

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 9일 (09.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/089172 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) C08G 64/38 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08G 77/448 (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013247
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 4일 (04.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0173005 2014년 12월 4일 (04.12.2014) KR
10-2015-0171781 2015년 12월 3일 (03.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정윤선 (JEONG, Yoon Seon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
이무석 (LEE, Moo Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이률 (LEE, Ryul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안성태 (AHN, Sung Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조익환 (CHO, Ik Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYCARBONATE COMPOSITION AND ARTICLE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품

(57) Abstract: A polycarbonate composition according to the present invention comprises a polycarbonate and an impact modifier, and further comprises an inorganic filler for improving mechanical properties thereof. The polycarbonate composition can solve the problem of appearance defects, caused by the inclusion of the inorganic filler, by comprising a co-polycarbonate.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 폴리카보네이트 및 충격 보강제를 포함하고, 이의 기계적 물성을 향상시키기 위한 무기 충전제를 포함하고, 무기 충전제를 포함하면서 발생하는 외관 불량 문제를 코폴리카보네이트를 포함함으로써 해결할 수 있다는 특징이 있다.



WO 2016/089172 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

- 5 본 출원은 2014년 12월 4일자 한국 특허 출원 제10-2014-0173005호 및 2015년 12월 3일자 한국 특허 출원 제10-2015-0171781호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

- 10 본 발명은 기계적 물성 및 외관이 우수한 폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품에 관한 것이다.

【배경기술】

- 15 폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스젠과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되는 수지로서, 우수한 기계적 물성 및 열적 물성을 가지고 있다. 특히 상온에서 높은 내충격성을 가지고 있으며, 치수 안정성이 우수하다. 현재까지 폴리카보네이트 수지에 다양한 종류의 충전제를 보강하여 우수한 물성을 구현하는 연구가 진행되고 있다.

- 20 최근에는, 폴리카보네이트 수지 외에 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계 공중합체)와 혼합하여 가공성을 높인 폴리카보네이트 수지 조성물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이를 통상 PC/ABS 수지 또는 PC/ABS Alloy라고 한다. PC/ABS 수지의 경우 기계적 물성을 보다 강화하기 위하여 무기 충전제, 예를 들어 탈크(talc)가 첨가되고 있는데, 이를 통하여 기계적 물성의 향상이 가능하나 사출 성형시 흐름 자국(flow mark)가 생기는 단점이 있다. 흐름 자국과 같은 외관 불량
- 25 이 생기면 후처리 과정으로 도장 등의 추가 공정이 필요하여 제조 단가가 높아지는 문제가 있다.

- 30 한편, 폴리카보네이트 수지는 최근 보다 다양한 분야에 적용하기 위해 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올 화합물을 공중합하여

구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여 원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.

이에 본 발명자들은, PC 수지에 무기 충전제를 포함하면서 발생하는
5 외관 불량 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 후술할 바와 같이 무기 충전제 외에 2종 이상의 서로 다른 반복단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 함께 포함할 경우, 무기 충전제 첨가에 따른 기계적 물성 향상의 효과는 유지하면서도 외관 불량의 문제를 해결할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

10 【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 기계적 물성 및 외관이 우수한 폴리카보네이트 조성물을
제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을
15 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은

폴리카보네이트,

충격 보강제,

20 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트, 및

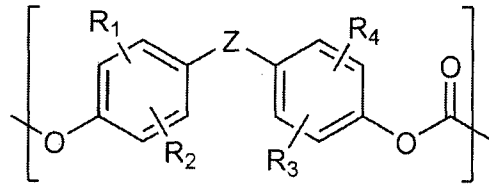
무기 충전제를 포함하고,

상기 제1 반복 단위는 하기 화학식 1로 표시되고,

25 상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,

폴리카보네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

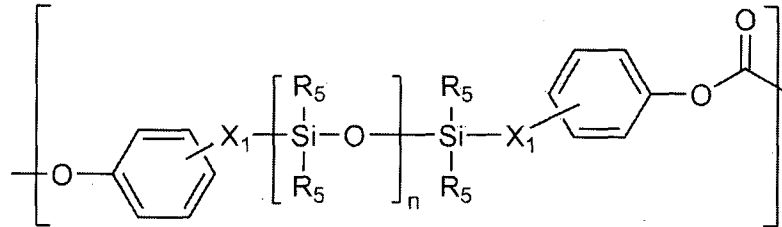
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

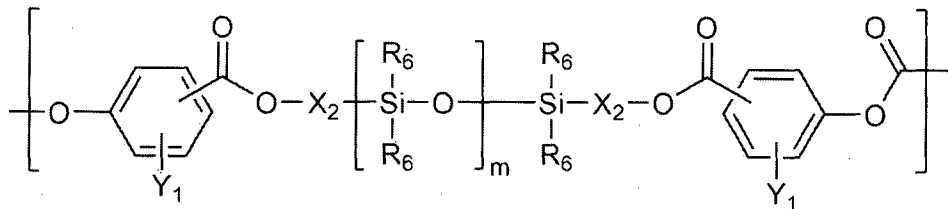
- 5 Z 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이고,
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

- 10 X_1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,
 R_5 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,
 n 은 10 내지 200의 정수이고,

- 15 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X_2 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_1 은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로젠, 히드록시, C_{1-6}

- 20 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴이고,

R_6 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고, m 은 10 내지 200의 정수이다.

5

바람직하게는, 상기 폴리카보네이트 조성물은, 1 내지 13 중량부의 폴리카보네이트, 1 중량부의 충격 보강제, 1 내지 6 중량부의 코폴리카보네이트, 및 0.5 내지 4 중량부의 무기 충전제를 포함한다.

10

본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 폴리카보네이트 및 충격 보강제를 포함하고, 이의 기계적 물성을 향상시키기 위한 무기 충전제를 포함한다. 또한, 무기 충전제를 포함하면서 발생하는 외관 불량 문제를 해결하기 위하여, 상술한 코폴리카보네이트를 포함한다.

15

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 것으로, 무기 충전제의 첨가에 따른 기계적 물성 향상 효과는 유지하면서도 외관 불량의 문제를 해소할 수 있어, 기계적 물성과 외관을 동시에 향상시키는 효과가 있다.

20

이하에서, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

폴리카보네이트 및 충격 보강제

본 발명에서 사용하는 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 후술할

25

코폴리카보네이트와 구분된다.

본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 상기 폴리카보네이트 외에 내충격성, 내열성 및 성형성 등의 개선을 위하여, 충격 보강제를 추가로 포함한다.

30

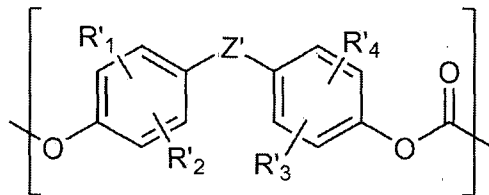
본 발명에서 사용할 수 있는 충격 보강제로는, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계, 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 순서대로 당업계에 각각 MBS 수지, SAN 수지, ABS 수지로 알려져 있다.

- 5 보다 바람직하게는, 상기 충격 보강제로 MBS 수지 및 SAN 수지의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이의 중량비는 1:10 내지 10:1, 보다 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 가장 바람직하게는 1:3 내지 3:1로 사용할 수 있다.

- 상기 충격 보강제 1 중량부를 기준으로, 상기 폴리카보네이트는
10 바람직하게는 5 내지 13 중량부, 보다 바람직하게는 8 내지 11 중량부를 포함한다. 상기 범위에서 내충격성, 내열성 및 성형성 등의 개선 효과가 우수하다.

- 상기 폴리카보네이트는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가
15 반응하여 제조되는 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

- 20 R'_1 내지 R'_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z' 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이다.

- 25 또한, 상기 폴리카보네이트는, 바람직하게는 중량 평균 분자량(g/mol)이 1,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 20,000 이상,

21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

- 5 바람직하게는, R'_1 내지 R'_4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

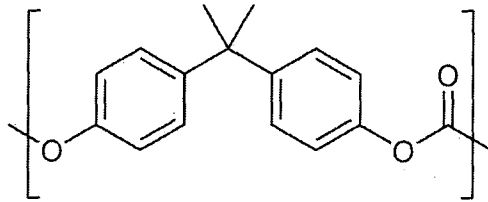
- 또한 바람직하게는, Z' 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-10} 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 10 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z' 는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

- 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는 비스(4- 15 히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폭사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,5- 20 디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 및 α, ω -비스[3-(o- 25 히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

- 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 4로 30 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스젠이 중합된 경우, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 4-1로 표시된다:

5 [화학식 4-1]



상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스젠 또는 포스젠을 사용할 수 있다.

15

코폴리카보네이트

본 발명에서 사용하는 코폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입된 고분자를 의미한다. 상기 코폴리카보네이트는, 무기 충전제의 첨가에 따라 발생하는 외관 불량을 억제하는 효과가 있다.

20

상기 충격 보강제 1 중량부를 기준으로, 상기 코폴리카보네이트는 1 내지 6 중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 5 중량부를 포함한다. 상기 범위에서 외관 불량을 억제하는 효과가 우수하다.

25

상기 폴리카보네이트의 주쇄는, 방향족 디올 화합물과 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되며, 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 의미한다.

상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

- 5 또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-10} 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

10

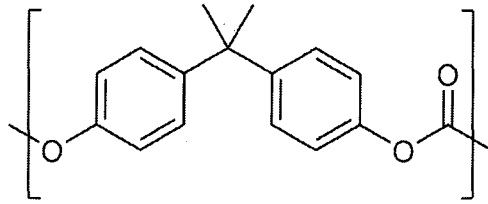
- 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 및 α, ω -비스[3-(4-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

- 25 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

- 예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스겐이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기

화학식 1-1로 표시된다:

[화학식 1-1]



- 5 상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-*m*-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터
- 10 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

상기 폴리실록산 구조는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 의미한다.

15

상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X_1 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-4} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

- 20 또한 바람직하게는, Y_1 는 수소, 또는 C_{1-6} 알콕시이고, 보다 바람직하게는 수소, 또는 C_{1-4} 알콕시이고, 가장 바람직하게는 수소, 또는 메톡시이다.

- 또한 바람직하게는, R_5 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다.
- 25

또한 바람직하게는, R_5 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

- 5 또한 바람직하게는, 상기 n 은 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 31 이상, 또는 32 이상이고, 75 이하, 70 이하, 65 이하, 60 이하, 55 이하, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 39 이하, 38 이하, 또는 37 이하의 정수이다.

- 10 상기 화학식 3에서, 바람직하게는, X_2 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

또한 바람직하게는, Y_2 는 수소이다.

15

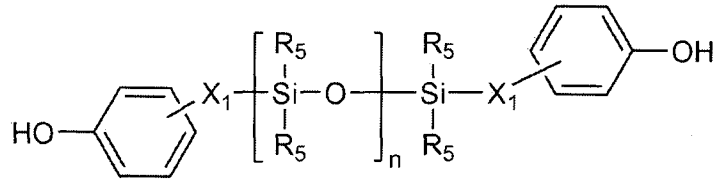
또한 바람직하게는, R_6 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다.

- 20 또한 바람직하게는, R_6 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

- 또한 바람직하게는, 상기 m 은 40 이상, 45 이상, 50 이상, 55 이상, 25 56 이상, 57 이상, 또는 58 이상이고, 80 이하, 75 이하, 70 이하, 65 이하, 64 이하, 63 이하, 또는 62 이하의 정수이다.

- 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 각각 하기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 30 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

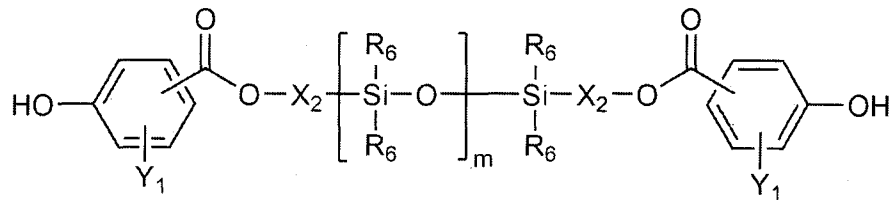
[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서, X_1 , Y_1 , R_5 및 n 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

5

[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서, X_2 , Y_2 , R_6 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

10

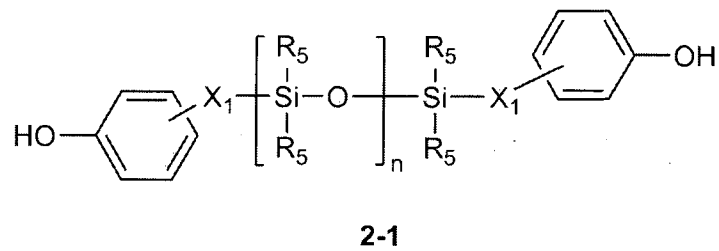
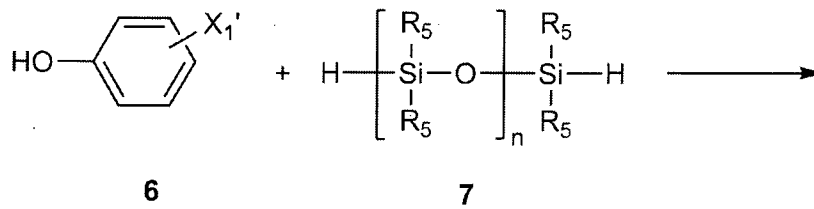
상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 2 및 3의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의

15

형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[반응식 1]

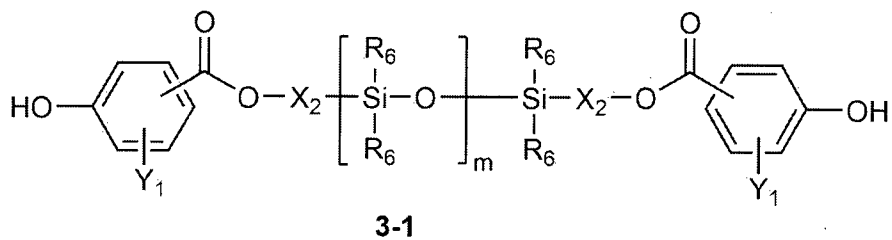
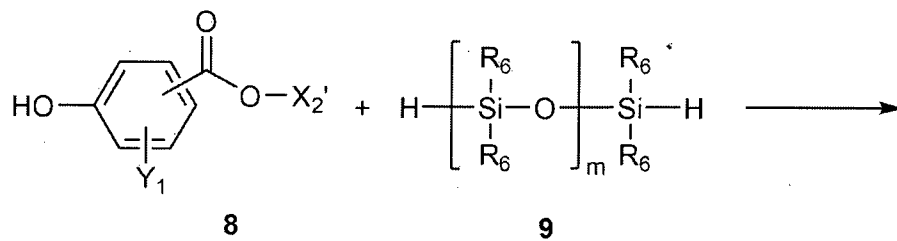


상기 반응식 1에서,

X_1' 는 C_{2-10} 알케닐이고,

X_1 , Y_1 , R_5 및 n 의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

X_2' 는 C_{2-10} 알케닐이고,

X_2 , Y_2 , R_6 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

10

상기 반응식 1 및 반응식 2의 반응은, 금속 촉매 하에 수행하는 것이 바람직하다. 상기 금속 촉매로는 Pt 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, Pt 촉매로 애쉬바이(Ashby)촉매, 칼스테드(Karstedt)촉매,

라모레오(Lamoreaux)촉매, 스피어(Speier)촉매, $\text{PtCl}_2(\text{COD})$, $\text{PtCl}_2(\text{벤조니트릴})_2$, 및 H_2PtBr_6 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 상기 화학식 7 또는 9로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 이상, 0.005 중량부 이상, 5 또는 0.01 중량부 이상이고, 1 중량부 이하, 0.1 중량부 이하, 또는 0.05 중량부 이하로 사용할 수 있다.

또한, 상기 반응 온도는 80 내지 100℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 5시간이 바람직하다.

10

또한, 상기 화학식 7 또는 9로 표시되는 화합물은 오르가노디실록산과 오르가노시클로실록산을 산 촉매 하에서 반응시켜 제조할 수 있으며, 상기 반응 물질의 함량을 조절하여 n 및 m을 조절할 수 있다. 상기 반응 온도는 50 내지 70℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 15 시간은 1시간 내지 6시간이 바람직하다.

상기 오르가노디실록산으로, 테트라메틸디실록산, 테트라페닐디실록산, 헥사메틸디실록산 및 헥사페닐디실록산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 20 오르가노시클로실록산은 일례로 오르가노시클로테트라실록산을 사용할 수 있으며, 이의 일례로 옥타메틸시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산 등을 들 수 있다.

상기 오르가노디실록산은, 상기 오르가노시클로실록산 100 중량부를 25 기준으로 0.1 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 또는 8 중량부 이하로 사용할 수 있다.

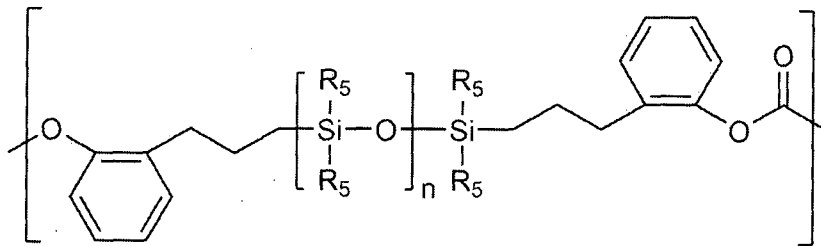
상기 산 촉매로는 H_2SO_4 , HClO_4 , AlCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 및 산성 백토로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 산 30 촉매는 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 0.5

중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하로 사용할 수 있다.

- 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로
- 5 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트(A)의 물성을 조절할 수 있다. 상기 반복단위 간의 중량비는 1:99 내지 99:1가 될 수 있다. 바람직하게는 3:97 내지 97:3, 5:95 내지 95:5, 10:90 내지 90:10, 또는 15:85 내지 85:15이고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 80:20이다. 상기 반복 단위의 중량비는 실록산 화합물, 예컨대 상기 화학식 2-1로
- 10 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시된다:

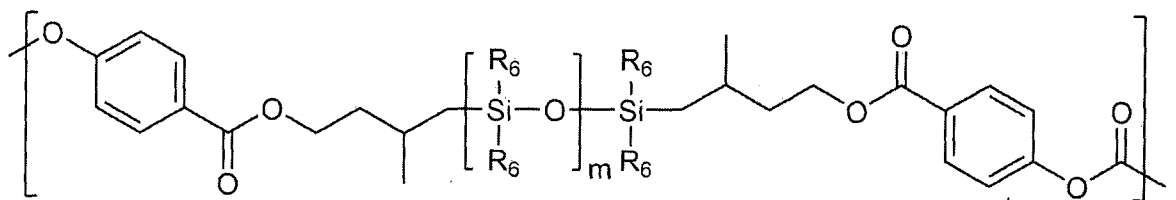
- 15 [화학식 2-2]



상기 화학식 2-2에서, R_5 및 n 은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R_5 은 메틸이다.

- 20 또한 바람직하게는, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시된다:

[화학식 3-2]



상기 화학식 3-2에서, R_6 및 m 은 앞서 정의한 바와 같다.
바람직하게는, R_6 는 메틸이다.

또한, 상기 코폴리카보네이트(A)에 있어, 상기 화학식 1-1로
5 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위 및 상기
화학식 3-2로 표시되는 반복 단위를 모두 포함하는 코폴리카보네이트를
제공한다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 중량과, 상기 화학식
10 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 총
중량의 중량비(화학식 1:(화학식 2 + 화학식 3))는 1:0.04-0.07이
바람직하다.

또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트(A)의 제조 방법으로서,
15 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물을
중합하는 단계를 포함하는 코폴리카보네이트(A)의 제조 방법을 제공한다.

상기 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산
화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

20

상기 중합시, 상기 하나 이상의 실록산 화합물은, 방향족 디올
화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100
중량%에 1 중량% 이상, 1.1 중량% 이상, 1.2 중량% 이상, 1.3 중량% 이상,
1.4 중량% 이상, 또는 1.5 중량% 이상이고, 3 중량% 이하, 2.9 중량% 이하,
25 2.8 중량% 이하, 2.7 중량% 이하, 2.6 중량% 이하, 2.5 중량% 이하, 2.4
중량% 이하, 2.3 중량% 이하, 2.2 중량% 이하, 2.1 중량% 이하, 또는 2
중량% 이하를 사용할 수 있다. 또한, 상기 방향족 디올 화합물은, 방향족
디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100
중량%에 대해 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상이고, 80
30 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하로 사용할 수 있다. 또한,

상기 카보네이트 전구체는, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 30 중량%이고, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 사용할 수 있다.

5

또한, 상기 중합 방법으로는, 일례로 계면중합 방법을 사용할 수 있으며, 이 경우 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량 조절이 용이한 효과가 있다. 상기 계면중합은 산결합제 및 유기용매의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 계면중합은 일례로 선중합(pre-polymerization) 후 커플링제를 투입한 다음, 다시 중합시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 고분자량의 코폴리카보네이트(A)를 얻을 수 있다.

10

상기 계면중합에 사용되는 물질들은 폴리카보네이트의 중합에 사용될 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 그 사용량도 필요에 따라 조절할 수 있다.

15

상기 산결합제로는 일례로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

20

상기 유기 용매로는 통상 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소를 사용할 수 있다.

25

또한, 상기 계면중합은 반응 촉진을 위해 트리에틸아민, 테트라-*n*-부틸암모늄브로마이드, 테트라-*n*-부틸포스포늄브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.

30

상기 계면중합의 반응 온도는 0 내지 40℃인 것이 바람직하며, 반응

시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 계면중합 반응 중, pH는 9이상 또는 11이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다.

- 5 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.

- 상기 분자량 조절제로 모노-알킬페놀을 사용할 수 있으며, 상기 모노-알킬페놀은 일례로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 데실페놀, 10 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 및 트리아콘틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 바람직하게는 p-tert-부틸페놀이며, 이 경우 분자량 조절 효과가 크다.

- 상기 분자량 조절제는 일례로 방향족 디올 화합물 100 중량부를 15 기준으로 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 6 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하로 포함되고, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수 있다.

- 상기 코폴리카보네이트는, 바람직하게는 중량 평균 분자량(g/mol)이 20 1,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000 이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 20,000 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

25

무기 충전제

본 발명에서 사용되는 무기 충전제는, 폴리카보네이트의 물성을 향상시키기 위하여 사용된다.

- 30 일반적으로, 무기 충전제가 포함될 경우 물성이 보장되나, 사출

성형과 같은 가공시 흐름 자국(flow mark)이 생기는 등 외관 불량 발생 하는 문제가 있다. 그러나, 본 발명에서는 상술한 바와 같이 코폴리카보네이트를 포함함으로써, 이러한 외관 불량의 생성을 억제할 수 있다.

5

상기 충격 보강제 1 중량부를 기준으로, 상기 무기 충전제는 0.5 내지 4 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3 중량부, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부를 포함한다. 상기 범위에서 물성 향상 효과가 우수하다.

10

상기 무기 충전제로는, 탈크(talc), 웰라스토나이트(wollastonite), 마이카(mica), 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다.

폴리카보네이트 조성물

본 발명에 폴리카보네이트 수지 조성물은, 상술한 폴리카보네이트, 충격 보강제, 코폴리카보네이트, 및 무기 충전제를 포함한다.

15

또한, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은, 필요에 따라 난연제, 산화방지제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

20

특히, 상기 난연제로는 인계 난연제를 사용할 수 있다. 상기 인계 난연제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 비스페놀-A 비스(디페닐 포스페이트)(Bisphenol-A bis(diphenyl phosphate))를 사용할 수 있다. 상기 충격 보강제 1 중량부를 기준으로, 상기 난연제는 0.5 내지 4 중량부로 포함할 수 있으며, 상기 범위에서 난연성 향상 효과가 우수하다.

25

또한, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공한다. 바람직하게는, 상기 물품은 사출 성형품이다. 상술한 바와 같이

30

본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 폴리카보네이트 및 충격 보강제를 포함하고, 이의 기계적 물성을 향상시키기 위한 무기 충전제를 포함하고, 무기 충전제를 포함하면서 발생하는 외관 불량 문제를 코폴리카보네이트를 포함함으로써 해결할 수 있다.

5

상기 물품의 제조 방법은, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물과 필요에 따라 첨가제를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 이를 압출기로 압출성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

10 【발명의 효과】

상술한 바와 같이 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 폴리카보네이트 및 충격 보강제를 포함하고, 이의 기계적 물성을 향상시키기 위한 무기 충전제를 포함하고, 무기 충전제를 포함하면서 발생하는 외관 불량 문제를 코폴리카보네이트를 포함함으로써 해결할 수 있다는 특징이 있다.

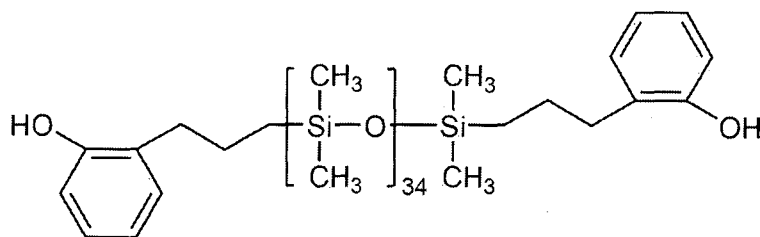
15

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

20

제조예 1: AP-PDMS(n=34)



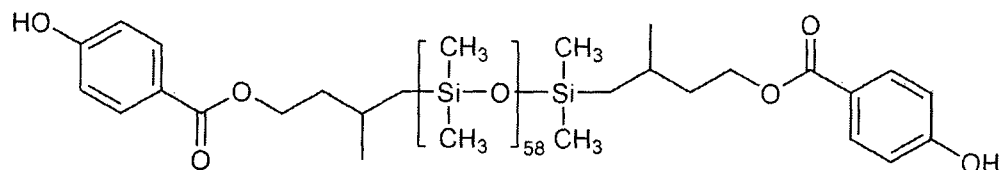
옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 2.40 g(17.8 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다.

25

이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n)는 ^1H NMR로 확인한 결과 34이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81 g(35.9 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 AP-PDMS(n=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ^1H NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

제조예 2: MBHB-PDMS(m=58)



옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.5 g(11 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(m)는 ^1H NMR로 확인한 결과 58이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐 4-하이드록시벤조에이트(3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 6.13 g(29.7 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 MBHB-PDMS(m=58)로 명명하였다. MBHB-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ^1H

NMR을 통해 반복단위(m)는 58임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

제조예 3: Si-PC

5 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N₂ 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g과 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 5.91 g 및 제조예 2에서 제조한 MBHB-PDMS(m=58) 0.66 g의 혼합액(중량비 90:10)을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에
10 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜
15 수득한 다음, 이를 120℃에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트(Mw = 31,500)를 얻었으며, 이를 Si-PC로 명명하였다.

제조예 4: PC

중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을
20 넣고, N₂ 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.7 g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난
25 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120℃에서 건조하여 최종 폴리카보네이트(Mw = 29,000)를 얻었으며, 이를 PC로 명명하였다.

30 실시예 및 비교예

상기 제조예 3에서 제조한 Si-PC, 상기 제조예 4에서 제조한 PC, 충격 보강제, 인계 난연제(BDP), 탈크, 및 기타 첨가제(Irganox 1076 0.1 wt%, Irgafos 0.2 wt%)를 하기 표 1과 같은 중량비로 혼합하여 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다.

5 【표 1】

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
PC	53 wt%	48 wt%	73 wt%	-	78 wt%
충격보강제 ¹⁾	5 wt%	5 wt%	5 wt%	5 wt%	5 wt%
BDP ²⁾	12 wt%	12 wt%	12 wt%	12 wt%	12 wt%
Si-PC	20 wt%	20 wt%	-	70 wt%	-
Talc	5 wt%	10 wt%	5 wt%	5 wt%	-
1) 충격 보강제: MBS(EM 500, LG Chem.) 및 SAN(AN-24%, ST-76%)의 혼합물(중량비=3:2)					
2) BDP: Bisphenol-A bis(diphenyl phosphate)					

실험예

상기 실시예 및 비교예의 폴리카보네이트 수지 조성물을, 벤트 부착 $\Phi 30\text{mm}$ 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300°C , 금형 온도 80°C 로 사출성형하여 시편을 제조하였다. 이의 물성을 하기와 같이 측정하였다.

1) 굴곡 강도(kg/cm^2): ASTM D638에 의거하여, 시편 1/8"로 측정하였다.

15 2) IZOD 충격강도($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$): ASTM D256에 의거하여, 시편 1/8"로 측정하였다.

3) 난연성: UL 94V에 의거하여 난연성을 평가하였다. 구체적으로, 난연 test 적용에 필요한 1.0 mm 두께의 난연 시편을 5개 준비하고, 하기에 따라 평가하였다.

20 먼저, 20 mm 높이의 불꽃을 10초간 시편에 접염 후, 시편의 연소 시간(t_1)을 측정하고, 연소 양상을 기록하였다. 이어, 1차 접염 후 연소가 종료되면, 다시 10초간 접염 후 시편의 연소 시간(t_2) 및 불뚝이 맺힌 시간(glowing time, t_3)을 측정하고, 연소 양상을 기록하였다. 5개 시편에 대해 동일하게 적용한 다음, 하기 표 2의 기준으로 평가하였다.

【표 2】

난연성 등급	V-0	V-1	V-2
개별 연소 시간(개별 시편의 t1 또는 t2)	10초 이하	30초 이하	30초 이하
5개 시편의 총 연소 시간(5개 시편의 t1 및 t2의 총합)	50초 이하	250초 이하	250초 이하
2차 접염 후의 연소 및 불뚱이 맺힌 시간(개별 시편의 t2 및 t3의 합)	30초 이하	60초 이하	60초 이하
불꽃을 내는 입자를 떨어뜨리는지 여부	없음	없음	있음

- 4) 백색도(외관 평가, 황변 지수): Disk 시편(1.5 mm)을 사출하여 색차계를 이용하여 L 값을 측정하였고; 추가로 육안을 사용하여 외관을 5 확인하였다.

상기 결과를 표 3에 나타내었다.

【표 3】

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
굴곡강도	31,000	33,000	32,000	29,000	25,000
IZOD 충격강도	25	20	8	21	50
난연도	1.0 mm, V-0	1.0 mm, V-0	1.0 mm, V-0	1.0 mm, V-0	1.0 mm, V-0
Color (L*)	3.9	4.0	3.8	3.9	3.5
외관	○	Δ	Δ	Δ	×

- 10 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예의 경우 굴곡강도 및 IZOD 충격강도가 비교예 대비 현저히 높았으며, 외관도 현저히 우수함을 확인할 수 있었다.

- 15 따라서, 본 발명과 같이 PC 수지에서 무기 충전제와 코폴리카보네이트를 동시에 포함할 경우, 기계적 물성을 향상시키면서 동시에 외관 불량을 억제할 수 있음을 확인할 수 있었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리카보네이트,

충격 보강제,

- 5 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트, 및

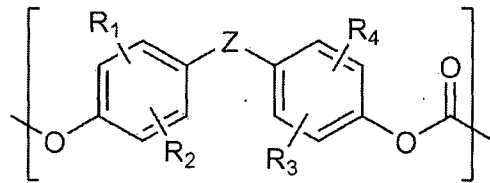
무기 충전제를 포함하고,

상기 제1 반복 단위는 하기 화학식 1로 표시되고,

- 10 상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 1]

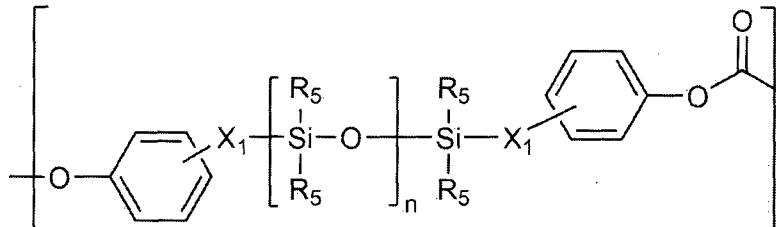


- 15 상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이고,

- 20 [화학식 2]



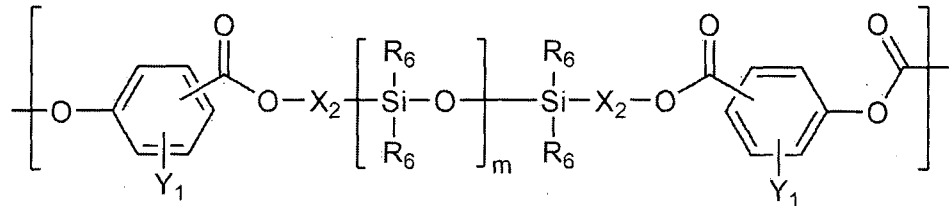
상기 화학식 2에서,

X_1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

R_5 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

n 은 10 내지 200의 정수이고,

5 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X_2 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_1 은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로젠, 히드록시, C_{1-6}

10 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴이고,

R_6 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

m 은 10 내지 200의 정수이다.

15

【청구항 2】

제1항에 있어서,

1 내지 13 중량부의 폴리카보네이트,

1 중량부의 충격 보강제,

20 1 내지 6 중량부의 코폴리카보네이트, 및

0.5 내지 4 중량부의 무기 충전제를 포함하는 것을 특징으로 하는,
폴리카보네이트 조성물.

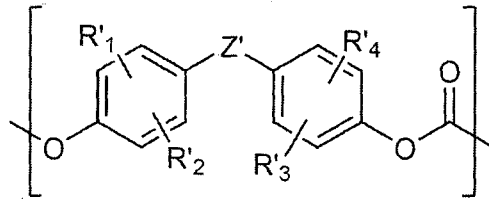
【청구항 3】

25 제1항에 있어서,

상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

- 5 R'_1 내지 R'_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z' 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이다.

10 **【청구항 4】**

제1항에 있어서,

상기 충격 보강제는, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴계 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌계, 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는,

- 15 폴리카보네이트 조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

- 상기 폴리카보네이트를 5 내지 13 중량부로 포함하는 것을 특징으로
20 하는,
폴리카보네이트 조성물.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

- 25 상기 폴리카보네이트의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인 것을
특징으로 하는,
폴리카보네이트 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인

5 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

10 상기 폴리카보네이트 조성물은 0.5 내지 4 중량부의 난연제를 추가로
포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 9】

15 제8항에 있어서,

상기 난연제는 인계 난연제인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 10】

20 제9항에 있어서,

상기 인계 난연제는 비스페놀-A 비스(디페닐 포스페이트)(Bisphenol-
A bis(diphenyl phosphate))인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

25 【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 무기 충전제는 탈크(talc), 웰라스토나이트(wollastonite),
마이카(mica), 또는 이의 혼합물인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

30

【청구항 12】

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 폴리카보네이트 조성물로
제조되는, 물품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 5/5317(2006.01)i, C08G 64/38(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 69/00; C08J 5/04; C08K 7/02; C08K 5/5399; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 3/00; C08K 5/5317; C08G 64/38; C08G 77/448; C08J 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polycarbonate, copolycarbonate, impact modifier, inorganic filler, flame retardant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013-175445 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 28 November 2013 See paragraphs [0013], [0014], [0067], [0071]-[0077], [0084]-[0087], [0143] and [0201]; claims 1, 2 and 37; and tables 8 and 11.	1-12
A	KR 10-2014-0027199 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 06 March 2014 See abstract; paragraphs [0075]-[0169], [0184]-[0191], [0200]-[0222], [0233], [0234] and [0241]; claims 1-4, 14 and 23; and table 2.	1-12
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 20 October 2003 See paragraphs [0006]-[0032]; and claims 1 and 2.	1-12
A	JP 2012-116915 A (TEIJIN CHEM. LTD.) 21 June 2012 See paragraphs [0006]-[0018], [0040] and [0082]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2012-0089436 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 10 August 2012 See abstract; paragraphs [0012]-[0019], [0047]-[0071], [0093]-[0095] and [0106]; and claims 1 and 4-7.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 FEBRUARY 2016 (29.02.2016)

Date of mailing of the international search report

03 MARCH 2016 (03.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2013-175445 A2	28/11/2013	CN 104271672 A	07/01/2015
		CN 104321382 A	28/01/2015
		CN 104334638 A	04/02/2015
		CN 104350098 A	11/02/2015
		CN 104350104 A	11/02/2015
		CN 104364313 A	18/02/2015
		CN 104395402 A	04/03/2015
		CN 104395403 A	04/03/2015
		CN 104428354 A	18/03/2015
		CN 104583316 A	29/04/2015
		CN 104704059 A	10/06/2015
		EP 2855570 A1	08/04/2015
		EP 2855575 A2	08/04/2015
		EP 2855581 A1	08/04/2015
		EP 2855582 A1	08/04/2015
		EP 2855585 A1	08/04/2015
		EP 2855586 A1	08/04/2015
		EP 2855587 A1	08/04/2015
		EP 2855588 A1	08/04/2015
		EP 2855589 A1	08/04/2015
		EP 2855593 A2	08/04/2015
		JP 2015-517605 A	22/06/2015
		KR 10-1578732 B1	18/12/2015
		KR 10-2015-0013758 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0013814 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0013897 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0023341 A	05/03/2015
		KR 10-2015-0023453 A	05/03/2015
		KR 10-2015-0023463 A	05/03/2015
		US 2013-313493 A1	28/11/2013
		US 2013-317141 A1	28/11/2013
		US 2013-317143 A1	28/11/2013
		US 2013-317144 A1	28/11/2013
		US 2013-317145 A1	28/11/2013
		US 2013-317146 A1	28/11/2013
		US 2013-317147 A1	28/11/2013
		US 2013-317148 A1	28/11/2013
		US 8841367 B2	23/09/2014
		US 8895649 B2	25/11/2014
		US 8927661 B2	06/01/2015
		WO 2013-175445 A3	28/11/2013
		WO 2013-175445 A3	27/02/2014
		WO 2013-175448 A1	28/11/2013
		WO 2013-175450 A2	28/11/2013
		WO 2013-175450 A3	28/11/2013
		WO 2013-175450 A3	23/01/2014
		WO 2013-175451 A1	28/11/2013
		WO 2013-175453 A1	28/11/2013
		WO 2013-175454 A1	28/11/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2013-175455 A1	28/11/2013
		WO 2013-175456 A1	28/11/2013
		WO 2013-177495 A1	28/11/2013
		WO 2013-177497 A1	28/11/2013
		WO 2013-177558 A1	28/11/2013
KR 10-2014-0027199 A	06/03/2014	CN 103443201 A	11/12/2013
		EP 2691459 A1	05/02/2014
		US 2012-0252985 A1	04/10/2012
		US 9115283 B2	25/08/2015
		WO 2012-134837 A1	04/10/2012
JP 3457805 B2	20/10/2003	JP 10-007897 A	13/01/1998
JP 2012-116915 A	21/06/2012	JP 5684548 B2	11/03/2015
KR 10-2012-0089436 A	10/08/2012	CN 102471569 A	23/05/2012
		EP 2459647 A1	06/06/2012
		US 2011-0028615 A1	03/02/2011
		US 8552096 B2	08/10/2013
		WO 2011-014778 A1	03/02/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08K 5/5317(2006.01)i, C08G 64/38(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08J 5/04; C08K 7/02; C08K 5/5399; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 3/00; C08K 5/5317; C08G 64/38; C08G 77/448; C08J 5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리카보네이트, 코폴리카보네이트, 충격 보강제, 무기 충전제, 난연제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2013-175445 A2 (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2013.11.28 단락 [0013], [0014], [0067], [0071]-[0077], [0084]-[0087], [0143] 및 [0201]; 청구항 1, 2 및 37; 및 표 8 및 11 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0027199 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2014.03.06 요약; 단락 [0075]-[0169], [0184]-[0191], [0200]-[0222], [0233], [0234] 및 [0241]; 청구항 1-4, 14 및 23; 및 표 2 참조.	1-12
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 2003.10.20 단락 [0006]-[0032]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1-12
A	JP 2012-116915 A (TEIJIN CHEM. LTD.) 2012.06.21 단락 [0006]-[0018], [0040] 및 [0082]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0089436 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2012.08.10 요약; 단락 [0012]-[0019], [0047]-[0071], [0093]-[0095] 및 [0106]; 및 청구항 1 및 4-7 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 02월 29일 (29.02.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 03일 (03.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

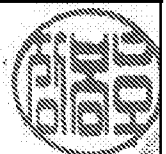
 대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 2013-175445 A2

2013/11/28

CN 104271672 A

2015/01/07

CN 104321382 A

2015/01/28

CN 104334638 A

2015/02/04

CN 104350098 A

2015/02/11

CN 104350104 A

2015/02/11

CN 104364313 A

2015/02/18

CN 104395402 A

2015/03/04

CN 104395403 A

2015/03/04

CN 104428354 A

2015/03/18

CN 104583316 A

2015/04/29

CN 104704059 A

2015/06/10

EP 2855570 A1

2015/04/08

EP 2855575 A2

2015/04/08

EP 2855581 A1

2015/04/08

EP 2855582 A1

2015/04/08

EP 2855585 A1

2015/04/08

EP 2855586 A1

2015/04/08

EP 2855587 A1

2015/04/08

EP 2855588 A1

2015/04/08

EP 2855589 A1

2015/04/08

EP 2855593 A2

2015/04/08

JP 2015-517605 A

2015/06/22

KR 10-1578732 B1

2015/12/18

KR 10-2015-0013758 A

2015/02/05

KR 10-2015-0013814 A

2015/02/05

KR 10-2015-0013897 A

2015/02/05

KR 10-2015-0023341 A

2015/03/05

KR 10-2015-0023453 A

2015/03/05

KR 10-2015-0023463 A

2015/03/05

US 2013-313493 A1

2013/11/28

US 2013-317141 A1

2013/11/28

US 2013-317143 A1

2013/11/28

US 2013-317144 A1

2013/11/28

US 2013-317145 A1

2013/11/28

US 2013-317146 A1

2013/11/28

US 2013-317147 A1

2013/11/28

US 2013-317148 A1

2013/11/28

US 8841367 B2

2014/09/23

US 8895649 B2

2014/11/25

US 8927661 B2

2015/01/06

WO 2013-175445 A3

2013/11/28

WO 2013-175445 A3

2014/02/27

WO 2013-175448 A1

2013/11/28

WO 2013-175450 A2

2013/11/28

WO 2013-175450 A3

2013/11/28

WO 2013-175450 A3

2014/01/23

WO 2013-175451 A1

2013/11/28

WO 2013-175453 A1

2013/11/28

WO 2013-175454 A1

2013/11/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2013-175455 A1	2013/11/28
		WO 2013-175456 A1	2013/11/28
		WO 2013-177495 A1	2013/11/28
		WO 2013-177497 A1	2013/11/28
		WO 2013-177558 A1	2013/11/28
KR 10-2014-0027199 A	2014/03/06	CN 103443201 A	2013/12/11
		EP 2691459 A1	2014/02/05
		US 2012-0252985 A1	2012/10/04
		US 9115283 B2	2015/08/25
		WO 2012-134837 A1	2012/10/04
JP 3457805 B2	2003/10/20	JP 10-007897 A	1998/01/13
JP 2012-116915 A	2012/06/21	JP 5684548 B2	2015/03/11
KR 10-2012-0089436 A	2012/08/10	CN 102471569 A	2012/05/23
		EP 2459647 A1	2012/06/06
		US 2011-0028615 A1	2011/02/03
		US 8552096 B2	2013/10/08
		WO 2011-014778 A1	2011/02/03