



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0071475  
(43) 공개일자 2017년06월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 69/00* (2006.01) *C08G 64/04* (2006.01)  
*C08K 5/523* (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)  
*G01N 30/88* (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08L 69/00* (2013.01)  
*C08G 64/04* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7006911
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월15일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/079239
- (87) 국제공개번호 WO 2016/060220  
 국제공개일자 2016년04월21일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2014-212778 2014년10월17일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**이데미쓰 고산 가부시킴가이사**  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1번 1코
- (72) 발명자  
**다키토 마사미**  
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1  
**도리이 다카히로**  
 일본 지바켄 이치하라시 아네사키카이간 1번치 1  
**나카에 미츠클**  
 일본 도쿄도 미나토쿠 시바 4초메 2방 3코 니치유  
 시바 비루 6카이
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

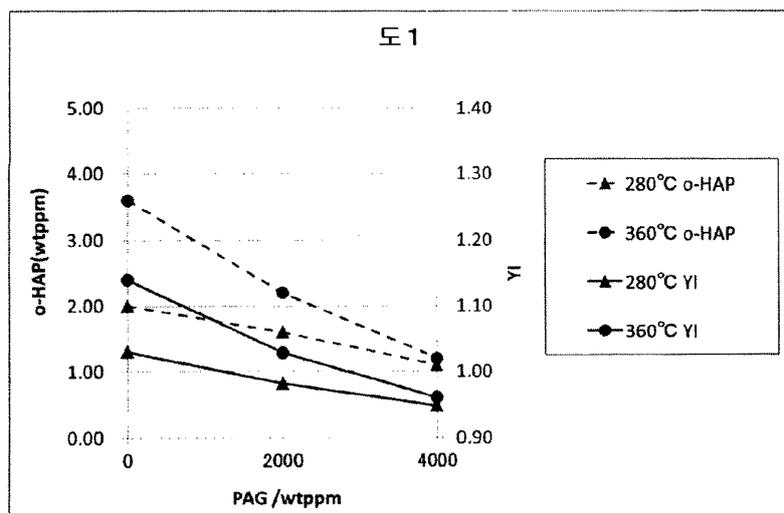
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트 수지 조성물**

**(57) 요약**

방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 아릴기를 갖는 인계 화합물 (B) 0.005 ~ 1 질량부, 및 특정한 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 0.005 ~ 5 질량부를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물로서, 상기 인계 화합물 (B) 은, 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 방치했을 때에 1500 시간 후에 분해되어 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이, 상기 인계 화합물 (B) 에 대해 5 질량% 이하이고, 상기 인계 화합물 (B) 은, 질소 분위기 하, 시차 열-열 중량 측정기를 사용하여, 중량을 측정한 경우에 측정 전의 중량으로부터 2 % 의 중량이 감소되는 온도가 340 °C 이상인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*C08K 5/523* (2013.01)

*C08L 71/02* (2013.01)

*G01N 30/88* (2013.01)

*G02B 1/04* (2013.01)

*G01N 2030/885* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 아릴기를 갖는 인계 화합물 (B) 0.005 ~ 1 질량부, 및 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 0.005 ~ 5 질량부를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물로서,

상기 인계 화합물 (B) 은, 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 방치했을 때에 1500 시간 후에 분해되어 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이, 상기 인계 화합물 (B) 에 대해 5 질량% 이하이고,

상기 인계 화합물 (B) 은, 질소 분위기 하, 시차 열-열 중량 측정 (TG-DTA) 기를 사용하여, 중량을 측정한 경우에 측정 전의 중량으로부터 2 % 의 중량이 감소되는 온도가 340 °C 이상이고,

상기 폴리에테르 화합물 (C) 이 하기 식 (1) 로 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.



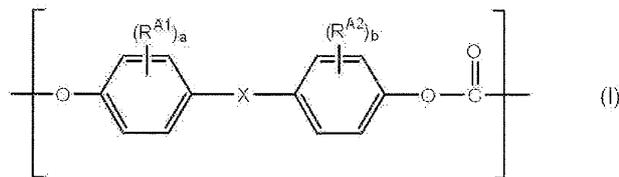
(식 중, R<sup>C1</sup> 및 R<sup>C2</sup> 는, 탄소수 1 이상의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>C1</sup> 과 R<sup>C2</sup> 는, 동일해도 되고 상이해도 된다. m + n 은 5 이상 300 미만이다. m 이 2 이상인 경우에 R<sup>C1</sup> 은, 동일해도 되고 상이해도 되며, n 이 2 이상인 경우에 R<sup>C2</sup> 는, 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sup>C3</sup> 및 R<sup>C4</sup> 는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 30 의 알카노일기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케노일기, 또는 글리시딜기를 나타내고, R<sup>C3</sup> 과 R<sup>C4</sup> 는, 동일해도 되고 상이해도 된다)

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 가, 주사슬이 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트인 폴리카보네이트 수지 조성물.

[화학식 1]



(식 중, R<sup>A1</sup> 및 R<sup>A2</sup> 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, R<sup>A1</sup> 과 R<sup>A2</sup> 는 동일해도 되고 상이해도 된다. X 는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O- 또는 -CO- 를 나타내고, a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. a 가 2 이상인 경우에는 R<sup>A1</sup> 은 동일해도 되고 상이해도 되며, b 가 2 이상인 경우에는 R<sup>A2</sup> 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

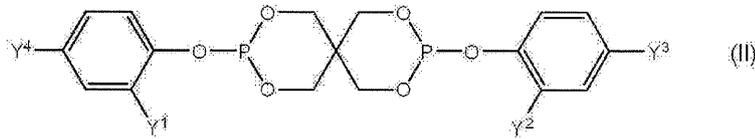
상기 인계 화합물 (B) 이, 포스파이트 구조를 갖는 인계 화합물인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인계 화합물 (B) 이, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물인 폴리카보네이트 수지 조성물.

[화학식 2]



(식 중,  $Y^1 \sim Y^4$  는, 탄소수 6 ~ 15 의 탄화수소기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다)

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

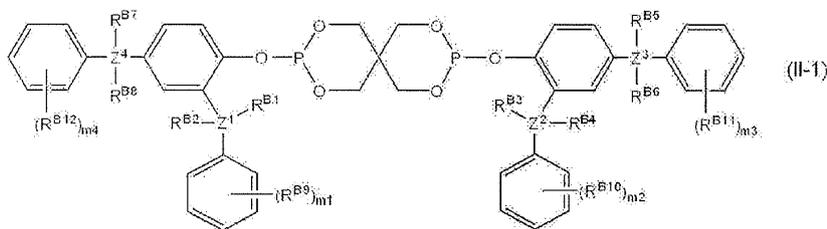
상기 식 (II) 에 있어서의  $Y^1 \sim Y^4$  가, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 쿠밀기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 페닐기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 혹은 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 비페닐기인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인계 화합물 (B) 이, 하기 일반식 (II-1) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물인 폴리카보네이트 수지 조성물.

[화학식 3]



(식 중,  $R^{B1} \sim R^{B8}$  은, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $R^{B1}$  과  $R^{B2}$ ,  $R^{B3}$  과  $R^{B4}$ ,  $R^{B5}$  와  $R^{B6}$ ,  $R^{B7}$  과  $R^{B8}$  은, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.  $R^{B9} \sim R^{B12}$  는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $m1 \sim m4$  는 0 ~ 5 의 정수이고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $Z^1 \sim Z^4$  는, 단결합 또는 탄소 원자를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $Z^1 \sim Z^4$  가 단결합을 나타내는 경우,  $R^{B1} \sim R^{B8}$  은 일반식 (II-1) 로부터 제외된다)

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인계 화합물 (B) 이, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에테르 화합물 (C) 이, 식 (1) 중의  $R^{C1}$ ,  $R^{C2}$  가 탄소수 2 ~ 5 의 알킬렌기로서,  $R^{C3}$ ,  $R^{C4}$  가 수소 원자

로 나타내는 폴리옥시알킬렌글리콜인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 이 9000 ~ 50000 인 폴리카보네이트 수지 조성물.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 측정 방법 (2) 에 의해 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양이 2.0 질량ppm 이하, 측정 방법 (1) 로 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양이, 측정 방법 (2) 로 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양의 2 배량 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

측정 방법 (1)

폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.

이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.

측정 방법 (2)

폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.

이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 측정 방법 (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값이 1.2 이하이고, 측정 방법 (3) 과 측정 방법 (4) 에 의해 측정되는 YI 값의 차가 0.1 이하인 폴리카보네이트 수지 조성물.

측정 방법 (3)

폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.

분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.

측정 방법 (4)

폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.

분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.

**청구항 12**

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물을 280 ~ 360 °C 의 온도에서 성형하는, 광학 성형품의 제조 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 광학 성형품.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서,

광학 성형품이 도광 부재인 광학 성형품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 방향족 폴리카보네이트는, 투명성, 기계적 성질, 열적 성질, 전기적 성질 및 내후성 등이 우수하고, 그 특성을 살려 도광판, 렌즈, 광 파이버 등의 광학 성형품에 사용되고 있다. 그러나, 그 투명성을 나타내는 지표의 하나인 광선 투과율은 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등에 비해 낮다. 따라서, 방향족 폴리카보네이트제의 도광판과 광원으로부터 먼 광원체를 구성한 경우, 휘도가 낮다는 문제가 있었다. 그 때문에, 방향족 폴리카보네이트제의 도광판에 있어서의 휘도 및 광선 투과율을 높이는 방법에 대해 개발이 진행되고 있다.

[0003] 특허문헌 1 에는, 백탁이나 투과율의 저하가 없고, 투과율 및 색상이 양호한 도광판용 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여, 방향족 폴리카보네이트 수지에 대하여, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜을 주체로 한 폴리옥시알킬렌글리콜 또는 그 지방산 에스테르를 함유시킨 도광판용 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 특허문헌 1 의 방법에서는, 폴리옥시알킬렌글리콜의 내열성이 낮기 때문에, 320 ℃ 를 초과하는 온도에서 성형하거나 성형 사이클이 길어지면, 황변이 커지고, 휘도 및 광선 투과율이 크게 저하되어 버려, 도광 제품의 광학 성능에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또한, 340 ℃ 를 초과하는 온도에서 성형한 경우에는, 폴리옥시알킬렌글리콜의 분해 가스에 의해, 성형품 표면에 실버 흔적도 발생하여, 도광 제품으로서의 기능을 다할 수 없게 되어 버린다. 이 때문에, 유동성을 높이기 위해서 온도를 높이는 것이 제한되어, 박육, 대면적의 도광판은 성형할 수 없고, 280 ℃ 전후의 저온에서 성형하는, 일부의 소형 도광판의 성형 재료에 한정되어, 실용 범위가 좁고, 충분하지 않다.

[0005] 특허문헌 2 에는, 특허문헌 1 의 방법의 결점인 내열 부족을 개선시켜, 고온에서의 성형에도 견딜 수 있는 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여, 방향족 폴리카보네이트 수지에 폴리옥시테트라 메틸렌폴리옥시에틸렌글리콜을 배합하여 이루어지는 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2 의 방법에 의하면, 280 ~ 340 ℃ 의 온도역에서 황변되지 않고 성형 가능하다.

[0006] 한편, 특허문헌 3 에는, 고온 성형에서의 열 안정성이 우수하고, 또, 광선 투과율 및 휘도가 우수하며, 내습열 시험 후에 변색이나 내부 크랙이 발생하지 않는 성형품을 얻을 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여, 방향족 폴리카보네이트 수지에 특정한 디포스파이트 화합물 및 지환식 에폭시 화합물을 함유 시킨 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 3 의 방법에 의하면, 340 ℃ 를 초과하는 온도에서 황변되지 않고 성형 가능하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4069364호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2011/083635호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2013/088796호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 최근, 도광판의 추가적인 박육화가 진행되고 있고, 340 ℃ 를 초과하는 온도, 특히 360 ℃ 를 초과하는 온도에

서 성형을 실시하는 경우가 있다. 이 관점에서는, 특허문헌 2 의 방법으로는 불충분하여, 추가적인 개량이 요구되고 있다.

[0009] 한편, 박육화가 불필요한 일부의 소형 도광관은, 280 °C 전후의 저온에서 성형되고 있다. 그 때문에, 보다 폭넓은 온도역에서 황변되지 않고 성형 가능한 방향족 폴리카보네이트 수지 조성물이 요구되고 있다. 그러나, 특허문헌 3 의 방법에서는, 고온 성형에서의 열 안정성은 우수하지만, 300 °C 미만의 성형 온도역에서는 충분한 성능을 발휘할 수 없다.

[0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자들은, 예의 연구를 거듭한 결과, 방향족 폴리카보네이트 수지에, 내열성과 내가수분해성이 우수한 특정한 인계 화합물과 폴리에테르 화합물을 특정량 배합함으로써, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 알아내었다. 그 작용 기구에 대해 발명자들은 예의 분석을 거듭하여, 메커니즘을 분명히 하여 본 발명을 완성하였다.

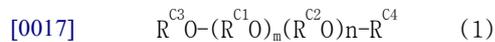
[0012] 즉, 본 발명은, 이하의 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그것을 사용한 광학 성형품을 제공하는 것이다.

[0013] <1> 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 아릴기를 갖는 인계 화합물 (B) 0.005 ~ 1 질량부, 및 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 0.005 ~ 5 질량부를 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물로서,

[0014] 상기 인계 화합물 (B) 은, 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 방치했을 때에 1500 시간 후에 분해되어 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이, 상기 인계 화합물 (B) 에 대해 5 질량% 이하이고,

[0015] 상기 인계 화합물 (B) 은, 질소 분위기 하, 시차 열-열 중량 측정 (TG-DTA) 기를 사용하여, 중량을 측정할 경우에 측정 전의 중량으로부터 2 % 의 중량이 감소되는 온도가 340 °C 이상이고,

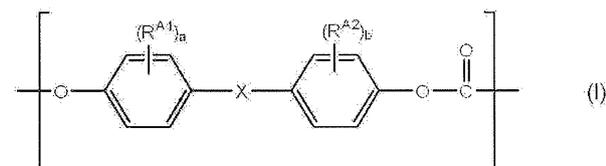
[0016] 상기 폴리에테르 화합물 (C) 이 하기 식 (1) 로 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.



[0018] (식 중,  $R^{C1}$  및  $R^{C2}$  는, 탄소수 1 이상의 알킬렌기를 나타내고,  $R^{C1}$  과  $R^{C2}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $m + n$  은 5 이상 300 미만이다.  $m$  이 2 이상인 경우에  $R^{C1}$  은, 동일해도 되고 상이해도 되며,  $n$  이 2 이상인 경우에  $R^{C2}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $R^{C3}$  및  $R^{C4}$  는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 30 의 알카노일기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케노일기, 또는 글리시딜기를 나타내고,  $R^{C3}$  과  $R^{C4}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0019] <2> 상기 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 가, 주사슬이 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트인, 상기 <1> 에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0020] [화학식 1]



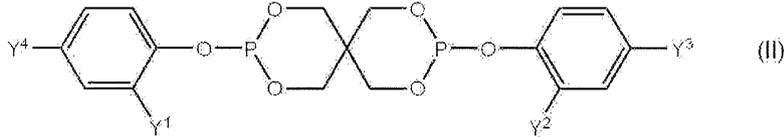
[0022] (식 중,  $R^{A1}$  및  $R^{A2}$  는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고,  $R^{A1}$  과  $R^{A2}$  는 동일해도 되고 상이해도 된다.  $X$  는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-O-$  또는  $-CO-$  를 나타내고,  $a$  및  $b$  는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.  $a$  가 2 이상인 경우에는  $R^{A1}$  은 동일해도 되고 상이해도 되며,

b 가 2 이상인 경우에는 R<sup>A2</sup> 는 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0023] <3> 상기 인계 화합물 (B) 이, 포스파이트 구조를 갖는 인계 화합물인, 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0024] <4> 상기 인계 화합물 (B) 이, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 펜타에리트릴리디포스파이트 화합물인, 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0025] [화학식 2]



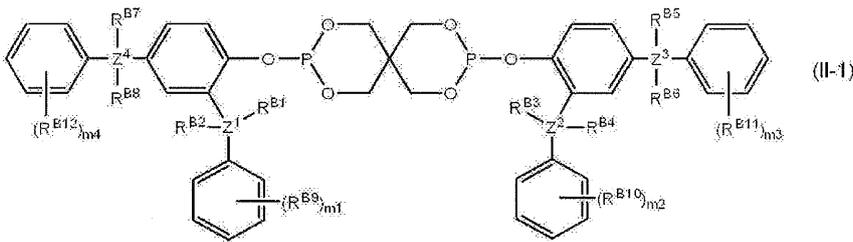
[0026]

(식 중, Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>4</sup> 는, 탄소수 6 ~ 15 의 탄화수소기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0028] <5> 상기 식 (II) 에 있어서의 Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>4</sup> 가, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 쿠밀기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 페닐기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 혹은 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 비페닐기인, 상기 <4> 에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0029] <6> 상기 인계 화합물 (B) 이, 하기 일반식 (II-1) 로 나타내는 펜타에리트릴리디포스파이트 화합물인, 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0030] [화학식 3]



[0031]

[0032] (식 중, R<sup>B1</sup> ~ R<sup>B8</sup> 은, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sup>B1</sup> 과 R<sup>B2</sup>, R<sup>B3</sup> 과 R<sup>B4</sup>, R<sup>B5</sup> 와 R<sup>B6</sup>, R<sup>B7</sup> 과 R<sup>B8</sup> 은, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다. R<sup>B9</sup> ~ R<sup>B12</sup> 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. m1 ~ m4 는 0 ~ 5 의 정수이고, 동일해도 되고 상이해도 된다. Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>4</sup> 는, 단결합 또는 탄소 원자를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>4</sup> 가 단결합을 나타내는 경우, R<sup>B1</sup> ~ R<sup>B8</sup> 은 일반식 (II-1) 로부터 제외된다)

[0033] <7> 상기 인계 화합물 (B) 이, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트릴리디포스파이트인, 상기 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0034] <8> 상기 폴리에테르 화합물 (C) 이, 식 (1) 중의 R<sup>C1</sup>, R<sup>C2</sup> 가 탄소수 2 ~ 5 의 알킬렌기로서, R<sup>C3</sup>, R<sup>C4</sup> 가 수소 원자로 나타내는 폴리옥시알킬렌글리콜인, 상기 <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0035] <9> 상기 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 이 9000 ~ 50000 인, 상기 <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0036] <10> 하기 측정 방법 (2) 에 의해 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양이 2.0 질량ppm 이하, 측정 방법 (1) 로 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양이, 측정 방법 (2) 로 측정되는 o-하이드록시아세트페논의 양의 2 배량 이하인, 상기 <1> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0037] 측정 방법 (1)

[0038] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가

360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.  
 이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.

[0039] 측정 방법 (2)

[0040] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.  
 이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.

[0041] <11> 하기 측정 방법 (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값이 1.2 이하이고, 측정 방법 (3) 과 측정 방법 (4) 에 의해 측정되는 YI 값의 차가 0.1 이하인, 상기 <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물.

[0042] 측정 방법 (3)

[0043] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.  
 분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.

[0044] 측정 방법 (4)

[0045] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다.  
 분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.

[0046] <12> 상기 <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 폴리카보네이트 수지 조성물을 280 ~ 360 °C 의 온도에서 성형하는 광학 성형품의 제조 방법.

[0047] <13> 상기 <12> 에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 광학 성형품.

[0048] <14> 광학 성형품이 도광 부재인, 상기 <13> 에 기재된 광학 성형품.

**발명의 효과**

[0049] 본 발명에 의하면, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그것을 사용한 광학 성형품을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0050] 도 1 은, 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형했을 때의 성형품의 YI 값과, 발생하는 o-하이드록시아세트페논 발생량과 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물에 첨가한 폴리에테르의 첨가량의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 2 는, 일반적으로 사용되는 인계 화합물을 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형했을 때의 성형품의 YI 값과, 발생하는 o-하이드록시아세트페논 발생량과 일반적으로 사용되는 인계 화합물을 함유하는 폴리카보네이트 수지 조성물에 첨가한 폴리에테르의 첨가량의 관계를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0051] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 특정한 인계 화합물 (B) 0.005 ~ 1 질량부 및 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 0.005 ~ 5 질량부를 함유한다.

[0052] 본 발명자들은, 내열 성능이 높고, 내가수분해성이 우수한 특정한 인계 화합물 (B) 및 폴리에테르 화합물 (C) 을 병용함으로써, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 알아내었다. 즉, 특정한 인계 화합물 (B) 및 폴리에테르 화합물 (C) 을 병용함으로써 상호 작용하여, 가공열의 영향에 의해 폴리카보네이트 수지로부터 생성되는 황변 성분이나 열 열화를 효율적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 340 °C 를 초과하는 고온 성형이라도, 광학 성능을 저해하지 않

고 성형할 수 있음과 함께, 장기적으로 안정된 성능을 유지하는 성형체가 얻어진다.

[0053]

[성분 (A) : 방향족 폴리카보네이트 수지 (A)]

[0054]

본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 함유되는 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 로는, 특별히 제한 없이, 공지된 방법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0055]

예를 들어, 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 용액법 (계면 중축합법) 또는 용융법 (에스테르 교환법) 에 의해 제조한 것, 즉, 말단 정지제의 존재 하에, 2 가 페놀과 포스겐을 반응시키는 계면 중축합법, 또는 말단 정지제의 존재 하에, 2 가 페놀과 디페닐카보네이트 등을 에스테르 교환법 등에 의해 반응시켜 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0056]

2 가 페놀로는, 여러 가지 것을 들 수 있지만, 특히 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 [비스페놀 A], 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 4,4'-디하이드록시디페닐, 비스(4-하이드록시페닐)시클로알칸, 비스(4-하이드록시페닐)옥사이드, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 비스(4-하이드록시페닐)술폰사이드 및 비스(4-하이드록시페닐)케톤 등을 들 수 있다. 이 외에, 하이드로퀴논, 레조르신 및 카테콜 등을 들 수도 있다. 이것들은, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 되지만, 이것들 중에서, 비스(하이드록시페닐)알칸계가 바람직하고, 특히 비스페놀 A 가 바람직하다.

[0057]

카보네이트 전구체로는, 카르보닐할라이드, 카르보닐에스테르, 또는 할로포르메이트 등이고, 구체적으로는 포스겐, 2 가 페놀의 디할로포르메이트, 디페닐카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 등이다.

[0058]

또한, 본 발명에 있어서 성분 (A) 는, 분기 구조를 가지고 있어도 되고, 분기체로는, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄,  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -트리스(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아이소프로필벤젠, 플로로글루신, 트리멜리트산 및 1,3-비스(*o*-크레졸) 등이 있다.

[0059]

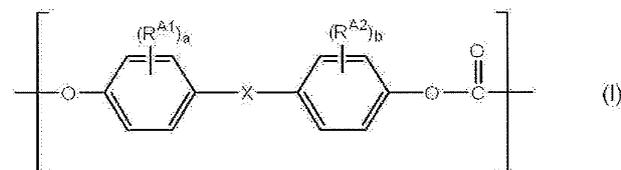
말단 정지체로는, 1 가의 카르복실산과 그 유도체나, 1 가의 페놀을 사용할 수 있다. 예를 들어, *p*-tert-부틸페놀, *p*-페닐페놀, *p*-쿠밀페놀, *p*-퍼플루오로노닐페놀, *p*-(퍼플루오로노닐페닐)페놀, *p*-(퍼플루오로옥실페닐)페놀, *p*-tert-퍼플루오로부틸페놀, 1-(*p*-하이드록시벤질)퍼플루오로데칸, *p*-[2-(1H,1H-퍼플루오로트리도데실옥시)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필]페놀, 3,5-비스(퍼플루오로헥실옥시)카르보닐페놀, *p*-하이드록시벤조산 퍼플루오로도데실, *p*-(1H,1H-퍼플루오로옥틸옥시)페놀, 2H,2H,9H-퍼플루오로노난산, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 등을 들 수 있다.

[0060]

방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 로는, 주사슬이 하기 일반식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트인 것이 바람직하다.

[0061]

[화학식 4]



[0062]

(식 중,  $R^{A1}$  및  $R^{A2}$  는, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고,  $R^{A1}$  과  $R^{A2}$  는 동일해도 되고 상이해도 된다. X 는 단결합, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬리덴기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 ~ 15 의 시클로알킬리덴기, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O- 또는 -CO- 를 나타내고, a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. a 가 2 이상인 경우에는  $R^{A1}$  은 동일해도 되고 상이해도 되며, b 가 2 이상인 경우에는  $R^{A2}$  는 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0064]

$R^{A1}$  및  $R^{A2}$  로 나타내는 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기 (「각종」이란, 직사슬상 및 모든 분기사슬상인 것을 포함하는 것을 나타내고, 이하 동일하다), 각종 펜틸기, 각종 헥실기를 들 수 있다.  $R^{A1}$  및  $R^{A2}$  로 나타내는 알콕시기로는, 알킬기 부위가 상기 알킬기인 경우를 들 수 있다.

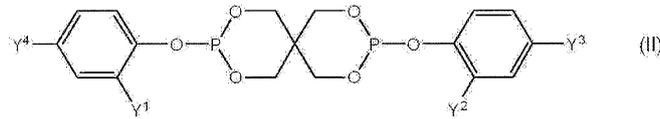
- [0065]  $R^{A1}$  및  $R^{A2}$  로는, 모두, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기이다.
- [0066] X 로 나타내는 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기가 바람직하다. X 로 나타내는 알킬리덴기로는, 에틸리덴기, 이소프로필리덴기 등을 들 수 있다. X 로 나타내는 시클로알킬렌기로는, 시클로펜탄디일기나 시클로헥산디일기, 시클로옥탄디일기 등을 들 수 있고, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬렌기가 바람직하다. X 로 나타내는 시클로알킬리덴기로는, 예를 들어, 시클로헥실리덴기, 3,5,5-트리메틸시클로헥실리덴기, 2-아다만틸리덴기 등을 들 수 있고, 탄소수 5 ~ 10 의 시클로알킬리덴기가 바람직하고, 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬리덴기가 보다 바람직하다.
- [0067] a 및 b 는, 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, 바람직하게는 0 ~ 2, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.
- [0068] 본 발명에 있어서, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 는, 얻어지는 성형체의 투명성, 기계적 특성, 열적 특성 등의 관점에서, 비스페놀 A 구조를 갖는 폴리카보네이트 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 비스페놀 A 구조를 갖는 폴리카보네이트 수지로는, 구체적으로는 상기 일반식 (I) 에 있어서, X 가 이소프로필리덴기인 것을 들 수 있다. 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 중의 비스페놀 A 구조를 갖는 폴리카보네이트 수지의 함유량은, 바람직하게는 50 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 75 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 85 ~ 100 질량% 이다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 성분 (A) 의 점도 평균 분자량 (Mv) 은, 유동성의 관점에서, 바람직하게는 9000 ~ 50000, 보다 바람직하게는 10000 ~ 30000, 더욱 바람직하게는 11000 ~ 25000 이다. 특히, 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 도광판 등의 박육 광학 성형품으로서 사용하는 경우에는, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 의 Mv 는 9000 ~ 17000 인 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 이 점도 평균 분자량 (Mv) 은, 우베로데형 점도계를 사용하여, 20 °C 에 있어서의 염화메틸렌 용액 (농도 : g/l) 의 점도를 측정하고, 이것으로부터 극한 점도  $[n]$  를 구하여, 하기의 Schnell 의 식에 의해 산출한다.
- [0071]  $[n] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$
- [0072] [성분 (B) : 아릴기를 갖는 인계 화합물 (B)]
- [0073] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 함유되는 인계 화합물 (B) 은, 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 방치했을 때에 1500 시간 후에 분해되어 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이, 상기 인계 화합물 (B) 에 대해 5 질량% 이하, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1 질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5 질량% 이하가 되는 화합물이다. 즉, 본 발명에 사용되는 인계 화합물 (B) 은, 내가수분해성이 우수하고, 페놀 구조를 갖는 화합물의 생성량이 적은 것이다. 또한, 상기의 페놀 구조를 갖는 화합물의 양은, 가스 크로마토그래피에 의해 정량할 수 있고, 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0074] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 함유되는 인계 화합물 (B) 은, 질소 분위기 하, 시차 열-열 중량 측정 (TG-DTA) 기를 사용하여, 중량을 측정한 경우에 측정 전의 중량으로부터 2 % 의 중량이 감소되는 온도가 340 °C 이상이다.
- [0075] 여기서, 2 % 의 중량이 감소되는 온도가 345 °C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350 °C 이상이다.
- [0076] 종래의 펜타에리트리톨디포스파이트 구조를 갖는 포스파이트계 산화 방지제는, 통상적인 폴리카보네이트 수지의 가공 온도에서는 양호한 산화 방지 작용을 발휘하지만, 340 °C 를 초과하는 고온도에서는 열 분해를 일으켜, 산화 방지 작용을 급격하게 잃는다. 나아가서는, 열 분해에 의해 황변화의 원인물을 자체적으로 생성하므로, 내열 부족이 과제이다. 또, 포스파이트계 산화 방지제는 가수분해되기 쉬운 것이 많아, 도광판의 내습열 시험에 있어서, 도광판 내의 산화 방지제가 가수분해되고, 그 분해물의 영향에 의해 도광판이 변색 또는 백탁되는 문제가 발생하기 쉽다. 국제 공개 제2013/088796호에는, 내열성 및 내가수분해성의 양 요구 특성을 만족시킬 수 있는 산화 방지제로서, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트로 대표되는 특정한 디포스파이트계 산화 방지제가 유효하다는 것이 개시되어 있다.
- [0077] 그러나, 국제 공개 제2013/088796호의 방법에서는, 내습열성의 관점에서 지환식 에폭시 화합물을 필요로 한다. 또, 이 방법에서는, 고온 성형에서의 열 안정성은 우수하지만, 300 °C 미만의 성형 온도역에서는 충분한 성

능을 발현할 수 없다.

[0078] 본 발명자들은, 특정한 인계 화합물 (B) 을 폴리에테르 화합물 (C) 과 병용함으로써, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 알아내었다.

[0079] 본 발명에 사용되는 인계 화합물 (B) 은, 바람직하게는 포스파이트 구조를 갖는 인계 화합물이고, 보다 바람직하게는 하기 일반식 (II) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물이다.

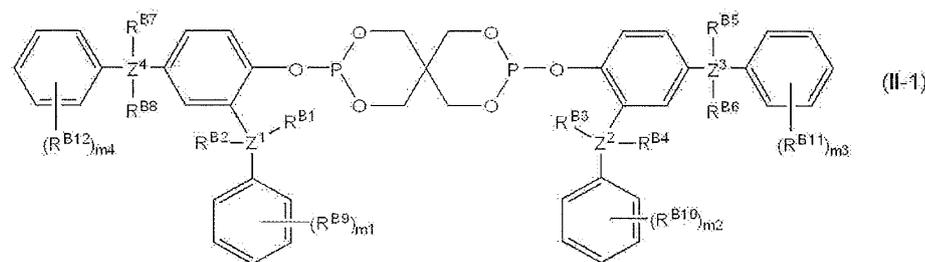
[0080] [화학식 5]



[0081] 식 중,  $Y^1 \sim Y^4$  는, 탄소수 6 ~ 15 의 탄화수소기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다. 또,  $Y^1 \sim Y^4$  는, 바람직하게는 각각 독립적으로 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 쿠밀기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 페닐기, 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 나프틸기, 혹은 무치환이어도 되고 치환되어 있어도 되는 비페닐기이다.

[0083] 본 발명에 사용되는 인계 화합물 (B) 은, 바람직하게는 하기 일반식 (II-1) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물이다.

[0084] [화학식 6]

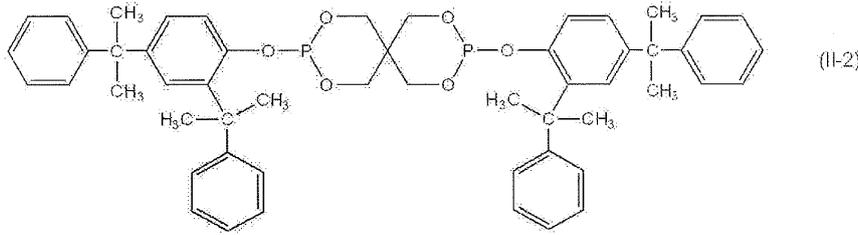


[0085] 식 중,  $R^{B1} \sim R^{B8}$  은, 알킬기 또는 알케닐기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $R^{B1}$  과  $R^{B2}$ ,  $R^{B3}$  과  $R^{B4}$ ,  $R^{B5}$  와  $R^{B6}$ ,  $R^{B7}$  과  $R^{B8}$  은, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.  $R^{B9} \sim R^{B12}$  는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $m1 \sim m4$  는 0 ~ 5 의 정수이고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $Z^1 \sim Z^4$  는, 단결합 또는 탄소 원자를 나타내고, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $Z^1 \sim Z^4$  가 단결합을 나타내는 경우,  $R^{B1} \sim R^{B8}$  은 일반식 (II-1) 로부터 제외된다.  $R^{B1} \sim R^{B8}$  은, 바람직하게는 탄소수 1 이상 5 이하이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1 이상 3 이하이고, 가장 바람직하게는 탄소수 1 이다.  $R^{B9} \sim R^{B12}$  는, 수소 원자인 것이 바람직하다.  $m1 \sim m4$  는, 0 ~ 3 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 이며, 가장 바람직하게는 0 이다.  $Z^1 \sim Z^4$  는, 탄소 원자인 것이 바람직하다.

[0087] 상기 일반식 (II) 또는 (II-1) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물은, 3 염화인 및 펜타에리트리톨에 염소계 용제를 첨가하여 펜타에리트리톨디클로로포스파이트를 얻은 후, 방향족계 용제 및 유기 질소 함유 염기 화합물의 존재 하에서 가열 혼합함으로써 얻을 수 있다 (예를 들어 일본 공개특허공보 2004-018406호를 참조).

[0088] 상기 일반식 (II) 또는 (II-1) 로 나타내는 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물 중에서도, 폴리카보네이트 수지 조성물에 대해 내열성 및 내가수분해성을 양호하게 부여할 수 있고, 또 입수 용이한 점에서, 하기 식 (II-2) 로 나타내는 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트가 특히 바람직하다. 이 화합물은 시판품으로서 입수 가능하고, 예를 들어 Dover Chemical 사 제조의 「Doverphos (등록 상표) S-9228PC」 를 사용할 수 있다.

[0089] [화학식 7]



[0090]

[0091] 통상적인 펜타에리트리톨디포스파이트 화합물의 내열성은, 시차 열-열 중량 측정 (TG-DTA) 기를 사용하여, 질소 분위기 하에서 측정된 98 % 유지율 온도가 240 ~ 280 °C 정도이다. 이에 반해, 상기에 나타내는 비스(2,4-디쿠밀페놀)펜타에리트리톨디포스파이트는 98 % 유지율 온도가 340 °C 이상이다. 이와 같은 내열성을 갖기 때문에, 340 °C 를 초과하는 고온 성형이라도, 그 성능을 저해하는 경우는 없다. 오히려 고온에서 성형하는 것이, 산화 방지 작용이 활성화되는 경향이 있다.

[0092] 폴리카보네이트 수지 성형체의 가수분해는, 주로, 함유되는 인계 산화 방지제의 가수분해에 의해 생성되는 유리(遊離) 페놀, 인산이 원인으로 발생된다. 이 때문에, 가수분해가 진행되기 쉬운 인계 산화 방지제를 사용하면, 폴리카보네이트 성형체 자체가 가수분해되어 분자량이 저하, 백탁화된다.

[0093] 본 발명에서 사용되는 인계 화합물 (B) 은, 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 방치했을 때에, 1500 시간 후에 가수분해되어 발생하는 유리페놀, 인산량이, 종래의 펜타에리트리톨디포스파이트 구조에 비해 1/100 이하였다. 이와 같이 내가수분해성이 우수하므로, 장기 보관한 것을 사용했다고 해도, 가수분해물이 혼입되는 경우는 없고, 성형체에 배합된 후에도 가수분해는 잘 일어나지 않는다. 따라서, 당해 인계 화합물 (B) 을 배합하고 있는 폴리카보네이트 수지 조성물을 사용한 성형체는, 광학 특성을 떨어뜨리지 않고 장기적으로 안정적으로 사용할 수 있다.

[0094] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 있어서의 인계 화합물 (B) 의 함유량은, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻는 관점에서, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 0.005 ~ 1 질량부이고, 바람직하게는 0.01 ~ 0.8 질량부, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 0.5 질량부, 더욱 바람직하게는, 0.03 ~ 0.3 질량부이다.

[0095] [성분 (C) : 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C)]

[0096] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 함유되는 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 은 하기 식 (1) 로 나타낸다.



[0098] 식 중,  $R^{C1}$  및  $R^{C2}$  는, 탄소수 1 이상의 알킬렌기를 나타내고,  $R^{C1}$  과  $R^{C2}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $m + n$  은 5 이상 300 미만이다.  $m$  이 2 이상인 경우에  $R^{C1}$  은, 동일해도 되고 상이해도 되며,  $n$  이 2 이상인 경우에  $R^{C2}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다.  $R^{C3}$  및  $R^{C4}$  는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 30 의 알카노일기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케노일기, 또는 글리시딜기를 나타내고,  $R^{C3}$  과  $R^{C4}$  는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0099]  $R^{C1}$  및  $R^{C2}$  는, 탄소수 1 ~ 8 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하며, 1 ~ 5 가 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 2 ~ 5 이다. 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0100]  $(R^{C1}O)_m$  으로 나타내는 폴리옥시알킬렌기는, 폴리옥시에틸렌기나 폴리옥시프로필렌기 등의 단일의 옥시알킬렌 단위를 반복 단위로써 갖는 것에 한정되지 않고, 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위 등 탄소수가 상이한 복수의 옥시알킬렌 단위를 반복 단위로써 갖는 것이어도 된다.

[0101]  $(R^{C2}O)_n$  으로 나타내는 폴리옥시알킬렌기는, 폴리옥시에틸렌기나 폴리옥시프로필렌기 등의 단일의 옥시알킬렌 단

위를 반복 단위로서 갖는 것에 한정되지 않고, 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위 등 탄소수가 상이한 복수의 옥시알킬렌 단위를 반복 단위로서 갖는 것이어도 된다.

- [0102]  $R^{C3}$  및  $R^{C4}$  로 나타내는 탄소수 1 ~ 30 의 탄화수소기로는, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기, 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기 또는 탄소수 7 ~ 30 의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0103] 알킬기 및 알케닐기는, 직사슬상, 분기상, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 각종 부틸기, 각종 펜틸기, 각종 헥실기, 각종 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 알릴기, 프로페닐기, 각종 부테닐기, 각종 헥세닐기, 각종 옥테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 아릴기로는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등을 들 수 있다. 아르알킬기로는, 예를 들어 벤질기, 페네틸기, 메틸벤질기 등을 들 수 있다.
- [0104]  $R^{C3}$  및  $R^{C4}$  로 나타내는 탄소수 1 ~ 30 의 알카노일기로는, 직사슬상이어도 되고 분기사슬상이어도 되며, 예를 들어 메타노일기, 에타노일기, n-프로파노일기, 이소프로파노일기, n-부타노일기, t-부타노일기, n-헥사노일기, n-옥타노일기, n-데카노일기, n-도데카노일기, 벤조일기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 상용성이나, 열 안정성 및 제조 용이성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 알카노일기가 바람직하다.
- [0105]  $R^{C3}$  및  $R^{C4}$  로 나타내는 탄소수 2 ~ 30 의 알케노일기로는, 직사슬상이어도 되고 분기사슬상이어도 되며, 예를 들어 에테노일기, n-프로페노일기, 이소프로페노일기, n-부테노일기, t-부테노일기, n-헥세노일기, n-옥테노일기, n-데세노일기, n-도데세노일기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 저분자량으로 하는 관점, 상용성이나 용해성의 관점 및 제조 용이성의 관점에서, 탄소수 2 ~ 10 의 알케노일기가 바람직하고, 탄소수 2 ~ 6 의 알케노일기가 보다 바람직하다.
- [0106] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 (C)는, 바람직하게는 식 (1) 중의  $R^{C1}$ ,  $R^{C2}$  가 탄소수 2 ~ 5 의 알킬렌기로서,  $R^{C3}$ ,  $R^{C4}$  가 수소 원자로 나타내는 폴리옥시알킬렌글리콜이다.
- [0107] 또, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 폴리에테르 화합물 (C) 의 구체예로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리옥시에틸렌폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌폴리옥시테트라메틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌모노메틸에테르, 폴리옥시에틸렌디메틸에테르, 폴리옥시에틸렌-비스페놀 A 에테르, 폴리옥시프로필렌-비스페놀 A 에테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-비스페놀 A 에테르, 폴리에틸렌글리콜-알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜-디알릴에테르, 폴리프로필렌글리콜-알릴에테르, 폴리프로필렌글리콜-디알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-알릴에테르, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디스테아레이트 등을 들 수 있다.
- [0108] 이것들은 시판품으로서 입수 가능하고, 예를 들어 니치유 (주) 제조의 「유니옥스 (등록 상표)」, 「유니올 (등록 상표)」, 「유니루브 (등록 상표)」, 「유니세이프 (등록 상표)」, 「폴리세린 (등록 상표)」, 「에피올 (등록 상표)」 등을 사용할 수 있다.
- [0109] 이것들 중에서도, 분자량이 1000 ~ 5000 인 폴리옥시에틸렌글리콜과 폴리옥시프로필렌글리콜의 랜덤 공중합 타입의 유니루브 DE 시리즈, 폴리옥시에틸렌글리콜과 폴리옥시테트라메틸렌글리콜의 랜덤 공중합 타입의 폴리세린 DC 시리즈, 폴리옥시프로필렌글리콜과 폴리옥시테트라메틸렌글리콜의 랜덤 공중합 타입의 폴리세린 DCB 시리즈가 특히 바람직하다.
- [0110] 종래 기술로서, 폴리옥시알킬렌글리콜을 첨가함으로써 광 투과율이 향상되는 것은, 일본 특허공보 제4069364호 등에 개시되어 있다. 그 기술 내용에서 사용되는 폴리옥시알킬렌글리콜은, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로 이루어지는 폴리옥시알킬렌글리콜, 혹은 그것과 특정 지방족으로 이루어지는 유도체가 사용된다. 폴리옥시에틸렌글리콜이나 폴리옥시프로필렌글리콜은, 탄소수가 작은 알킬기인 폴리옥시알킬렌글리콜이기 때문에, 친수성 폴리머이고, 폴리카보네이트 수지와와의 상용성도 높다. 그러나, 한편으로 내열성이 낮고, 이것을 첨가한 폴리카보네이트 수지에서는, 320 ℃ 를 초과하는 온도에서 성형하면, 색상 저하, 휘도 및 광선 투과율의 저하가 일어나고, 340 ℃ 를 초과하는 온도에서 성형하면, 분해 가스에 의한 실버 발생에 의해, 도광 재료로서 사용할 수 없게 된다는 결점이 있다. 본 발명자들은, 폴리에테르 화합물 (C) 을 특정한 인계 화합물 (B) 과 병용함으로써, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 실버 발생이 일어나지 않는 것을 발견하여, 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻을 수 있는 것을 알아내었다.

- [0111] 일반적인 폴리에테르 화합물은 250 °C 를 초과할 무렵부터 분해를 시작하여, 300 °C 를 초과하면 분해는 격렬해진다. 이 때문에, 340 °C 를 초과하는 성형 온도 중에서는 격렬한 열 분해가 일어나, 실버 발생 원인이 되는 것으로 추정된다. 한편, 일반적인 인계 산화 방지제도, 340 °C 를 초과하는 성형 온도에서는 열 분해되어 산화 방지 작용을 잃는다. 산화 방지제 자체가 열 분해되어 버리면 실버 원인이나 황변 원인이 되기도 한다.
- [0112] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 사용되는 특정한 인계 화합물 (B) 은 내열성이 높고, 성형 온도가 340 °C 를 초과하는 온도에서도 열 분해되지 않으며, 산화 방지 작용을 유지한다. 산화 방지 작용이 유지됨으로써 폴리에테르 화합물의 열 분해는 억제되어, 실버 발생이 일어나지 않아, 실버 발생도 없다.
- [0113] 광학 특성이란 투명성과 색조이고, 색조로는 YI 값을 통상적인 평가에 사용한다. 발명자들은, 고온 성형에 의해 색조를 저하시키는 황변 원인물에 대해 장기에 걸쳐 분석, 탐색을 실시한 결과, 용융 혼련, 사출 성형 프로세스에 의해 폴리카보네이트 수지에서 유래한 황변 원인물이 생성되는 것을 밝혀내었다. 혼련, 성형 프로세스에서, 폴리카보네이트 분자 및 올리고머 분자에서 유래한 성분의 산화에 의해, o-하이드록시아세토페논이라는 물질이 생성되고, 그 물질이 열변성되어 황변물화됨으로써 색조 저하가 일어난다는 메커니즘이다.
- [0114] 280 °C 와 같은 저온 성형 하에서는 o-하이드록시아세토페논의 생성은 적고, 산화 방지제에 의해서도 억제되기 때문에 색조는 비교적 양호해진다. 그러나, 340 °C 를 초과하는 성형 온도에서는, o-하이드록시아세토페논이 대량으로 생성되므로, 산화 방지제로는 억제할 수 없게 된다.
- [0115] 본 발명자들은, 폴리카보네이트 수지 유래에 의해 색조 저하시키는 원인물인 o-하이드록시아세토페논의 생성을 억제하면 색조 저하는 억제될 것으로 생각하여, 예의 연구한 결과, o-하이드록시아세토페논의 생성은, 특정한 인계 화합물 (B) 과 폴리에테르 화합물 (C) 을 병용함으로써 효율적으로 억제할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 즉, 특정한 인계 화합물 (B) 과 폴리에테르 화합물 (C) 을 병용함으로써, 특수한 상호 작용을 발휘하여, 그 밖의 인계 산화 방지제와 폴리에테르 화합물을 조합하여 첨가하는 데에 비해, 저온 성형역으로부터 340 °C 를 초과하는 고온 성형역까지 색조 악화를 거의 일으키지 않고, 안정적인 색조와 투명성을 유지할 수 있는 것을 알아내어, 본 폴리카보네이트 수지 조성물을 완성하였다. 본 작용에 대하여, 구체적으로 도 1 에 나타낸다.
- [0116] 도 1 은, 폴리카보네이트 수지로서 「터프론 FN1500」(이데미츠 흥산 (주) 제조, 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지, 점도 평균 분자량 (Mv) = 14500) 이 100 중량부, 특정한 인계 화합물 (B) 로서 「Doverphos S-9228PC」(Dover Chemical 사 제조, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트가 0.05 질량부, 폴리에테르 화합물 (C) 로서 「유니루브 DE50-25」(니치유 (주) 제조, 폴리옥시에틸렌글리콜-폴리옥시프로필렌글리콜) 를 0.0 ~ 0.4 질량부를 병용한 본 폴리카보네이트 수지 조성물의 예를 나타낸다.
- [0117] 도 2 는, 인 화합물을 일반적인 인 화합물인 「아테카스타브 PEP-36」((주) ADEKA 제조, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트로 변경한 것 이외에는 도 1 과 동일한 조성을 갖는 예를 나타낸다.
- [0118] 도면에 나타내는 o-HAP 란 o-하이드록시아세토페논을 나타내고, PAG 란 폴리에테르를 나타낸다.
- [0119] 도 1 에서는, 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형했을 때에, 폴리에테르의 첨가량에 따라 성형품의 YI 값, 성형시에 발생하는 o-하이드록시아세토페논량이 모두 저하되고, 280 °C 와 360 °C 의 성형품에서 그 YI 차는 거의 해소되는 것을 알 수 있다.
- [0120] 한편, 도 2 에 있어서도, 폴리카보네이트 수지 조성물을 성형했을 때에, 폴리에테르의 첨가량에 따라 성형품의 YI 값, 성형시에 발생하는 o-하이드록시아세토페논량은 모두 저하되지만, 폴리에테르 첨가량에 수반되는 YI 차, o-하이드록시아세토페논량 차는 큰 상태이다.
- [0121] 폴리에테르는, 폴리카보네이트 수지의 물성 저하를 일으키므로 다량으로는 첨가할 수 없다. 또, 일반적인 산화 방지제의 경우에는, 고온에서 열 분해되거나 내가수분해성을 저하시키거나 하기 때문에, 산화 방지제를 늘려 성능을 높이는 것은 어렵다. 이것들로부터, 일반적인 산화 방지제와 폴리에테르의 배합만으로는, 고온 성형시의 색조 개선에 한계가 있다.
- [0122] 폴리에테르 화합물 (C) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 200 ~ 10000, 보다 바람직하게는 500 ~ 8000, 더욱 바람직하게는 1000 ~ 5000 이다.
- [0123] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 있어서의 폴리에테르 화합물 (C) 의 함유량은, 폭넓은 온도역에서 성

형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 얻는 관점에서, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 0.005 ~ 5 질량부이고, 바람직하게는 0.05 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 1 질량부이다.

[0124] [첨가제]

[0125] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에는, 상기 서술한 성분 (A) ~ (C) 외에 폴리오르가노실록산 등의 임의의 첨가제를 적절히 첨가할 수 있다.

[0126] 폴리오르가노실록산으로는, 알콕시기, 아릴옥시기, 폴리옥시알킬렌기, 카르복실기, 실란올기, 아미노기, 메르캡토기, 에폭시기 및 비닐기 등의 관능기를 1 종 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0127] 폴리오르가노실록산의 첨가량은, 방향족 폴리카보네이트 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 0.15 질량부, 보다 바람직하게는 0.02 ~ 0.15 질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 0.1 질량부이다. 상기 범위 내이면, 다른 성분과 동시에 반응하여, 이형성을 향상시킬 수 있고, 또한 340 °C 를 초과하는 고온의 성형 조건, 특히 연속 성형 조건이라도, 실버의 발생이나, 금형 부착물을 대폭 저감시킬 수 있다.

[0128] 폴리오르가노실록산의 점도는, 이형성으로서의 활성 효과의 관점에서, 25 °C 에 있어서, 바람직하게는 10 mm<sup>2</sup>/s 이상이고, 폴리카보네이트 수지에 대한 분산성의 관점에서, 바람직하게는 200 mm<sup>2</sup>/s 이하이다. 상기 관점에서, 폴리오르가노실록산의 점도는, 보다 바람직하게는 20 ~ 150 mm<sup>2</sup>/s, 더욱 바람직하게는 40 ~ 120 mm<sup>2</sup>/s 의 범위이다.

[0129] 폴리오르가노실록산의 굴절률은, 폴리카보네이트에 첨가했을 때에 투명성을 저하시키지 않기 위해, 폴리카보네이트와의 굴절률의 차를 가능한 한 작게 하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트의 굴절률은 1.58 이므로, 폴리오르가노실록산의 굴절률은, 바람직하게는 1.45 이상, 보다 바람직하게는 1.50 이상, 더욱 바람직하게는 1.52 이상이다.

[0130] [방향족 폴리카보네이트 수지 조성물 및 광학 성형품]

[0131] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다.

[0132] 예를 들어 상기 성분 (A) ~ (C) 및 필요에 따라 첨가제를 혼합하고, 용융 혼련을 실시한다. 용융 혼련은, 통상 사용되고 있는 방법, 예를 들어, 리본 블렌더, 헨셀 믹서, 밴버리 믹서, 드럼 텀블러, 단축 스크루 압출기, 2 축 스크루 압출기, 코니더, 다축 스크루 압출기 등을 사용하는 방법에 의해 실시할 수 있다. 용융 혼련시의 가열 온도는, 통상 220 ~ 300 °C 정도의 범위에서 적절히 선정된다.

[0133] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기의 용융 혼련물, 혹은, 얻어진 수지 펠릿을 원료로 하여, 공지된 성형 방법, 예를 들어 중공 성형법, 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 진공 성형법, 블로우 성형법, 프레스 성형법, 압공 (壓空) 성형법, 발포 성형법, 열 굽힘 성형법, 압축 성형법, 캘린더 성형법 및 회전 성형법 등의 성형법을 적용할 수 있다.

[0134] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 내열 부족을 개선한 것으로, 340 °C 를 초과하는 고온에서의 성형에도 견딜 수 있는 점에서, 사출 성형법 등, 성형 재료에 높은 유동성을 요구하는 성형법에 바람직하다. 한편, 압출 성형법에서는, 220 ~ 280 °C 정도의 저온에서 성형함으로써, 투명성이 높고 황변이 없는, 높은 광학 특성의 시트 또는 필름 등의 제품을 얻을 수 있다.

[0135] 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물은, 하기 측정 방법 (2) 에 의해 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양이 2.0 질량ppm 이하로서, 측정 방법 (1)로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양이, 측정 방법 (2) 로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양의 2 배량 이하인 것이 바람직하다.

[0136] 보다 바람직하게는, 하기 측정 방법 (1) 로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양이, 측정 방법 (2) 로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양의 1.5 배량 이하이고, 또한 3.0 질량ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0137] 나아가서는, 하기 측정 방법 (2) 에 의해 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양이 1.5 질량ppm 이하로서, 측정 방법 (1) 로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양이, 측정 방법 (2) 로 측정되는 o-하이드록시아세토펜의 양의 1.2 배량 이하가 되도록, 특정한 인계 화합물 (B), 및 폴리에테르 화합물 (C) 을 조정하는 것이 바람직하다.

[0138] 측정 방법 (1)

- [0139] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다. 이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.
- [0140] 측정 방법 (2)
- [0141] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다. 이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.
- [0142] 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물은, 하기 측정 방법 (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값이 1.2 이하, (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값의 차가 0.1 이하인 것이 바람직하다.
- [0143] 보다 바람직하게는, 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물은, 하기 측정 방법 (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값이 1.15 이하, (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값의 차가 0.08 이하이고, 더욱 바람직하게는 본 발명에 관련된 폴리카보네이트 수지 조성물은, 하기 측정 방법 (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값이 1.1 이하, (3) 과 (4) 에 의해 측정되는 YI 값의 차가 0.05 이하이다.
- [0144] 측정 방법 (3)
- [0145] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 360 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다. 분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.
- [0146] 측정 방법 (4)
- [0147] 폴리카보네이트 수지 성형 재료를 펠릿화한 후에 건조시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 성형체를 성형한다. 분광 광도계를 사용하여, C 광원, 2 도 시야의 조건에서 상기 성형체의 YI 값을 측정한다.
- [0148] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 광선 투과율 및 휘도가 우수하고, 고온에서의 성형에도 견딜 수 있는 수지 조성물로서, 특히 사출 성형에 적합하다. 한편, 저온 성형 적성도 높은 점에서, 사출 성형 이외의 성형에서도, 광 투과성이 우수한 성형품을 얻을 수 있어, 광학 성형품, 특히 도광 부재로서 유용하다.
- [0149] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상기한 바와 같이 넓은 온도 범위에서 안정적으로 성형할 수 있고, 바람직하게는 280 ~ 360 °C 의 온도에서 성형함으로써 광학 성형품을 얻을 수 있다.
- [0150] 도광판으로는, 특별히 제한은 없고, 수 mm ~ 수백 μm 두께의 평판이어도 되고, 렌즈 효과를 갖는 곡면판이나 프리즘 전사판이어도 된다. 성형법도 특별히 한정되지 않고, 목적·용도에 따라 적절히, 형상이나 성형법을 선정하면 된다.
- [0151] 실시예
- [0152] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0153] [점도 평균 분자량 (Mv) 의 측정]
- [0154] 우베로데형 점도계로, 20 °C 에 있어서의 염화메틸렌 용액 (농도 : g/ℓ) 의 점도를 측정하고, 이것으로부터 극한 점도 [η] 를 구한 후, 하기의 Schnell 의 식에 의해 산출하였다.
- [0155] 
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$
- [0156] [인계 화합물의 시차 열-열 중량 측정 (TG-DTA)]
- [0157] 인계 화합물을 10 mg 내지 15 mg 채취하고, 그것을 SII (주) 사 제조의 시차 열-열 중량 측정기의 TG/DTA7200 형을 사용하여, 질소 분위기 하에서, 20 °C / 분의 승온 속도로 550 °C 까지 승온시켰을 때의 중량 변화를 각 온도마다 측정하여 기록하였다. 초기의 중량을 100 % 로 하여, 중량이 2 % 감량했을 때의 온도를 보아, 98 % 유지 온도로 하였다.

- [0158] [인계 화합물의 내가수분해 시험]
- [0159] 인계 화합물을 40 °C, 습도 90 % 의 조건 하에서 1500 시간 방치하였다. 그 후, 분해되어 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 질량을 (주) 시마즈 제작소 제조의 가스 크로마토그래피 장치 「GC-2014」를 사용하여 정량하고, 인계 화합물에 대한 비율을 측정하였다.
- [0160] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.
- [0161] <방향족 폴리카보네이트 수지 (A)>
- [0162] (A1) : 「터프론 FN1500」(이데미츠 흥산 (주) 제조, 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지, 점도 평균 분자량 (Mv) = 14500)
- [0163] (A2) : 「터프론 FN1200」(이데미츠 흥산 (주) 제조, 비스페놀 A 폴리카보네이트 수지, 점도 평균 분자량 (Mv) = 11500)
- [0164] <인계 화합물 (B)>
- [0165] (B1) : 「Doverphos S-9228PC」(Dover Chemical 사 제조, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 상기 내가수분해 시험 후에 디쿠밀페놀이 0.15 질량% 생성되었다)
- [0166] (B2) : 「아데카스타브 2112」((주) ADEKA 제조, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 상기 내가수분해 시험 후에 2,4-디-tert-부틸페놀이 6 질량% 생성되었다)
- [0167] (B3) : 「아데카스타브 PEP-36」((주) ADEKA 제조, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 상기 내가수분해 시험 후에 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀이 45 질량% 생성되었다)
- [0168] <폴리에테르 화합물 (C)>
- [0169] (C1) : 「폴리세린 DC-1100」(니치유 (주) 제조, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜-폴리옥시에틸렌글리콜)
- [0170] (C2) : 「폴리세린 DC-1800E」(니치유 (주) 제조, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜-폴리옥시에틸렌글리콜)
- [0171] (C3) : 「유니옥스 GT-20IS」(니치유 (주) 제조, 폴리옥시에틸렌-트라이소 스테아르산)
- [0172] (C4) : 「유니루브 50DE-25」(니치유 (주) 제조, 폴리옥시에틸렌글리콜-폴리옥시프로필렌글리콜)
- [0173] (C5) : 「에피올 E-1000」(니치유 (주) 제조, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르)
- [0174] (C6) : 「유니세이프 NKL-9520」(니치유 (주) 제조, 폴리프로필렌글리콜디스테아레이트)
- [0175] (C7) : 「PEG-6000J」(라이온 (주) 제조, 폴리에틸렌글리콜)
- [0176] <그 밖의 첨가제>
- [0177] 「KR-511」(신에츠 화학 공업 (주) 제조, 폴리오르가노실록산 화합물)
- [0178] 「셀록사이드 2021P」(다이셀 화학 공업 (주) 제조, 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복시레이트)
- [0179] 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 8
- [0180] 각 예에 있어서, 표 1 에 나타내는 양비로 각 성분을 배합하여 폴리카보네이트 수지 조성물을 조제하였다. 스크루 직경 40 mm 의 벤트가 형성된 단축 압출기 (타나베 플라스틱 기계 (주) 제조 「VS-40」) 를 사용하고, 실린더 온도 250 °C 에서 폴리카보네이트 수지 조성물을 용융 혼련하여, 스트랜드 컷에 의해 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 110 °C 에서 5 시간 건조시킨 후, 사출 성형기 (닛세이 수지 공업 (주) 사 제조 「ES1000」) 를 사용하여, 280 °C 및 360 °C 의 실린더 온도, 금형 온도 80 °C 의 설정으로, 사이클 시간 50 초로, 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 평판상 시험편을 성형하였다.
- [0181] 또, 이하와 같이 내습열 시험을 실시하였다. 사출 성형기 (토시바 기계(주) 사 제조 「EC40N」) 를 사용하여, 350 °C, 사이클 시간 30 초로, 40 mm × 80 mm × 두께 3 mm 의 평판 시험편을 성형하였다. 이 평판 시험편을 온도 85 °C, 상대 습도 95 % 로 설정한 나가노 사이언스 (주) 사 제조의 형식명 LH33-12P 의 항온 항습조에 500 시간 넣었다.
- [0182] 상기에서 얻어진 시험편에 대하여, 분광 광도계 ((주) 히타치 하이테크놀로지즈 제조 「U-4100」) 를 사용하여,

C 광원, 2 도 시야의 조건에서 YI 값을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 5 mm 시험편에 있어서의 합격 기준은, 280 °C 에서 성형한 시험편의 YI 값 (280 °C 성형) 이 1.10 이하이고, 또한 360 °C 에서 성형한 시험편의 YI 값 (360 °C 성형) 이 1.25 이하이다. 내습열 시험 후의 YI 에 대해서는 특별히 규정은 없지만, 시험 전후의  $\Delta YI$  는 0.2 이하가 요구된다.

[0183] 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 8 에 있어서, o-하이드록시아세트페논량은 이하의 측정 방법에 의해 측정하였다.

[0184] 측정 방법 (1)

[0185] 상기와 같이, 각 예에 있어서 펠릿 얻은 후에 건조 (110 °C, 5 시간) 시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도 360 °C, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 시험편을 성형하였다. 이 성형체를 분쇄하고 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량하였다.

[0186] 측정 방법 (2)

[0187] 상기와 같이, 각 예에 있어서 펠릿 얻은 후에 건조 (110 °C, 5 시간) 시킨다. 다음으로 사출 성형법에 의해, 실린더 온도가 280 °C 의 온도, 금형 온도 80 °C, 사이클 시간 50 초로 전술한 50 mm × 80 mm × 두께 5 mm 의 시험편을 성형한다. 이 성형체를 분쇄하여 클로로포름에 용해시키고, 용액 중에 함유되는 o-하이드록시아세트페논을 고속 액체 크로마토그래피에 의해 정량한다.

표 1

시험조건	시차열-열중량 측정 (TG-DTA)에 있어서의 98% 유지 온도	내가수분해 시험 후의 페놀성 화합물량	실시예													
			1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12			
병형족 PC 수지(A)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
인계 화합물(B)	368°C	0.15 질량%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
폴리메테르 화합물 (C)	(A1) FN1500 Mv = 14500		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(A2) FN1200 Mv = 11500		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B1) Doverphos S-9228PC	260°C	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
	(B2) 아데카스타타브2112	284°C	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
	(B3) 아데카스타타브PEP-36		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
	(C1) 폴리세린 DC-1100		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
	(C2) 폴리세린 DC-1900E		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
(C3) 유니콕스 GT-209S		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
(C4) 유니콕스 GT-25		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
(C5) 에피몰-1000		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
(C6) 유니세이프NKL-9520		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
(C7) PEG-6000J		0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	
그 밖의 첨가제			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Y1			0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(50mmW x 80mmH x 5mmT)	280°C/30분		1.00	1.00	0.96	1.08	0.98	0.95	0.93	1.02	1.08	1.06	1.11	0.98	0.94	0.94
0-8이드 특시아세토페논 (ppm)	360°C/30분		1.07	1.05	1.04	1.11	1.03	0.96	0.93	1.08	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
85°C x 95%RH 환습 시험 Y1	280°C/30분		2.00	1.90	1.20	1.90	1.80	1.80	1.02	1.80	1.90	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(40mmW x 80mmH x 3mmT)	360°C/30분		2.50	2.80	1.30	2.80	2.80	2.60	1.06	1.04	2.50	2.80	2.70	2.80	2.70	2.80
	오시간		0.95	0.95	0.93	1.00	0.93	0.91	0.92	1.00	1.02	1.05	1.05	0.92	0.92	0.92
	500시간		1.10	1.12	1.06	1.11	1.00	1.04	1.12	1.15	1.13	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18

표 2

	시차열-열중량 측정 (TG-DTA)에 있어서의 98% 유지 온도	내가수분해 시험 후의 페놀성 화합물량	비교예									
			1	2	3	4	5	6	7	8		
방향족 PC 수지 (A)	(A1) FN1500 Mw = 14500 (A2) FN1200 Mw = 11500		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
인계 화합물 (B)	(B1) Doverphos S-9228PC	0.15 질량%	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
	(B2) 에테카스탄보트112	6 질량%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리에테르 화합물 (C)	(B3) 에테카스탄보트36	4.5 질량%	0.05	-	0.05	-	0.05	-	0.05	0.1	0.05	-
	(C1) 폴리세틴 DC-1100 (C2) 유니투브 50DE-25 (C3) 유니투브 50DE-25 (C4) 유니투브 50DE-25 KR-511 셀록사이드 2021P		-	-	0.4	0.2	-	-	0.2	0.4	0.4	0.4
그 밖의 첨가제	Y1		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	(50mmW × 80mmH × 5mmT) o-하이드록시메틸페놀 (ppm)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
85°C × 95%R 광온 흡수 시험 Y1 (40mmW × 80mmH × 3mmT)	280°C 성형		0.98	1.03	0.94	1.23	1.02	0.94	0.96	0.96	0.96	0.96
	360°C 성형		1.27	1.14	1.08	1.35	1.15	1.03	0.96	1.00	1.00	1.00
500시간	280°C 성형		0.90	2.00	0.70	2.50	1.00	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	360°C 성형		4.00	4.40	1.90	5.00	2.50	1.80	1.70	1.80	1.80	1.80
	500시간		0.96	0.99	0.92	1.20	0.93	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
	500시간		1.25	1.12	1.45	2.00	1.30	1.35	3.13	1.50	1.50	1.50

[0189]

[0190]

폴리에테르를 함유하지 않는 비교예 1 에서는, 저온 성형에서는 색조는 양호하지만, 고온 성형에서 색조가 나빠, 저온 성형과 고온 성형의 색조 차가 크다. 마찬가지로 폴리에테르를 함유하지 않고, 특정한 인계 화합물 (B) 을 함유하는 비교예 2 에서는, 고온 성형에서의 색조는 그런대로 괜찮지만, 저온 성형에서의 색조가 불충분하다. 폴리에테르를 함유하는 비교예 3 및 6 은, 저온 성형, 고온 성형의 색조는 그런대로 양호하지만, 내가수분해 시험 후의 색조 저하가 크고, 비교예 3 에서는 황변 이외에 백탁도 일어나고 있었다. 내가수분해 시험 후에 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이 5 질량% 를 초과하는 인계 화합물을 사용한 비교예 4 에 있어서는, 가수분해에 수반되는 색조 저하가 현저하다. 비교예 4 에서 폴리에테르를 함유하고 있어도 색조가 나쁜 것은, 가수분해를 일으키고 있었던 가능성이 높다. 비교예 5, 6 은, 저고온에서의 성형 후의 색조는 규격에 포함되지만, 내습 시험 전후의 ΔYI 가 크다. 비교예 7 은, 인계 화합물을 0.1 질량부에 증량한 결과, 내가수분해성이 현저하게 저하되었다. 비교예 8 은 폴리카보네이트 수지의 분자량을 낮추었기 때문에, 가수분해되기 쉽게 되어 있다.

[0191]

이에 반해, 분해 온도가 높고, 내가수분해 시험 후에 발생하는 페놀 구조를 갖는 화합물의 양이 5 질량% 이하인 인계 화합물 (B) 과, 폴리에테르 화합물 (C) 을 병용한 실시예 1 ~ 9 에서는, 280 °C 및 360 °C 중 어느 온도에서 성형해도 황변이 적어, 폭넓은 온도역에서 황변되지 않고 성형할 수 있는 것을 알 수 있다. 내습열 시험에서도 높은 내가수분해 성능을 나타내었다.

[0192]

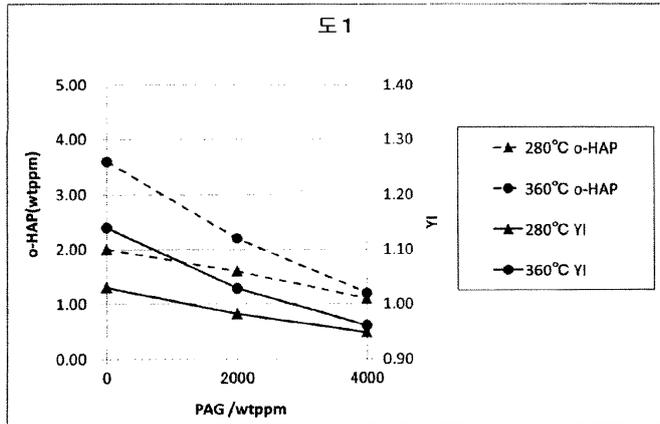
산업상 이용가능성

[0193]

본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은, 고온 성형에서의 열 안정성이 우수하고, 또, 폭넓은 온도역에서 성형해도 성형시의 열화에 의한 광학 특성의 저하가 없는 성형품을 얻을 수 있기 때문에, 도광판 등의 광학 제품, 구체적으로는 스마트폰이나 태블릿 PC 등의 대화면 박형의 표시 제품에 바람직한 한편, 저온 성형용의 광학 재료로서도 유용하다.

도면

도면1



도면2

