆体が反応して、前記化学式1で表される繰り返し単位を形成することを意味する。

【0024】

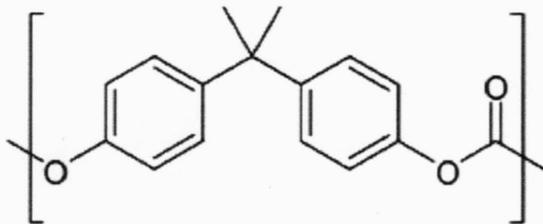
例えば、芳香族ジオール化合物のビスフェノールAとカーボネート前駆体のトリホスゲンが重合された場合、前記化学式1で表される繰り返し単位は、下記化学式1-1で表される。

【0025】

【化2】

10

[化学式1-1]



20

【0026】

前記カーボネート前駆体としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジ-m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ホスゲン、トリホスゲン、ジホスゲン、プロモホスゲン、およびビスハロホルメートからなる群より選択された1種以上を使用することができる。好ましくは、トリホスゲンまたはホスゲンを使用することができる。

【0027】

第2繰り返し単位

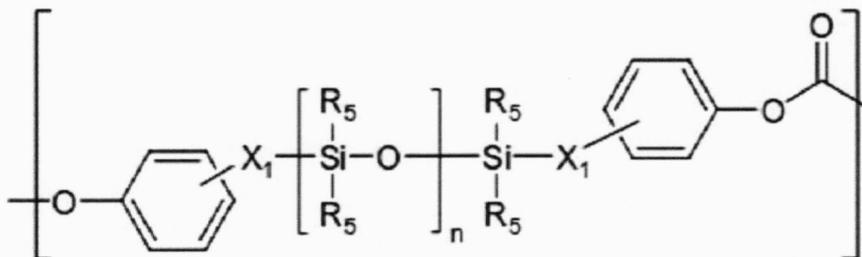
1つ以上のシロキサン結合を有する芳香族ポリカーボネート系第2繰り返し単位は、コポリカーボネートに導入されて様々な物性を向上させることができ、化学式2で表される。

30

【0028】

【化3】

[化学式2]



40

【0029】

前記化学式2において、

X_1 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキレンであり、

R_5 は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、またはオキシラニル、オキシラニルで置換された C_{1-10} アルコキシ、または C_{6-20} アリールで置換された C_{1-15} アルキル；ハ

50

ロゲン； C_{1-10} アルコキシ；アリル； C_{1-10} ハロアルキル；または C_{6-20} アリールであり、

n は、10～200の整数である。

【0030】

前記化学式2において、好ましくは、 X_1 は、それぞれ独立に、 C_{2-10} アルキレンであり、より好ましくは、 C_{2-4} アルキレンであり、最も好ましくは、プロパン-1,3-ジイルである。

【0031】

また、好ましくは、 R_5 は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、3-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-(オキシラニルメトキシ)プロピル、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリル、2,2,2-トリフルオロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、フェニル、またはナフチルである。さらに、好ましくは、 R_5 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-6} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-3} アルキルであり、最も好ましくは、メチルである。

10

【0032】

また、好ましくは、前記 n は、10以上、15以上、20以上、25以上、30以上、31以上、または32以上かつ、50以下、45以下、40以下、39以下、38以下、または37以下の整数である。

【0033】

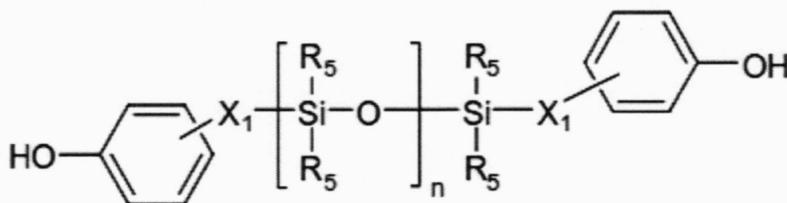
前記化学式2で表される繰り返し単位は、下記化学式2-1で表されるシロキサン化合物に由来する。

20

【0034】

【化4】

[化学式2-1]



30

【0035】

前記化学式2-1において、

X_1 、 R_5 および n の定義は、先に定義した通りである。

【0036】

前記「シロキサン化合物に由来する」の意味は、前記それぞれのシロキサン化合物のヒドロキシ基とカーボネート前駆体が反応して、前記それぞれの化学式2で表される繰り返し単位を形成することを意味する。また、前記化学式2の繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体は、先に説明した化学式1の繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体で説明した通りである。

40

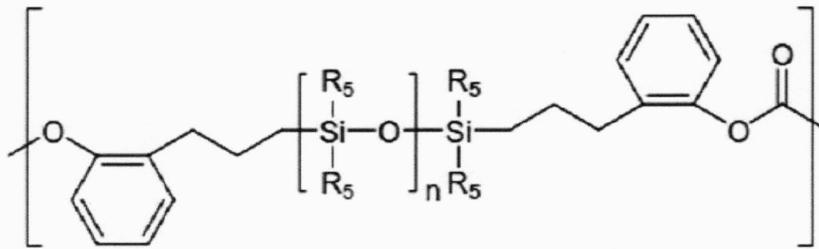
【0037】

好ましくは、前記化学式2で表される繰り返し単位は、下記化学式2-2で表される。

【0038】

【化5】

[化学式2-2]



10

【0039】

前記化学式2-2において、 R_5 および n は、先に定義した通りである。好ましくは、 R_5 は、メチルである。

【0040】

第3繰り返し単位

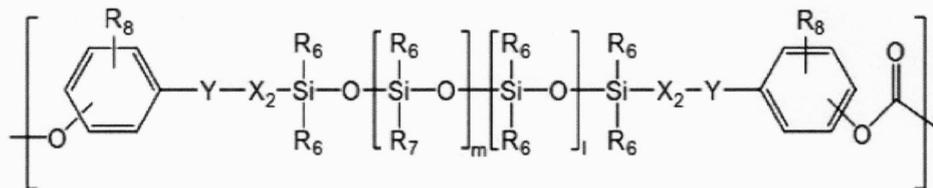
フルオロが置換された C_{1-15} アルキルを含むシロキサン結合を1つ以上有する芳香族ポリカーボネート系第3繰り返し単位は、コポリカーボネートに導入されてYIを改善させることができ、化学式3で表される。

【0041】

【化6】

20

[化学式3]



【0042】

前記化学式3において、

X_2 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキレンであり、

Y は、それぞれ独立に、結合または COO であり、

R_6 は、それぞれ独立に、水素；非置換であるが、またはオキシラニル、オキシラニルで置換された C_{1-10} アルコキシ、または C_{6-20} アリールで置換された C_{1-15} アルキル；ハロゲン； C_{1-10} アルコキシ；アリル； C_{1-10} ハロアルキル；または C_{6-20} アリールであり、

R_7 は、1個～3個のフルオロが置換された C_{1-15} アルキルであり、

R_8 は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、ヒドロキシ、またはハロゲンであり、

m および l は、それぞれ独立に、1～200の整数である。

【0043】

前記化学式3において、好ましくは、 R_6 は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、3-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-(オキシラニルメトキシ)プロピル、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリル、2,2,2-トリフルオロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、フェニル、またはナフチルである。また、好ましくは、 R_5 は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-6} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-3} アルキルであり、最も好ましくは、メチルである。

【0044】

30

40

50

また、好ましくは、 R_7 は、 $-(CH_2)_pCH_qF_r$ であり、この時、 p は、 $0 \sim 10$ の整数であり、 q および r は、それぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数であり、 $q + r$ は、 3 である。

【0045】

好ましくは、前記 m および l の合計は、 30 以上、 35 以上、 40 以上、 45 以上、 46 以上、 47 以上、または 48 以上かつ、 70 以下、 65 以下、 60 以下、 55 以下、 54 以下、または 53 以下の整数である。

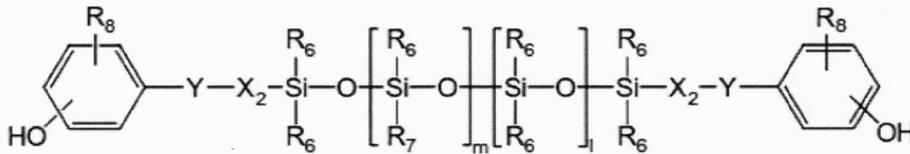
【0046】

そして、前記化学式3で表される繰り返し単位は、下記化学式3-1で表されるシロキサン化合物に由来する。

【0047】

【化7】

[化学式3-1]



【0048】

前記化学式3-1において、

X_2 、 Y 、 $R_6 \sim R_8$ 、 m および l の定義は、先に定義した通りである。

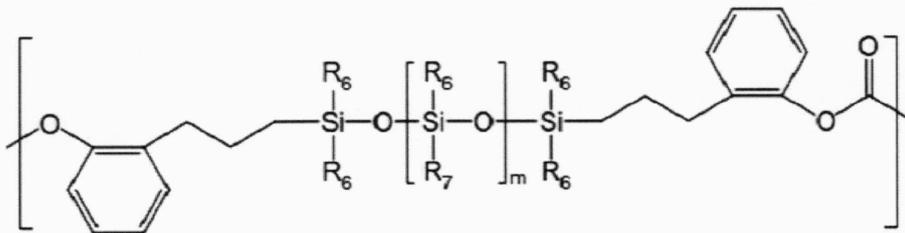
【0049】

好ましくは、前記化学式3で表される繰り返し単位は、下記化学式3-2で表される。

【0050】

【化8】

[化学式3-2]



【0051】

前記化学式3-2において、

$R_6 \sim R_7$ 、および m の定義は、先に定義した通りである。好ましくは、 R_6 は、メチルであり、 R_7 は、 $-(CH_2)_2CF_3$ である。

【0052】

コポリカーボネート

本発明によるコポリカーボネートは、前記第1繰り返し単位、前記第2繰り返し単位、および第3繰り返し単位を含み、好ましくは、前記化学式1で表される繰り返し単位、化学式2で表される繰り返し単位、および化学式3で表される繰り返し単位を含む。好ましくは、前記コポリカーボネートは、ランダム共重合体である。

【0053】

そして、前記コポリカーボネートは、各繰り返し単位の含有量を調節して、コポリカーボネートの様々な物性を同時に改善することができる。前記1つ以上のシロキサン結合を有する芳香族ポリカーボネート系第2繰り返し単位およびフルオロが置換された C_{1-15} アルキルを含むシロキサン結合を1つ以上有する芳香族ポリカーボネート系第3繰り返し単

10

20

30

40

50

位間の重量比は、99 : 1 ~ 1 : 99 になる。好ましくは、99 : 1 ~ 70 : 30 であり、より好ましくは、99 : 1 ~ 80 : 20 である。前記繰り返し単位の重量比は、シロキサン化合物、例えば、前記化学式 2 - 1 で表されるシロキサン化合物および前記化学式 3 - 1 で表されるシロキサン化合物の重量比に対応する。

【0054】

本発明によるコポリカーボネートは、芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、および2種のシロキサン化合物を重合する段階を含む製造方法で製造される。

【0055】

前記芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、およびシロキサン化合物は、先に説明した通りである。

10

【0056】

また、前記重合方法としては、一例として、界面重合方法を使用することができ、この場合、常圧と低い温度で重合反応が可能で分子量調節が容易である効果がある。前記界面重合は、酸結合剤および有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。また、前記界面重合は、一例として、先重合 (pre-polymerization) 後にカップリング剤を投入してから、再重合させる段階を含むことができ、この場合、高分子量のコポリカーボネートを得ることができる。

【0057】

前記界面重合に使用される物質は、ポリカーボネートの重合に使用可能な物質であれば特に制限されず、その使用量も必要に応じて調節可能である。

20

【0058】

前記酸結合剤としては、一例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはピリジンなどのアミン化合物を使用することができる。

【0059】

前記有機溶媒としては、通常、ポリカーボネートの重合に使用される溶媒であれば特に制限されず、一例として、メチレンクロライド、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素を使用することができる。

【0060】

また、前記界面重合は、反応促進のためにトリエチルアミン、テトラ - n - ブチルアンモニウムブロミド、テトラ - n - ブチルホスホニウムブロミドなどの3級アミン化合物、4級アンモニウム化合物、4級ホスホニウム化合物などのような反応促進剤を追加的に使用してもよい。

30

【0061】

前記界面重合の反応温度は、0 ~ 40 であることが好ましく、反応時間は、10分 ~ 5時間が好ましい。また、界面重合反応中、pHは、9以上または11以上に維持することが好ましい。

【0062】

さらに、前記界面重合は、分子量調節剤をさらに含んで行うことができる。前記分子量調節剤は、重合開始前、重合開始中、または重合開始後に投入することができる。

【0063】

前記分子量調節剤としてモノ - アルキルフェノールを使用することができ、前記モノ - アルキルフェノールは、一例として、p - tert - ブチルフェノール、p - クミルフェノール、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノール、およびトリアコンチルフェノールからなる群より選択された1種以上であり、好ましくは、p - tert - ブチルフェノールであり、この場合、分子量調節効果が大きい。

40

【0064】

前記分子量調節剤は、一例として、芳香族ジオール化合物100重量部を基準として0.01重量部以上、0.1重量部以上、または1重量部以上かつ、10重量部以下、6重量部以下、または5重量部以下で含まれ、この範囲内で所望の分子量を得ることができる

50

。【0065】

ポリカーボネート樹脂組成物

また、本発明は、上述したコポリカーボネートおよびポリカーボネートを含む、ポリカーボネート組成物を提供する。

【0066】

前記コポリカーボネートを単独でも使用可能であるが、必要に応じてポリカーボネートを共に使用することによって、コポリカーボネートの物性を調節することができる。

【0067】

前記ポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造が導入されていない点から、コポリカーボネートと区別される。

10

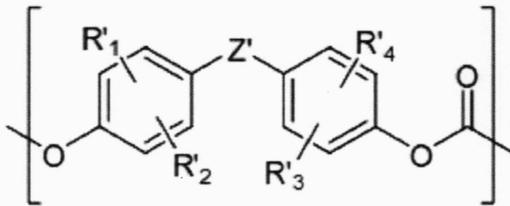
【0068】

好ましくは、前記ポリカーボネートは、下記化学式4で表される繰り返し単位を含む。

【0069】

【化9】

[化学式4]



20

【0070】

前記化学式4において、

$R'_{1} \sim R'_{4}$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z' は、非置換であるか、またはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、または C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、O、S、 SO 、 SO_2 、またはCOである。

30

【0071】

また、好ましくは、前記ポリカーボネートは、重量平均分子量が1,000~100,000 g/mol、より好ましくは10,000~35,000 g/molである。

【0072】

前記化学式4で表される繰り返し単位は、芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体が反応して形成される。前記使用可能な芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体は、前記化学式1で表される繰り返し単位で説明したものと同一である。

【0073】

好ましくは、前記化学式4の $R'_{1} \sim R'_{4}$ および Z' は、それぞれ先に説明した化学式1の $R_{1} \sim R_{4}$ およびZと同じである。

40

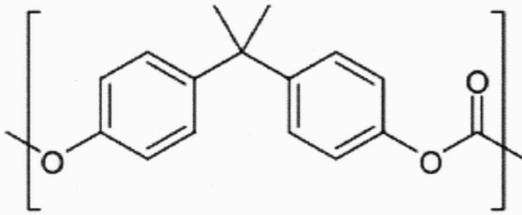
【0074】

また、好ましくは、前記化学式4で表される繰り返し単位は、下記化学式4-1で表される。

【0075】

【化 1 0】

[化学式 4 - 1]



10

【 0 0 7 6 】

そして、前記ポリカーボネート樹脂組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、光安定化剤、可塑剤、帯電防止剤、核剤、難燃剤、滑剤、衝撃補強剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、顔料、および染料からなる群より選択されたいずれか 1 つ以上を追加的に含んでもよい。

【 0 0 7 7 】

また、本発明は、前記ポリカーボネート樹脂組成物を含む物品を提供する。好ましくは、前記物品は、射出成形品である。

【 0 0 7 8 】

前記物品の製造方法は、本発明によるポリカーボネート樹脂組成物と、必要に応じて上述した添加剤とをミキサを用いて混合した後、前記混合物を押出機で押出成形してペレットに製造し、前記ペレットを乾燥させた後、射出成形機で射出する段階を含むことができる。

20

【発明の効果】

【 0 0 7 9 】

上記で説明したように、本発明によるコポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖に特定のポリシロキサン構造を導入して、ポリカーボネートの優れた物性を最大限に維持すると同時に耐薬品性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 0 】

【図 1】製造例 2 で製造した化合物の¹H NMR グラフである。

【図 2】製造例 1 で製造した化合物の¹H NMR グラフ（上段）と、これを用いて製造した実施例 1 のコポリカーボネートの¹H NMR グラフ（下段）である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 8 1 】

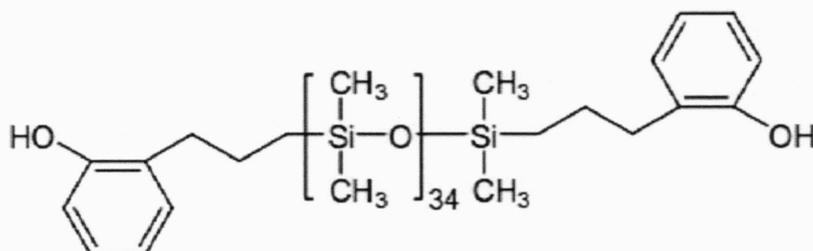
発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

製造例 1 : AP - PDMS (n = 3 4)

【 0 0 8 3 】

【化 1 1】



50

【0084】

オクタメチルシクロテトラシロキサン 47.60 g (160 mmol)、テトラメチルジシロキサン 2.40 g (17.8 mmol) を混合した後、前記混合物をオクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部対比の酸性白土 (DC-A3) 1 重量部と共に 3 L フラスコに入れて、60 で 4 時間反応させた。反応終了後、エチルアセテートで希釈し、セライトを用いて速やかにフィルタリングした。こうして得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンの繰り返し単位 (n) は、¹H NMR で確認した結果、34 であった。

【0085】

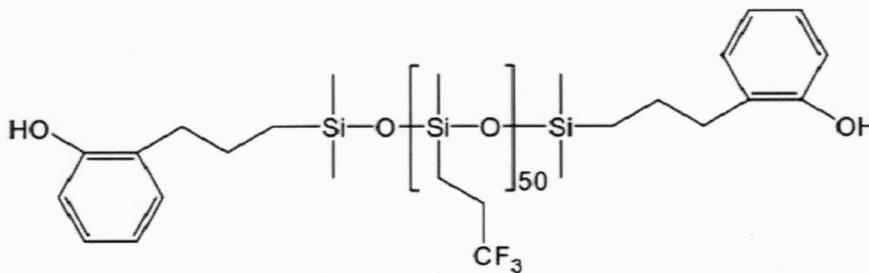
前記得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンに 2-アリルフェノール 4.81 g (35.9 mmol) とカルステット白金触媒 (Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g (50 ppm) を投入して、90 で 3 時間反応させた。反応終了後、未反応シロキサンは 120、1 torr の条件でエバポレーションして除去した。こうして得た末端変性ポリオルガノシロキサンを AP-PDMS (n = 34) と名付けた。AP-PDMS は薄黄色オイルであり、Varian 500 MHz を用いて ¹H NMR により繰り返し単位 (n) は 34 であることを確認し、それ以上の精製は必要でなかった。

【0086】

製造例 2 : Si-F-PDMS (m + l = 50)

【0087】

【化 12】



【0088】

オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびポリ(メチル-トリフルオロプロピル)ジメチルシロキサンの合計 35.70 g とテトラメチルジシロキサン 2.40 g (17.8 mmol) とを混合した後、この混合物をオクタメチルシクロテトラシロキサンおよびポリ(メチル-トリフルオロプロピル)ジメチルシロキサンの合計 100 重量部対比の酸性白土 (DC-A3) 1 重量部と共に 3 L フラスコ (flask) に入れて、60 で 4 時間反応させた。反応終了後、これをエチルアセテートで希釈し、セライト (celite) を用いて速やかにフィルタリングした。こうして得られた未変性ポリオルガノシロキサンの繰り返し単位 (m、l の合計) は、¹H NMR で確認した結果、50 であった。

【0089】

得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンにカルステット白金触媒 (Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g (50 ppm) を投入して、90 で 1 時間反応させた後、2-アリルフェノール 4.81 g (35.9 mmol) を追加的に投入して、3 時間さらに反応させた。反応終了後、未反応シロキサンは 120、1 torr の条件でエバポレーションして除去した。こうして液状の薄黄色透明な性質の変性ポリオルガノシロキサンを得た。

【0090】

この後、還流可能な 2,000 mL の三口フラスコにクロロホルム (CHCl₃) 1,000 mL (液状基準) を入れて、テレフタロイルクロライド 7.1 g を常温 (20 ~ 26) で窒素雰囲気を維持しながら 1 時間ゆっくり溶かした。そして、トリエチルアミン 25 g を投入して 1 時間反応させた後、前記変性ポリオルガノシロキサン 175 g を投入

10

20

30

40

50

して十分に反応させて前記化学式で表される化合物を製造し、 ^1H NMRで生成の有無を確認した。

【0091】

実施例 1

重合反応器に水1784 g、NaOH385 g、およびBPA（ビスフェノールA）232 gを入れて、 N_2 雰囲気下で混合して溶かした。これに、PTBP（para-tert-butylphenol）4.3 gと、製造例1で製造したAP-PDMS（ $n=34$ ）16.7 g、および製造例2で製造したSi-F-PDMS（ $m+1=50$ ）0.17 gの混合液（重量比99：1）をMC（methylene chloride）に溶解して入れた。その後、TPG（triphosgene）128 gをMCに溶かしてpHを11以上に維持させながら1時間投入して反応させた後、10分後にTEA（triethylamine）46 gを入れてカップリング（coupling）反応をさせた。総反応時間1時間20分経過後にpHを4に下げてTEAを除去し、蒸留水で3回洗浄して生成された重合体のpHを6～7の中性に合わせた。こうして得た重合体をメタノールとヘキサンとの混合溶液で再沈殿させて得た後、これを120℃で乾燥して、最終コポリカーボネートを得た。

10

【0092】

実施例 2

AP-PDMSの使用量を16 g、Si-F-PDMSの使用量を0.85 gに変更（重量比95：5）したことを除けば、実施例1と同様の方法で製造した。

20

【0093】

実施例 3

AP-PDMSの使用量を15.2 g、Si-F-PDMSの使用量を1.69 gに変更（重量比90：10）したことを除けば、実施例1と同様の方法で製造した。

【0094】

実施例 4

AP-PDMSの使用量を14.3 g、Si-F-PDMSの使用量を2.54 gに変更（重量比85：15）したことを除けば、実施例1と同様の方法で製造した。

【0095】

実施例 5

AP-PDMSの使用量を15.2 g、Si-F-PDMSの使用量を1.69 gに変更（重量比90：10）したことを除けば、実施例1と同様の方法でコポリカーボネートを製造した。そして、前記コポリカーボネートと分子量が約29,000の一般PC（比較例1）を8：2の重量比で混合した。

30

【0096】

比較例 1

重合反応器に水1784 g、NaOH385 g、およびBPA（ビスフェノールA）232 gを入れて、 N_2 雰囲気下で混合して溶かした。これに、PTBP（para-tert-butylphenol）4.86 gをMC（methylene chloride）に溶解して入れた。その後、TPG（triphosgene）128 gをMCに溶かしてpHを11以上に維持させながら1時間投入して反応させた後、10分後にTEA（triethylamine）46 gを入れてカップリング（coupling）反応をさせた。総反応時間1時間20分経過後にpHを4に下げてTEAを除去し、蒸留水で3回洗浄して生成された重合体のpHを6～7の中性に合わせた。こうして得た重合体をメタノールとヘキサンとの混合溶液で再沈殿させて得た後、これを120℃で乾燥して、最終コポリカーボネートを得た。

40

【0097】

比較例 2

重合反応器に水1784 g、NaOH385 g、およびBPA（ビスフェノールA）232 gを入れて、 N_2 雰囲気下で混合して溶かした。これに、PTBP（para-tert-

50

rt butylphenol) 4.3 gと、製造例1で製造したAP-PDMS (n = 34) 16.9 gをMC (methylene chloride) に溶解して入れた。その後、TPG (triphosgene) 128 gをMCに溶かしてpHを11以上に維持させながら1時間投入して反応させた後、10分後にTEA (triethylamine) 46 gを入れてカップリング (coupling) 反応をさせた。総反応時間1時間20分経過後にpHを4に下げてTEAを除去し、蒸留水で3回洗浄して生成された重合体のpHを6~7の中性に合わせた。こうして得た重合体をメタノールとヘキサンとの混合溶液で再沈殿させて得た後、これを120 で乾燥して、最終コポリカーボネートを得た。

【0098】

実験例

以下の方法で各物性を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0099】

1) 重量平均分子量 (Mw) : Agilent 1200 seriesを用いて、PSスタンダード (Standard) を利用したGPCで測定した。

【0100】

2) 常温および低温衝撃強度 : ASTM D256 (1/8 inch, Notched Izod) に基づいて常温および -30 (低温) で測定した。

【0101】

3) 流動性 (Melt Flow Rate; MFR) : ASTM D1238 (300、1.2 kgの条件) に基づいて測定した。

【0102】

4) YI (Yellow Index) : ASTM D1925 に基づいて測定した。

【0103】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
Mw (g/mol)	30,000	30,000	30,000	30,000	28,000	30,000	30,000
常温衝撃強度 (J/mol)	900	950	980	990	850	870	750
低温衝撃強度 (J/mol)	850	910	940	950	750	200	600
YI	3.2	3.3	3.5	3.7	2.5	1.2	4

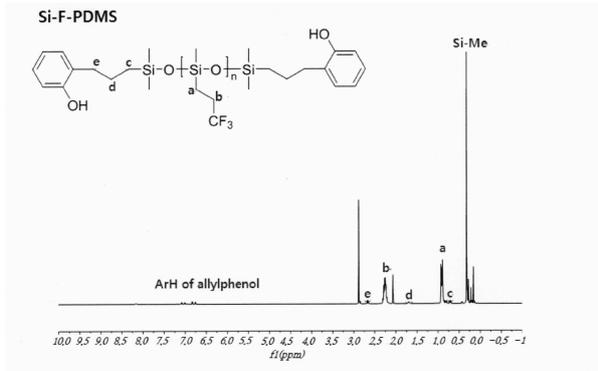
【0104】

前記表1に示されるように、実施例1~5で製造したコポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖に2種の特定のポリシロキサン構造を導入することによって、一般的なポリカーボネートである比較例1と、ポリカーボネートの主鎖に1種のポリシロキサン構造を導入した比較例2と比較しても、同等水準の常温および低温衝撃強度を示すことを確認することができる。

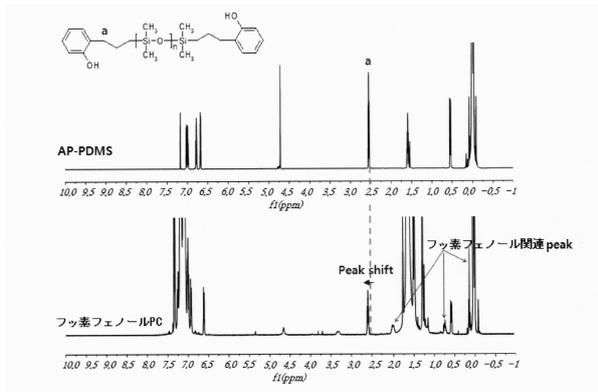
【0105】

また、前記実施例1~5のコポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖に1種のポリシロキサン構造を導入した比較例2と比較して、YI (Yellow Index) も改善されたことを確認することができる。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ホン、ム - ホ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 パン、ヒョン - ミン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、キ - チェ
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 国際公開第2016/089171(WO, A1)
国際公開第2015/089118(WO, A1)
特開平05-127411(JP, A)
国際公開第2016/089026(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 64/00 - 64/42
C08L 1/00 - 101/16
CAplus/REGISTRY(STN)