



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0033365
(43) 공개일자 2020년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/448 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/448 (2013.01)
C08G 64/186 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0112049
(22) 출원일자 2018년09월19일
심사청구일자 2018년09월19일

(71) 출원인
주식회사 삼양사
서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)
(72) 발명자
김지은
대전광역시 유성구 배울2로 78 613동 303호 (관
평동, 운암네오미아)
신경무
대전광역시 서구 둔산로 15 113동 204호 (
둔산동, 향촌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 내충격성, 난연성 및 투명도가 우수한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내충격성, 난연성 및 투명성이 향상된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 분지형 폴리실록산, 선형 폴리실록산 및 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하며, 우수한 내충격성을 가지는 동시에, 탁월한 난연성 및 투명성을 나타내는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/16 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

C08L 83/10 (2013.01)

(72) 발명자

이재훈

대전광역시 유성구 배울2로 24 302동 603호 (관평
동, 중앙하이츠빌)

허성현

부산광역시 강서구 대저1동 2748-3

명세서

청구범위

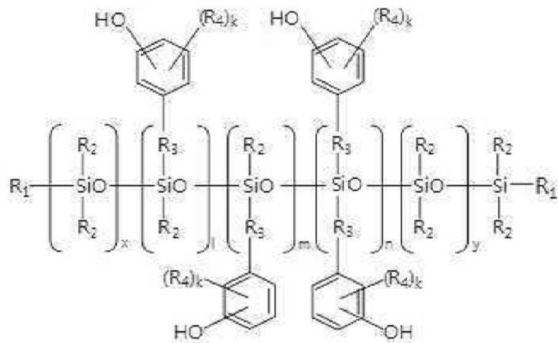
청구항 1

하기 화학식 1의 폴리실록산;

화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산; 및

폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체;

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁은 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고,

R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

R₄는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,

k는 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타내고,

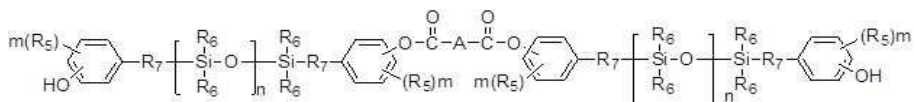
l, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내되, 단, l, m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고,

x 및 y는 각각 독립적으로, 0 내지 100의 정수를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산이 하기 화학식 2의 폴리실록산인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₅는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

R₆는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₇는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

A는 X 또는 NH-X-NH이며, 여기서, X는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방족기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기; 또는 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 카르복실기로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기를 나타내며,

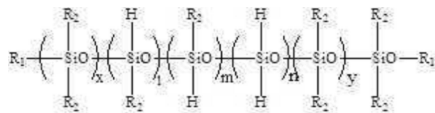
m은 독립적으로, 0 내지 10의 정수를 나타내고,

n은 독립적으로, 2 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리실록산이 하기 화학식 4의 폴리실록산과 하기 화학식 5의 화합물의 반응 생성물인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체:

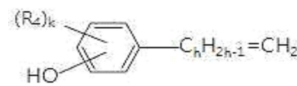
[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R₁, R₂, l, m, n, x 및 y는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[화학식 5]



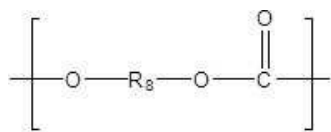
상기 화학식 5에서,

R₄ 및 k는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, h는 1 내지 7의 정수를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리카보네이트 블록이 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체:

[화학식 3]



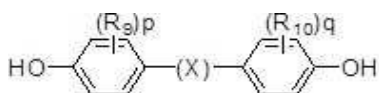
상기 화학식 3에서,

R_g은 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 할로젠 원자 또는 니트로로 치환된 또는 비치환된, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 3의 R_g의 방향족 탄화수소기가 하기 화학식 6의 화합물로부터 유도된 것인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체:

[화학식 6]



화학식 6에서,

X는 작용기를 갖지 않는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기; 또는 설파이드, 에테르, 설폭사이드, 설폰, 케톤, 나프틸 또는 이소부틸페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함하는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기를 나타내고,

R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로, 할로젠 원자; 또는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬기를 나타내며,

p 및 q 는 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리실록산의 함량이 공중합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 20 중량%인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산의 함량이 공중합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 20 중량%인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리실록산 및 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산의 합계 함량이 공중합체 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 1의 폴리실록산 및 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산의 중량비가 1:9 내지 9:1 인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체.

청구항 10

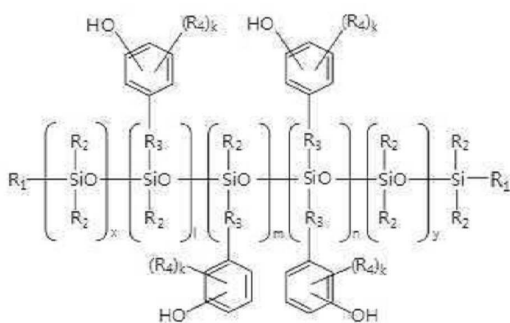
제1항에 있어서, 점도평균분자량이 15,000 내지 200,000인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체.

청구항 11

하기 화학식 1의 폴리실록산, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산 및 올리고머성 폴리카보네이트를 계면 반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계; 및

상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 제 1 중합 촉매를 이용하여 중합시키는 단계를 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R_i은 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고,

R_9 는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

R₄는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,

k는 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타내고,

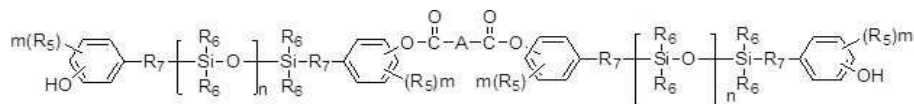
l, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내되, 단, l, m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고,

x 및 y는 각각 독립적으로, 0 내지 100의 정수를 나타낸다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산이 하기 화학식 2의 폴리실록산인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₅는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

R₆은 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₇은 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

A는 X 또는 NH-X-NH이며, 여기서, X는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방족기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기; 또는 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 카르복실기로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기를 나타내며,

m은 독립적으로, 0 내지 10의 정수를 나타내고,

n은 독립적으로, 2 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

청구항 13

제11항에 있어서, 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계가, 화학식 1의 폴리실록산과 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산의 혼합물 함량 및 올리고머성 폴리카보네이트 함량을 1:99 내지 25:75의 중량 비율로 혼합시키는 단계를 포함하는, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계가, 화학식 1의 폴리실록산, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산 및 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 혼합물이 상전이 촉매, 분자량 조절제 및 제2 중합 촉매를 또한 포함하는, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계가, 화학식 1의 폴리실록산, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산 및 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 화학식 1의 폴리실록산, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산 및 올리고머성 폴리카보네이트의 반응이 완료된 후 결과 혼합물에서 유기상을 추출하는 단계를 포함하고; 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 중합시키는 단계가, 제1 중합 촉매를 상기 추출된 유기상에 제공하는 단계를 포함하는, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 올리고머성 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 800 내지 20,000인, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 이용하여 제조된 성형품.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 내충격성, 난연성 및 투명도가 향상된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 특정 구조의 분지형 폴리실록산, 특정 구조의 선형 폴리실록산 및 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하며, 우수한 난연성 및 투명도를 가지는 동시에 내충격성 등의 기계적 강도를 향상시킨 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리카보네이트 수지는 내열성, 기계적 물성(특히, 충격강도) 및 투명성이 우수하여 전기부품, 기계부품 및 산업용 수지로서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 전기전자 분야 중에서 열이 많이 발산되는 TV 하우징, 컴퓨터 모니터 하우징, 복사기, 프린터, 노트북 배터리, 리튬 전지의 케이스 재료 등으로 폴리카보네이트 수지를 사용하는 경우에는 내열성 및 기계적 물성뿐만 아니라 우수한 난연성이 요구된다.
- [0003] 폴리카보네이트 수지에 난연성을 부여하기 위해 사용되는 가장 통상적인 방법은 폴리카보네이트 수지에 할로겐 난연제인 브롬계 또는 염소계 화합물을 혼합하는 것이다. 그러나, 할로겐 난연제를 사용하는 경우 화재 발생시 난연의 기능은 충분히 발휘되지만 수지 가공 중에 할로겐화수소 가스가 발생하여 금형 부식과 환경오염 문제를 일으킬 뿐만 아니라, 연소시 인체에 유해한 독성가스인 다이옥신을 생성하게 되므로 이에 대한 사용 규제 움직임이 확대되고 있다. 이에 대처하고자, 비할로겐 난연제로 알칼리 금속염과 적하방지제(anti-dripping agent)로 불소화 폴리올레핀계 수지를 동시에 사용하는 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물이 개발되었다. 그러나, 이 경우 폴리카보네이트 수지의 난연성을 확보하기 위해 사용되는 불소화 에틸렌계 수지 및 금속염계 난연제로 인해 폴리카보네이트 수지의 장점 중 하나인 투명성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0004] 이러한 투명성의 저하 현상을 극복하기 위하여 실리콘계 첨가물 및 실리콘계 공중합체와의 합금 등이 제안되었다. 그러나, 실리콘계 첨가물을 사용하는 기술은 비할로겐 난연제로서 환경친화적이라는 장점은 있으나, 투명성이 여전히 저조하고 비교적 고가이며 외장재로 사용시 다양한 색상 구현이 제한된다는 단점을 지니고 있다. 아울러 대형 사출품에 사출하기에는 그 유동성이 부족하여 대형 제품에서의 적용이 제한되는 문제가 있다.
- [0005] 이에, 난연성을 충분히 발휘하면서 우수한 투명성, 유동성 및 충격강도(특히 저온 충격강도) 등 조화로운 물성을 구현할 수 있는 폴리카보네이트 수지 조성물에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 미국특허공개공보 제2003/0105226호

발명의 내용

해결하려는 과제

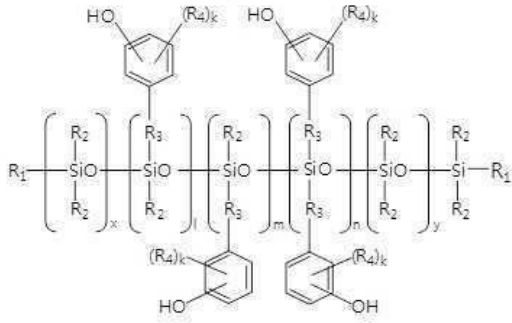
- [0007] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 난연성이 우수할 뿐 아니라, 내충격성 및 투명성도 우수한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 1의 폴리실록산; 화학식 1의 폴리실록산 이외의

폴리실록산; 및 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제공한다:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁은 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고,

R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

R₄는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,

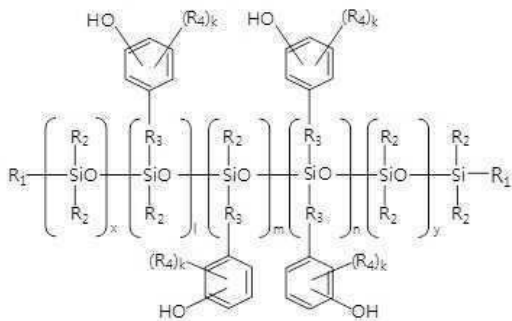
k는 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타내고,

l, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내되, 단, l, m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고,

x 및 y는 각각 독립적으로, 0 내지 100의 정수를 나타낸다.

본 발명은 또한 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 1의 폴리실록산, 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산 및 올리고머성 폴리카보네이트를 계면반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계; 및 상기 중간체를 제 1 중합 촉매를 이용하여 중합시키는 단계를 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



화학식 1에서,

R₁은 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고,

R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

R₄는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,

시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,

[0028] k는 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타내고,

[0029] l, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내되, 단, l, m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고,

[0030] x 및 y는 각각 독립적으로, 0 내지 100의 정수를 나타낸다.

[0032] 본 발명은 또한 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 난연제 첨가 없이도 난연성을 획기적으로 향상시킬 수 있고, 이와 동시에 내충격성 및 투명성 등의 폴리카보네이트 고유의 물성을 우수하게 유지할 수 있어, 난연성을 필요하는 분야, 예를 들면, 건설용 재료, 자동차 부품, 사무기기, 전기/전자 제품의 하우징 등에 다양하게 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0035] 본 명세서에서 사용된 용어인 "반응 생성물"은 둘 이상의 반응물이 반응하여 형성되는 물질을 의미한다.

[0036] 또한, 본 명세서에서 "제1", "제2" 등의 용어는 중합 촉매를 기술하기 위해서 사용되었지만, 상기 중합 촉매가 이 같은 용어들에 의해 한정되는 것은 아니다. 이러한 용어들은 단지 중합 촉매들을 서로 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 예를 들어, 제 1 중합 촉매와 제 2 중합 촉매는 서로 같은 종류의 촉매일 수도 있고, 서로 다른 종류의 촉매일 수도 있다.

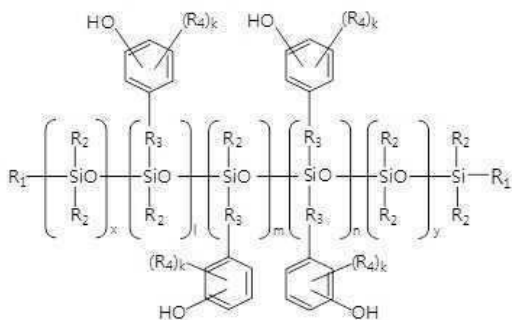
[0037] 아울러, 본 명세서에서 기재된 화학식에서 수소, 할로겐 원자 및/또는 탄화수소기 등을 대표하여 표현하기 위해 사용된 영문자 "R"은 숫자로 표시되는 하첨자를 갖지만, 상기 "R"이 이 같은 하첨자에 의해 한정되는 것은 아니다. 상기 "R"은 서로 독립적으로, 수소, 할로겐 원자 및/또는 탄화수소기 등을 나타낸다. 예를 들어, 둘 이상의 "R"이 같거나 다른 숫자의 하첨자를 갖는지에 상관없이, 이 "R"들은 같은 탄화수소기를 나타낼 수도 있고, 다른 탄화수소기를 나타낼 수도 있다.

[0038] 본 발명은 하기 화학식 1의 폴리실록산; 하기 화학식 2의 폴리실록산; 및 폴리카보네이트 블록을 반복 단위로 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 관한 것이다.

분지형 폴리실록산

[0041] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 반복 단위로서 하기 화학식 1의 폴리실록산을 포함한다. 하기 화학식 1의 폴리실록산은 측쇄에 히드록시페닐기를 갖는 실록산을 포함하는 실록산들이 연결된 화합물이다.

[0042] [화학식 1]

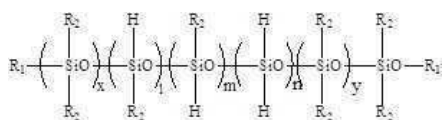


[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서,

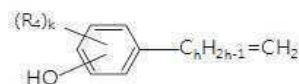
- [0045] R_1 은 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내고,
- [0046] R_2 는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,
- [0047] R_3 는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,
- [0048] R_4 는 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타내며,
- [0049] k 는 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타내고,
- [0050] l , m 및 n 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수를 나타내되, 단, l , m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고,
- [0051] x 및 y 는 각각 독립적으로, 0 내지 100의 정수, 바람직하게는 0 내지 50의 정수, 더욱 바람직하게는 0 내지 10의 정수를 나타내며, 또는 2 내지 100의 정수, 바람직하게는 2 내지 50의 정수, 더욱 바람직하게는 2 내지 10의 정수를 나타낼 수 있다.
- [0052] 보다 구체적으로, 상기 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기는 탄소수 1 내지 13의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 2 내지 13의 알케닐기 또는 알케닐옥시기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기 또는 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 13의 아르알킬기 또는 아르알콕시기, 또는 탄소수 7 내지 13의 알크아릴기 또는 알크아릴옥시기일 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, 상기 알킬기는 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있고; 상기 알킬렌기는 에틸렌 또는 프로필렌일 수 있으며; 상기 할로젠 원자는 Cl 또는 Br일 수 있고; 상기 알콕시기는 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시일 수 있으며; 상기 아릴기는 페닐, 클로로페닐 또는 톨릴(바람직하게는, 페닐)일 수 있다.
- [0054] 바람직한 일 구체예에서, 상기 화학식 1의 폴리실록산은 하기 화학식 4의 폴리실록산과 하기 화학식 5의 화합물의 반응 생성물일 수 있다.

[0055] [화학식 4]



- [0056]
- [0057] 상기 화학식 4에서, R_1 , R_2 , l , m , n , x 및 y 는 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0058] [화학식 5]



- [0059]
- [0060] 상기 화학식 5에서, R_4 및 k 는 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같고, h 는 1 내지 7의 정수를 나타낸다.

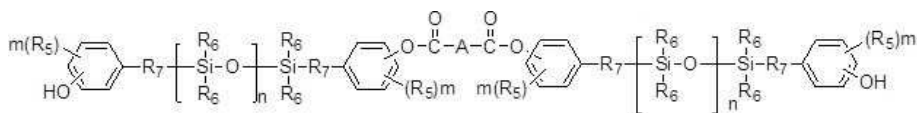
[0061] 상기 화학식 1의 폴리실록산 제조를 위해 사용되는 화학식 4의 화합물 대 화학식 5 화합물의 몰비는 1:4 내지 1:1의 범위로 유지하는 것이 바람직하며, 1:3 내지 1:2의 범위로 유지하는 것이 더욱 바람직하다. 화학식 4의 화합물 대 화학식 5의 화합물의 몰비가 상기한 범위를 벗어나면, 폴리실록산과 폴리카보네이트와의 중합도에 영향을 주어 난연성 및 투명성 저하의 요인이 될 수 있다.

[0063] 선형 폴리실록산

[0064] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 반복 단위로서 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산을 포함하며, 구체적으로 하기 화학식 2의 폴리실록산을 포함한다. 하기 화학식 2의 폴리실록산은 말단에 히드록시기를 갖는 히드록시 말단 실록산 화합물이다.

[0065] [화학식 2]

[0066]



[0068] 상기 화학식 2에서,

[0069] R₅는 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

[0070] R₆은 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

[0071] R₇은 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

[0072] A는 X 또는 NH-X-NH이며, 여기서, X는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방족기; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬렌기; 또는 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 카르복실기로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기를 나타내며,

[0073] m은 독립적으로, 0 내지 10의 정수, 바람직하게는 0 내지 4의 정수를 나타내고,

[0074] n은 독립적으로, 2 내지 1,000의 정수, 바람직하게는 2 내지 500의 정수, 더욱 바람직하게는 5 내지 100의 정수를 나타낸다.

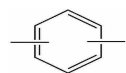
[0075] 구체적으로, 화학식 2의 R₅에서, 상기 할로겐 원자는 Cl 또는 Br일 수 있고; 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 13의 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있으며; 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 13의 알콕시기, 예컨대 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시일 수 있고; 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 예컨대 페닐, 클로로페닐 또는 톨릴일 수 있으며;

[0076] 화학식 2의 R₆에서, 상기 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기는 탄소수 1 내지 13의 알킬기, 탄소수 1 내지 13의 알콕시기, 탄소수 2 내지 13의 알케닐기, 탄소수 2 내지 13의 알케닐옥시기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 13의 아르알킬기, 탄소수 7 내지 13의 아르알콕시기, 탄소수 7 내지 13의 알크아릴기 또는 탄소수 7 내지 13의 알크아릴옥시기일 수 있고;

[0077] 화학식 2의 A에서, X는 예를 들면, 할로겐 원자로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 지방족기, 주쇄에 산소, 질소 또는 황 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 지방족기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 또는 비스페놀 A, 레소시놀, 히드로퀴논 또는 디페닐페놀로부터 유래될 수 있는 아릴렌기일 수 있으며, 예컨대, 하기 화학식 Aa 내지 Ah로 나타내어질 수 있다.

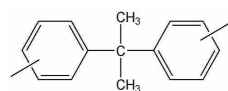
[0079] [화학식 Aa]

[0080]



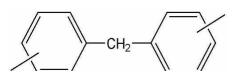
[0081] [화학식 Ab]

[0082]

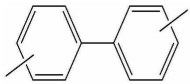


[0083] [화학식 Ac]

[0084]

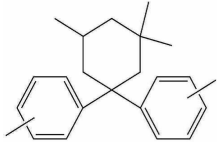


[0085] [화학식 Ad]



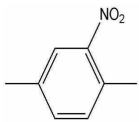
[0086]

[0087] [화학식 Ae]



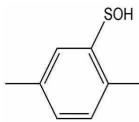
[0088]

[0089] [화학식 Af]



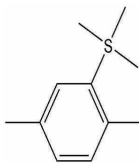
[0090]

[0091] [화학식 Ag]



[0092]

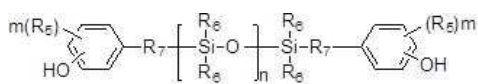
[0093] [화학식 Ah]



[0094]

[0095] 일 구체예에서, 상기 화학식 2의 히드록시 말단 실록산은 하기 화학식 2a의 히드록시 말단 실록산과 아실 화합물의 반응 생성물(즉, 에스테르 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산)일 수 있다.

[0096] [화학식 2a]

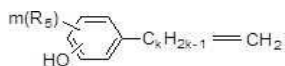


[0097]

[0098] 상기 화학식 2a에서, R₅, R₆, R₇, m 및 n은 앞서 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0099] 상기 화학식 2a의 히드록시 말단 실록산은, 예를 들어 히드록시기 및 이중 결합을 가지고 있는 하기 화학식 2b의 화합물과 실리콘을 함유하고 있는 하기 화학식 2c의 화합물을 플라티늄 촉매를 이용하여 2 : 1의 몰비로 합성하여 제조될 수 있다.

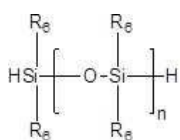
[0100] [화학식 2b]



[0101]

[0102] 상기 화학식 2b에서, R₅ 및 m은 앞서 화학식 2에서 정의한 바와 같으며, k는 1 내지 7의 정수를 나타낸다.

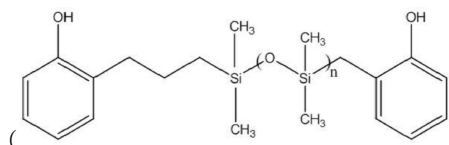
[0103] [화학식 2c]



[0104]

[0105] 상기 화학식 2c에서, R_6 및 n 은 앞서 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0106] 구체적으로, 상기 화학식 2a의 히드록시 말단 실록산으로 다우 코닝사의 실록산 모노머



()를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 화학식 2a의 히드록시 말단 실록산의 제조와 관련하여 미국특허 US 6,072,011호를 참조할 수 있다.

[0107] 상기 화학식 2의 히드록시 말단 실록산 제조에 사용되는 아실 화합물은, 예를 들어 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족을 모두 포함하는 혼합형의 구조를 가질 수 있다. 상기 아실 화합물이 방향족 또는 혼합형일 경우, 6 내지 30의 탄소수를 가질 수 있고, 지방족일 경우 1 내지 20의 탄소수를 가질 수 있다. 또한 상기 아실 화합물은 할로겐, 산소, 질소 또는 황 원자를 더 포함할 수 있다.

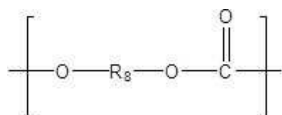
[0108] 다른 구체예에서, 상기 화학식 2의 히드록시 말단 실록산은 상기 화학식 2a의 히드록시 말단 실록산과 디이소시아네이트 화합물의 반응 생성물(즉, 우레탄 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산)일 수 있다.

[0109] 여기서, 상기 디이소시아네이트 화합물은, 예를 들어 1,4-페닐렌디이소시아네이트(1,4-phenylenediisocyanate), 1,3-페닐렌디이소시아네이트(1,3-phenylenediisocyanate) 또는 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(4,4'-methylenediphenyl diisocyanate)일 수 있다.

[0111] 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체

[0112] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 상기 화학식 1의 폴리실록산(즉, 측쇄에 히드록시페닐기를 갖는 폴리실록산 블록) 및 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(즉, 상기 화학식 2의 폴리실록산으로서, 말단에 히드록시기를 갖는 폴리실록산 블록)과 함께 후술하는 화학식 3의 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함한다.

[0113] [화학식 3]

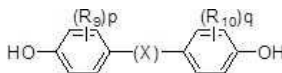


[0114]

[0115] 상기 화학식 3에서,

[0116] R_8 은 알킬기(예컨대, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 13의 알킬기), 사이클로알킬기(예컨대, 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기), 알케닐기(예컨대, 탄소수 2 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 13의 알케닐기), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 13의 알콕시기), 할로겐 원자(예컨대, Cl 또는 Br) 또는 니트로로 치환된 또는 비치환된, 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 여기서, 상기 방향족 탄화수소기는, 예컨대, 하기 화학식 6의 화합물로부터 유도될 수 있다.

[0117] [화학식 6]



[0118]

[0120] 상기 화학식 6에서,

[0121] X는 작용기를 갖지 않는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기; 또는 설파이드, 에테르, 설포사이드, 설폰, 케톤, 나프틸 또는 이소부틸페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 포함하는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기(예컨대, 탄소수 1 내지 10의 직선형 알킬렌기, 탄소수 3 내지 10의 분지형 알킬렌기, 또는 탄소수 3 내지 10의 환형 알킬렌기)를 나타내고,

- [0122] R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로, 할로겐 원자(예컨대, Cl 또는 Br), 또는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬기(예컨대, 탄소수 1 내지 10의 직선형 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 분지형 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 환형 알킬기)를 나타내며,
- [0123] p 및 q 는 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타낸다.
- [0124] 구체적으로, 상기 화학식 6의 화합물은, 예를 들어 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)나프틸메탄, 비스(4-히드록시페닐)-(4-이소부틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-에틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1-페닐-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-나프틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,10-비스(4-히드록시페닐)데칸, 2-메틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)노난, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)프로판, 4-메틸-2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 4,4-비스(4-히드록시페닐)헵탄, 디페닐-비스(4-히드록시페닐)메탄, 레소시놀(Resorcinol), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 4,4'-디히드록시페닐 에테르[비스(4-히드록시페닐)에테르], 4,4'-디히드록시-2,5-디히드록시디페닐 에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐 에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)에테르, 1,4-디히드록시-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디히드록시-3-메틸벤젠, 4,4'-디히드록시디페놀[p,p'-디히드록시페닐], 3,3'-디클로로-4,4'-디히드록시페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,4-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,4-비스(4-히드록시페닐)이소부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸-부탄, 4,4'-티오디페놀[비스(4-히드록시페닐)설펜], 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설펜, 비스(3-클로로-4-히드록시페닐)설펜, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 비스(4-히드록시페닐)설펜사이드, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)설펜사이드, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설펜사이드, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)설펜사이드, 4,4'-디히드록시벤조페논, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시 디페닐, 메틸히드로퀴논, 1,5-디히드록시나프탈렌 또는 2,6-디히드록시나프탈렌 중에서 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 대표적으로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)을 들 수 있다. 이외의 작용성 2가 페놀류들(dihydric phenol)은 미국특허 US 2,999,835호, US 3,028,365호, US 3,153,008호 및 US 3,334,154호 등을 참조할 수 있으며, 상기 2가 페놀류들은 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 사용될 수 있다.
- [0125] 상기 폴리카보네이트 블록의 다른 모노머로서, 카보네이트 전구체, 예를 들어 카보닐 클로라이드(포스겐), 카보닐 브로마이드, 비스 할로 포르메이트, 디페닐카보네이트 또는 디메틸카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- [0126] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 상기 화학식 1의 폴리실록산의 함량은 공중합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 화학식 1의 폴리실록산의 함량이 0.5 중량% 미만일 경우, 난연성이 열악할 수 있고, 상기 화학식 1의 폴리실록산의 함량이 20 중량%를 초과할 경우, 투명성 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [0127] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 함량은 공중합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 함량이 0.5 중량% 미만일 경우, 내충격성이 열악할 수 있고, 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 함량이 20 중량%를 초과할 경우, 투명성이 저하될 수 있다.
- [0128] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 상기 화학식 1의 폴리실록산과 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 합계 함량은 공중합체 총 중량에 대하여 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 3 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 화학식 1의 폴리실록산과 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 합계 함량이 1 중량% 미만일 경우, 난연성 및/또는 내충격성

이 열악할 수 있고, 상기 화학식 1의 폴리실록산과 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 합계 함량이 25 중량% 초과일 경우, 가공성 및 투명성이 저하될 수 있다.

[0129] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체에 반복단위로 포함되는 상기 화학식 1의 폴리실록산 및 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 중량비는 1:9 내지 9:1, 바람직하게는 1:8 내지 8:1, 보다 바람직하게는 2:7 내지 7:2, 보다 더 바람직하게는 2:7 내지 6:3, 가장 바람직하게는 4:5 내지 5:4일 수 있다. 상기 화학식 1의 폴리실록산 및 상기 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 중량비를 상기 범위 내로 조절함으로써, 난연성, 내충격성 및 투명성을 모두 우수하게 발휘할 수 있다.

[0130] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 폴리카보네이트 블록의 함량은 공중합체 총 중량에 대하여 75 내지 99 중량%, 바람직하게는 80 내지 97 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 95 중량%, 보다 더 바람직하게는 85 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 폴리카보네이트 블록의 함량이 75 중량% 미만이면 투명성 및 가공성이 저하될 수 있고, 상기 폴리카보네이트 블록의 함량이 99 중량%를 초과하면 난연성 및 내충격성이 저하될 수 있다.

[0131] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 점도평균분자량(M_v)은 15,000 내지 200,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 100,000일 수 있다. 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 점도평균분자량이 15,000 미만이면 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있으며, 200,000을 초과하면 용융 점도의 상승으로 수지의 가공에 문제가 생길 수 있다.

[0133] 본 발명은 또한 전술한 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0134] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조 방법은, 전술한 화학식 1의 폴리실록산, 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 전술한 화학식 2의 폴리실록산) 및 올리고머성 폴리카보네이트를 알칼리 수용액 및 유기상으로 이루어진 계면반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계; 및 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 제 1 중합 촉매를 이용하여 중합시키는 단계를 포함한다.

[0135] 바람직한 일 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계는, 화학식 1의 폴리실록산과 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 폴리실록산 혼합물 함량과 올리고머성 폴리카보네이트 함량을 1:99 내지 25:75, 바람직하게는 3:97 내지 20:80, 보다 바람직하게는 5:95 내지 20:80, 보다 더 바람직하게는 5:95 내지 15:85의 중량 비율로 혼합시키는 단계를 포함할 수 있다. 화학식 1의 폴리실록산과 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)의 폴리실록산 혼합물 함량이 1 중량% 미만일 경우, 난연성 및/또는 내충격성이 열악할 수 있고, 화학식 1의 폴리실록산과 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산) 혼합물 함량이 25 중량% 초과일 경우, 가공성 및 투명성이 저하될 수 있다.

[0136] 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조에 사용되는 올리고머성 폴리카보네이트는 점도평균분자량이 800 내지 20,000, 바람직하게는 1,000 내지 15,000인 올리고머성 폴리카보네이트일 수 있다. 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 800 미만이면 분자량 분포가 넓어지고 물성이 저하될 수 있으며, 20,000을 초과하면 반응성이 저하될 수 있다.

[0137] 바람직한 일 구체예에서, 상기 올리고머성 폴리카보네이트는 전술한 2가 페놀류 화합물을 알칼리 수용액에 첨가하여 페놀염 상태로 만든 다음, 염 상태의 페놀류를 포스젠 가스를 주입한 디클로로메탄에 넣어 반응시켜 제조될 수 있다. 폴리카보네이트 올리고머 제조를 위해서는 포스젠 대 2가 페놀류 화합물(예를 들어, 비스페놀 A)의 몰비를 약 1:1 내지 1.5:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 1.2:1의 범위로 유지하는 것이 바람직하다. 2가 페놀류 화합물에 대한 포스젠의 몰비가 1 미만이면 반응성이 저하될 수 있으며, 2가 페놀류 화합물에 대한 포스젠의 몰비가 1.5를 초과하면 과도한 분자량 상승으로 인해 가공성에 문제가 생길 수 있다.

[0138] 상기 폴리카보네이트 올리고머 형성 반응은 일반적으로 약 15 내지 60℃범위의 온도에서 수행될 수 있으며, 반응 혼합물의 pH를 조절하기 위해 알칼리금속 수산화물(예컨대, 수산화나트륨)을 이용할 수 있다.

[0139] 바람직한 일 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계는, 전술한 화학식 1의 폴리실록산, 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산) 및 올리고머성

폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 혼합물은 상전이 촉매, 분자량 조절제 및 제 2 중합 촉매를 포함하는 것일 수 있다.

[0140] 바람직한 일 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계는, 전술한 화학식 1의 폴리실록산, 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산) 및 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 전술한 화학식 1의 폴리실록산, 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산) 및 올리고머성 폴리카보네이트의 반응이 완료된 후 결과 혼합물에서 유기상을 추출하는 단계를 포함하고, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 중합시키는 단계는, 제 1 중합 촉매를 상기 추출된 유기상에 제공하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0141] 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 폴리카보네이트를 함유하는 유기상-수상 혼합물에 전술한 화학식 1의 폴리실록산 및 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산)을 첨가하고, 단계적으로 분자량 조절제 및 촉매를 투입함으로써 제조될 수 있다.

[0142] 상기 분자량 조절제로는 폴리카보네이트 제조에 사용되는 모노머와 유사한 단일 작용성 물질(monofunctional compound)이 사용될 수 있다. 단일 작용성 물질은, 예를 들어 p-이소프로필페놀, p-tert-부틸페놀(p-tert-butylphenol, PTBP), p-큐밀(cumyl)페놀, p-이소옥틸페놀, 및 p-이소노닐페놀 등과 같은 페놀을 기본으로 하는 유도체; 또는 지방족 알킬류일 수 있다. 바람직하게는, p-tert-부틸페놀(PTBP)이 사용될 수 있다.

[0143] 상기 촉매로는 중합 촉매 및/또는 상전이 촉매가 사용될 수 있다. 중합 촉매로는, 예를 들어 트리에틸아민(triethylamine, TEA)을 사용할 수 있으며, 상전이 촉매로는, 예를 들어 하기 화학식 7의 화합물을 사용할 수 있다.

[0144] [화학식 7]

[0145] $(R_{11})_4Q^+X^-$

[0146] 상기 화학식 7에서, R_{11} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, Q는 질소 또는 인을 나타내며, X는 할로젠 원자 또는 $-OR_{12}$ 을 나타낸다. 여기서, R_{12} 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타낸다.

[0147] 구체적으로, 상전이 촉매는, 예를 들어 $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$, $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$, $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$ 또는 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX$ 일 수 있다. 상기 화학식들에서, X는 Cl, Br 또는 $-OR_{12}$ 을 나타내며, 여기서 R_{12} 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타낸다.

[0148] 상전이 촉매의 함량은 전술한 화학식 1의 폴리실록산, 전술한 화학식 1의 폴리실록산 이외의 폴리실록산(구체적으로, 화학식 2의 폴리실록산) 및 올리고머성 폴리카보네이트의 혼합물 총 중량에 대하여 약 0.01 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 그 함량이 0.01 중량% 미만이면 반응성이 떨어질 수 있으며, 그 함량이 10 중량%를 초과하면 침전물로 석출되거나 투명성이 저하될 수 있다.

[0149] 바람직한 일 구체예에서, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조한 다음, 메틸렌클로라이드에 분산된 유기상을 알칼리 세정한 후 분리시킬 수 있다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액을 사용하여 세척한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정할 수 있다. 세정이 완료되면 메틸렌클로라이드에 분산된 상기 유기상의 농도를 일정하게 조정하여 70 내지 80℃범위에서 일정량의 순수를 이용하여 조립화(Granulation)할 수 있다. 순수의 온도가 70℃미만이면 조립속도가 늦어져 조립시간이 매우 길어질 수 있으며, 순수의 온도가 80℃를 초과하면 일정한 크기로 폴리카보네이트의 형상을 얻는 것이 어려워질 수 있다. 조립화가 완결되면 1차로 100 내지 110℃에서 5 내지 10시간, 2차로 110 내지 120℃에서 5 내지 10시간 동안 건조시키는 것이 바람직하다.

[0151] 본 발명은 또한, 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 이용하여 제조된 성형품에 관한 것이다.

[0152] 본 발명의 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 사용하여 성형품을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 수지 성형품 제조에 일반적으로 사용되는 방법(예를 들면, 압출 공정 또는 사출 공정 등)을 그대로 또는 적절히 변형하여 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명에 따른 성형품은 난연성을 요하는 분야에 다양하게 적용될 수 있고, 예를 들면, 건설용 재료, 자동차

부품, 사무기기 및 전기/전자 제품의 부품(하우징) 등에 다양하게 적용될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0155] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 범위가 어떤 식으로든 제한되는 것은 아니다.

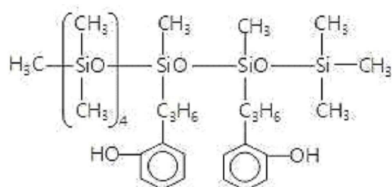
[0157] [실시예]

[0158] <폴리실록산의 제조>

[0160] 제조예 1: 분지형 폴리실록산 제조

[0161] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 상기 화학식 4에 해당하는 폴리실록산(다미폴리캠사의 F5032, 무색 투명 액체, 점도: 5cP) 50.44g(0.1mole)을 톨루엔 50ml에 녹인 후, 백금(Pt) 촉매(다미폴리캠사의 CP101) 0.008g(100ppm)을 첨가하였다. 상기 용액을 가열시킨 상태에서 2-알릴 페놀(2-allylphenol) 26.8g(0.2mole)을 1시간 동안 천천히 첨가하고 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 용액의 용매 톨루엔을 제거한 후, 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 하기 화학식 8의 폴리실록산을 제조하였다.

[0162] [화학식 8]

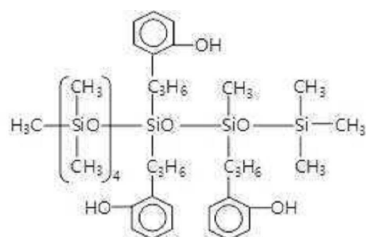


[0163]

[0165] 제조예 2: 분지형 폴리실록산 제조

[0166] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 상기 화학식 4에 해당하는 폴리실록산(다미폴리캠사의 F5032, 무색 투명 액체, 점도: 5cP) 49.04g(0.1mole)을 톨루엔 50ml에 녹인 후, 백금(Pt) 촉매(다미폴리캠사의 CP101) 0.008g(100ppm)을 첨가하였다. 상기 용액을 가열시킨 상태에서 2-알릴 페놀(2-allylphenol) 40.2g(0.3mole)을 1시간 동안 천천히 첨가하고 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 용액의 용매 톨루엔을 제거한 후, 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 하기 화학식 9의 폴리실록산을 제조하였다.

[0167] [화학식 9]

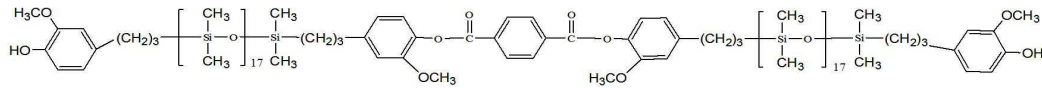


[0168]

[0170] 제조예 3: 선형 폴리실록산 제조

[0171] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 다우 코닝사(Dow corning)의 모노머 BY16-799 0.4mol을 클로로포름(chloroform) 300mL에 녹인 후 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 촉매 67mL를 첨가하였다. 상기 용액을 환류시키는 상태에서 테레프탈로일클로라이드(terephthaloylchloride, TCL) 0.2mol을 클로로포름 1,000mL에 녹인 후, 1시간 동안 천천히 첨가하고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 용액의 용매를 제거한 후, 아세톤(acetone)에 녹이고 뜨거운 증류수를 이용하여 세척하였다. 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 하기 화학식 10의 에스테르 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산을 제조하였다.

[0172] [화학식 10]



[0173]

[0175] <폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조>

[0177] 실시예 1

[0178] 수용액상의 비스페놀 A와 포스젠 가스를 메틸렌클로라이드 존재 하에서 계면 반응시켜 점도평균분자량이 약 1,000인 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물을 제조하였다. 상기 수득한 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물 중 유기상을 채취하고, 여기에 수산화나트륨 수용액, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 8의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 8 중량%의 양), 상기 제조예 3에서 제조된 화학식 10의 선형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 1 중량%의 양), 테트라부틸암모늄클로라이드(tetrabutyl ammonium chloride, TBACl, 공중합체 총 중량에 대하여 0.1 중량%의 양), 메틸렌클로라이드 및 p-tert-부틸페놀(PTBP, 공중합체 총 중량에 대하여 0.4 중량%의 양)을 혼합한 후 2시간 동안 반응시켰다. 층 분리가 일어난 후 유기상만 채취하여, 수산화나트륨 수용액, 메틸렌클로라이드, 트리에틸아민(TEA, 공중합체 총 중량에 대하여 0.015 중량%의 양)을 투입하여 3시간 동안 반응시켰다. 상기 반응시킨 유기상에 다시 트리에틸아민(TEA, 공중합체 총 중량에 대하여 0.02 중량%의 양)을 투입하여 2시간 동안 더 반응시켰다. 층 분리가 일어난 후 점도가 상승한 유기상을 채취하여 여기에 증류수 및 메틸렌클로라이드를 투입하고 알칼리 세정한 후 다시 분리시켰다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액으로 세정한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정하였다. 세정이 완료되고 상기 유기상을 76℃에서 일정량의 순수를 이용하여 조립하였다. 조립이 완결된 후, 1차로 110℃에서 8시간, 2차로 120℃에서 10시간 동안 건조시켰다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0179] 실시예 2

[0180] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 7 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 2 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0181] 실시예 3

[0182] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 6 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 3 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0183] 실시예 4

[0184] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 5 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 4 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0185] 실시예 5

[0186] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 4 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 5 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0187] 실시예 6

[0188] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 3 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실

록산의 함량을 1 중량%에서 6 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0189] 실시예 7

[0190] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 2 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 7 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0191] 실시예 8

[0192] 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 1 중량%로 변경하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 8 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0193] 실시예 9

[0194] 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 8의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 8 중량 %) 대신 상기 제조예 2에서 제조된 화학식 9의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 5 중량 %)을 사용하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 4 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0195] 실시예 10

[0196] 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 8의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 8 중량 %) 대신 상기 제조예 2에서 제조된 화학식 9의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 4 중량 %)을 사용하고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 5 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0198] 비교예 1

[0199] 점도평균분자량이 30,000인 선형 폴리카보네이트(삼양사, TRIREX 3030IR)의 물성을 측정하여 아래 표 2에 기재하였다.

[0200] 비교예 2

[0201] 폴리실록산을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 점도평균분자량이 70,000인 선형 폴리카보네이트를 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지의 물성을 측정하여 아래 표 2에 기재하였다.

[0202] 비교예 3

[0203] 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 8의 분지형 폴리실록산을 사용하지 않고, 상기 화학식 10의 선형 폴리실록산의 함량을 1 중량%에서 9 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 2에 기재하였다.

[0204] 비교예 4

[0205] 상기 제조예 3에서 제조된 화학식 10의 선형 폴리실록산을 사용하지 않고, 상기 화학식 8의 분지형 폴리실록산의 함량을 8 중량%에서 9 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 2에 기재하였다.

[0206] 비교예 5

[0207] 상기 제조예 3에서 제조된 화학식 10의 선형 폴리실록산을 사용하지 않고, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 8의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 8 중량 %) 대신 상기 제조예 2에서 제조된 화학식 9의 분지형 폴리실록산(공중합체 총 중량에 대하여 9 중량 %)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하였다. 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 물성을 측정하여 아래 표 2 기재하였다.

[표 1]

물성		실시예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
실록산 함량 (중량%)	화학식 8(분지형)	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-
	화학식 9(분지형)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4
	화학식 10(선형)	1	2	3	4	5	6	7	8	4	5
점도평균분자량(Mv)		40,000	35,000	30,000	27,200	25,000	24,000	23,000	22,000	31,000	29,000
투과율(%)		86.5	87	87	87	88	89	90	90	86	87
충격강도(-30°C) (kg cm/cm)		32	50	53	60	70	75	76	78	56	65
UL94 난연도	0.75 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V1	V1	V0	V0
	1.5 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V1	V0	V0
	2.0 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
전체 연소시간 (초)	0.75 mm	42	42	43	45	48	51	56	60	44	47
	1.5 mm	35	36	38	40	42	48	53	55	39	40
	2.0 mm	28	30	33	34	38	42	45	50	34	38

[표 2]

물성		비교예				
		1	2	3	4	5
실록산 함량 (중량%)	화학식 8(분지형)	-	-	-	9	-
	화학식 9(분지형)	-	-	-	-	9
	화학식 10(선형)	-	-	9	-	-
점도평균분자량(Mv)		30,000	70,000	21,500	50,000	58,000
투과율(%)		90	90	88	86	85
충격강도(-30°C) (kg cm/cm)		5	10	80	25	18
UL94 난연도	0.75 mm	V2	V2	V2	V0	V0
	1.5 mm	V2	V2	V2	V0	V0
	2.0 mm	V2	V2	V1	V0	V0
전체 연소시간 (초)	0.75 mm	250	250	250	44	45
	1.5 mm	250	250	124	38	39
	2.0 mm	250	71	65	27	27

[0215] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 10에서 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 충격강도 30 (kg cm/cm) 이상으로 저온 충격강도가 우수하였고, 투과율이 85% 이상으로 투명성이 우수하였으며, 또한 난연성도 매우 우수하였다.

[0216] 그러나 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 선형 폴리카보네이트 수지의 경우 (비교예 1 및 2), 투명성은 우수하였으나, 저온 충격강도 및 난연성이 매우 열악하였고, 특정 구조의 분지형 폴리실록산이 포함되지 않은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 경우 (비교예 3), 투명성 및 저온 충격강도가 우수하였으나, 난연성이 열악하였

고, 특정 구조의 선형 폴리실록산이 포함되지 않은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 경우 (비교예 4 및 5), 투명성 및 난연성이 우수하였으나, 저온 충격강도가 상대적으로 열악하였다.

[0218] 상기 표 1 및 표 2에 기재된 물성에 대한 측정 및 평가 방법은 다음과 같다.

[0220] (a) H-NMR(핵자기 공명 분광기): 브루커(Bruker)사의 Avance DRX 300를 사용하여 측정하였다. H-NMR로 0.2ppm에서 관찰되는 디메틸실록산의 메틸기의 피크와 2.6ppm에서 관찰되는 폴리실록산-폴리카보네이트 결합부의 메틸렌기의 피크 및 3.9ppm에서 관찰되는 폴리실록산-폴리카보네이트 결합부의 메톡시기의 피크로 공중합체를 확인하였다.

[0221] (b) 점도평균분자량(M_v): 우베로드 점도계(Ubbelohde Viscometer)를 사용하여 20℃에서 메틸렌클로라이드 용액의 점도를 측정하고 이로부터 극한점도 $[\eta]$ 를 다음 식에 의해 산출하였다.

[0222]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

[0223] (c) 투과율: 헤이즈 미터(Haze meter: BYK GARDNER사의 HAZE-GARD PLUS)를 사용하여 투과율을 측정하였다.

[0224] (d) 난연성: 미국의 언더라이터스 래버러터리즈(UL: Underwriter's Laboratories)가 규정하는 방법인 UL-94 난연 시험방법에 의하여 측정하였다. 이 방법은 수직으로 고정된 일정 크기의 시편에 버너의 불꽃을 10초간 불인 후의 연소 시간이나 드립성으로부터 난연성을 평가하는 방법이다. 연소시간은 불꽃을 멀리 떨어뜨린 후 시편이 유염 연소를 계속하는 시간의 길이이고, 드립에 의한 숄의 인화는 시편의 하단으로부터 약 300mm 아래에 있는 표지용의 숄이 시편으로부터의 적하물에 의해 인화되는 것에 의해 결정되며, 난연성의 등급은 하기 표 3에 따라 나누어진다.

[0225] [표 3]

구분	V-2	V-1	V-0
각 시료의 1차/2차 연소시간	30초 이하	30초 이하	10초 이하
5개 시료의 전체 연소시간	250초 이하	250초 이하	50초 이하
드립에 의한 숄 발화 여부	있음	없음	없음

[0226]

[0227] (e) 충격강도: ASTM D256에 의거하여 시험편에 노치(notch)를 내어 -30℃의 저온 조건에서 평가하였다. 최종 시험결과는 10개의 시험편의 시험결과의 평균치로 계산하였다.