(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 6 월 9 일 (09.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/089171 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 64/38 (2006.01) *C08G 77/448* (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013246

(22) 국제출원일: 2015 년 12 월 4 일 (04.12.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0173005 2014 년 12 월 4 일 (04.12.2014) KR
10-2015-0171768 2015 년 12 월 3 일 (03.12.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **손영욱 (SON, Young Wook)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **홍무호 (HONG, Moo Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이기재 (LEE, Ki Jae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **박정준 (PARK, Jung Jun)**; 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))

WO 2016/089171 A1

(54) **Title**: COPOLYCARBONATE AND COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물

(57) **Abstract**: The present invention relates to a copolycarbonate and a composition comprising same, the copolycarbonate according to the present invention allowing the low-temperature impact strength, yellow index (YI) and flowability to be improved simultaneously by having a structure in which a particular siloxane compound has been introduced to the polycarbonate main chain.

(57) **요약서**: 본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 구조를 가져, 저온충격강도, YI (Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 개선될 수 있다는 특징이 있다.

【발명의 명칭】

코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

본 출원은 2014년 12월 4일자 한국 특허 출원 제10-2014-0173005호 및 2015년 12월 3일자 한국 특허 출원 제10-2015-0171768호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

【기술분야】

본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 경제적으로 제조되고, 저온충격강도, YI(Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 개선된 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

【배경기술】

폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되고, 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등을 가지며, 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한 분야에 적용된다.

이러한 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.

특별히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높고, 특정 물성이 증가하면 다른 물성이 저하되는 단점이 있다.

이에 본 발명자들은, 상기의 단점을 극복하여 저온충격강도, YI(Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 개선된 코폴리카보네이트를 예의 연구한 결과, 후술할 바와 같이 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트

주쇄에 도입한 코폴리카보네이트가 상기를 만족함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 저온충격강도, YI(Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 개선된 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

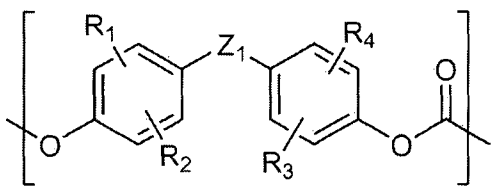
또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 코폴리카보네이트를 제공한다.

i) 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, ii) 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및 iii) 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상을 포함하고, 중량평균분자량이 1,000 내지 100,000인, 코폴리카보네이트:

[화학식 1]

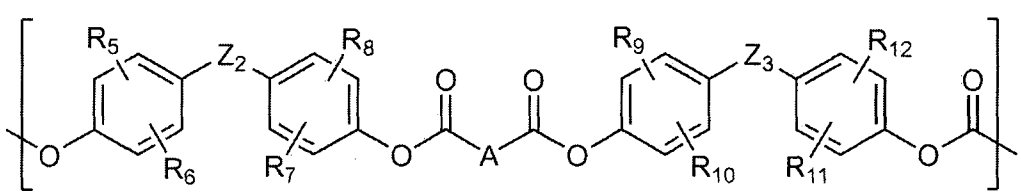


상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

Z_1는 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]



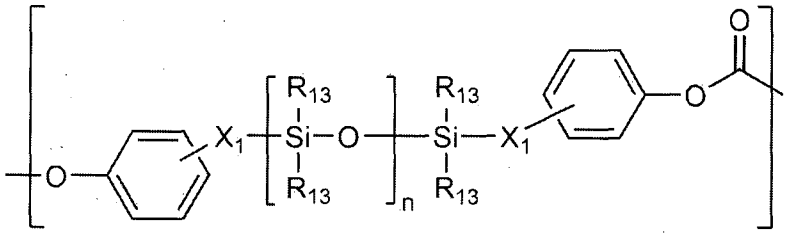
상기 화학식 2에서,

R_5 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

Z_2 및 Z_3는 각각 독립적으로 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,

A는 C_{1-15} 알킬렌이고,

[화학식 3]



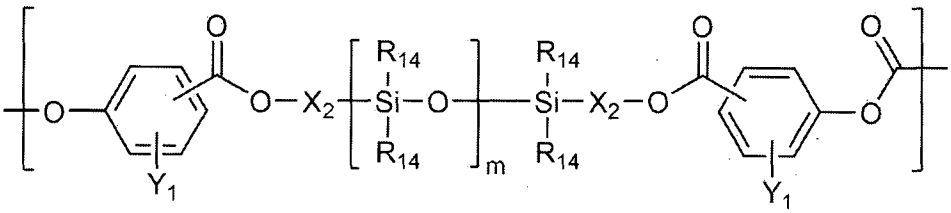
상기 화학식 3에서,

X_1은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

R_{13}은 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로겐; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

X_2은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_1은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로겐, 히드록시, C_{1-6} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴이고,

R_{14}는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬;

할로겐; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

m은 10 내지 200의 정수이다.

폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되는 수지로서, 그 자체로 기계적 특성이 우수하나, 응용 분야에 따라 여러 물성을 동시에 충족할 필요가 있다. 특히 폴리카보네이트 수지는 일부 구조를 변경하여 특정 물성을 향상시킬 수 있으나, 대부분 어느 하나의 물성을 향상시키면 다른 물성은 저하되는 특성이 있다.

이에 본 발명에서는 특히 저온충격강도, YI(Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 향상시키기 위하여, 상기 화학식 1과 같은 반복 단위를 포함하는 종래의 폴리카보네이트 구조 외에, 상기 화학식 2의 반복 단위 및 상기 화학식 3 및 4 중 어느 하나 이상의 반복 단위를 도입한다. 상기 화학식 2 내지 4와 같은 반복 단위를 도입하면 다른 물성의 저하 없이 폴리카보네이트의 여러 물성이 향상될 수 있다.

이하에서, 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.

화학식 1로 표시되는 반복 단위

화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 수지의 기본 골격을 형성하는 것으로, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다.

바람직하게는, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

또한 바람직하게는, Z_1는 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

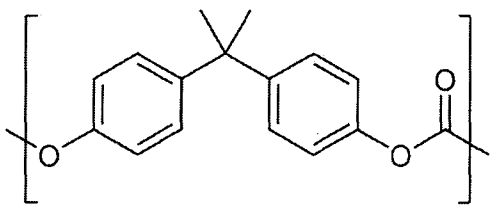
디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z_1는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO_2, 또는 CO이다.

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 비스(4-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-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-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 1로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다.

예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스겐이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다:

[화학식 1-1]



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, 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

화학식 2로 표시되는 반복 단위

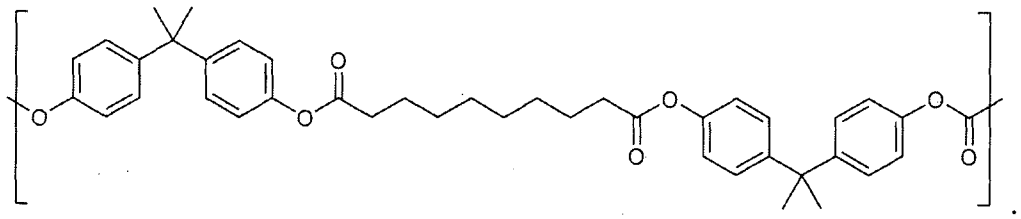
상기 화학식 2에서, 바람직하게는, R_5 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다. 또한 바람직하게는, R_5 내지 R_{12}는 서로 동일하다.

또한 바람직하게는, Z_2 및 Z_3는 각각 독립적으로 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, Z_2 및 Z_3는 각각 독립적으로 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO_2, 또는 CO이다. 또한 바람직하게는, Z_2 및 Z_3는 서로 동일하다.

또한 바람직하게는, A는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-10} 알킬렌이다. 또한 바람직하게는, A는 직쇄의 C_{1-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 직쇄의 C_{3-9} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 옥틸렌이다.

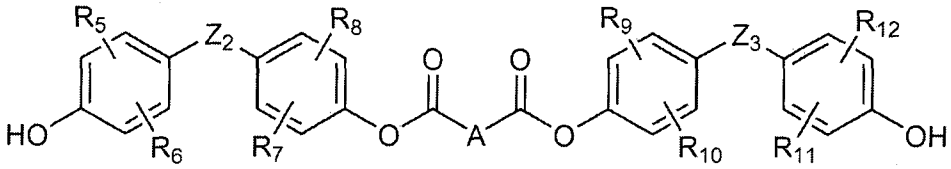
바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시된다:

[화학식 2-1]



상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시되는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다.

[화학식 2-2]



상기 화학식 2-2에서, R_5 내지 R_{12}, Z_2, Z_3 및 A는 앞서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.3이고, 보다 바람직하게는 1:0.004 내지 0.1이다. 상기의 범위에서 코폴리카보네이트의 물성 향상 효과가 우수하다. 상기에서 의미하는 중량비는 상기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 형성하는데 사용되는 방향족 디올 화합물의 중량비에 대응된다.

화학식 3 및 4로 표시되는 반복 단위

화학식 3 및 4로 표시되는 반복 단위는 폴리오르가노실록산 구조를 가지는 것으로, 코폴리카보네이트에 도입되어 여러 물성을 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상을 포함하며, 바람직하게는 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 모두 포함한다.

상기 화학식 3에서, 바람직하게는, X_1는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-4} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

또한 바람직하게는, R_{13}은 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. 또한 바람직하게는, R_{13}은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

또한 바람직하게는, 상기 n은 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 31 이상, 또는 32 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 39 이하, 38 이하, 또는 37 이하의 정수이다.

상기 화학식 4에서, 바람직하게는, X_2는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

또한 바람직하게는, Y_1는 수소이다.

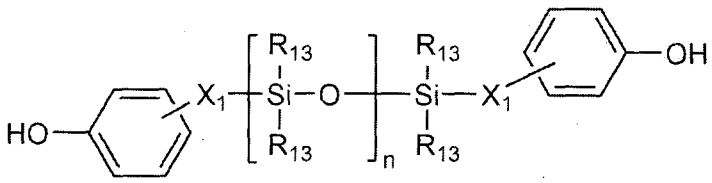
또한 바람직하게는, R_{14}는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로,

클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R_{14}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 m은 40 이상, 45 이상, 50 이상, 55 이상, 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 3으로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는 각각 하기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

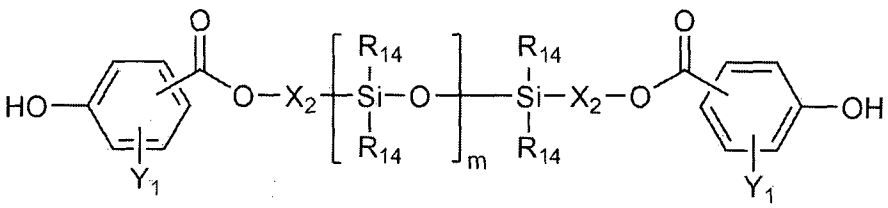
[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서,

X_1, R_{13} 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[화학식 4-1]



상기 화학식 4-1에서,

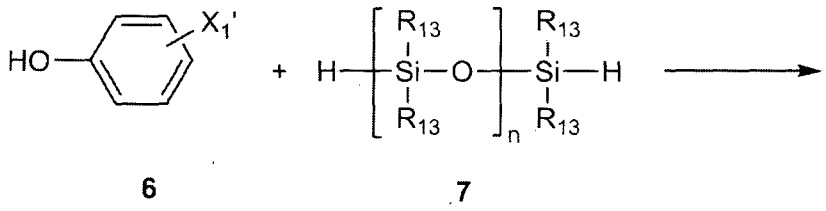
X_2, Y_1, R_{14} 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의

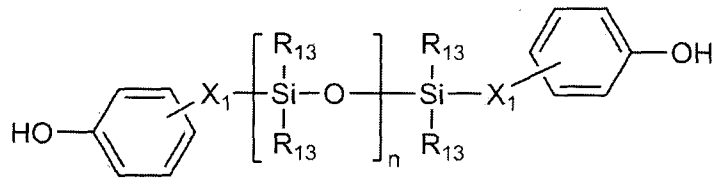
화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 3 및 4의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[반응식 1]



6 7



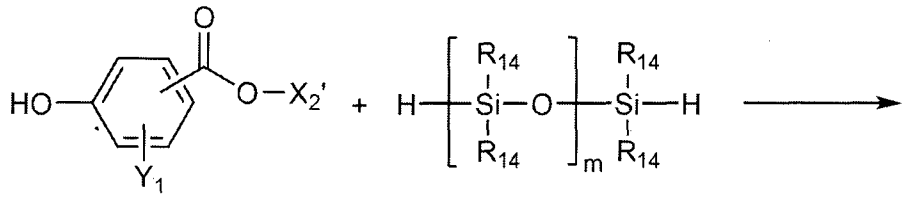
3-1

상기 반응식 1에서,

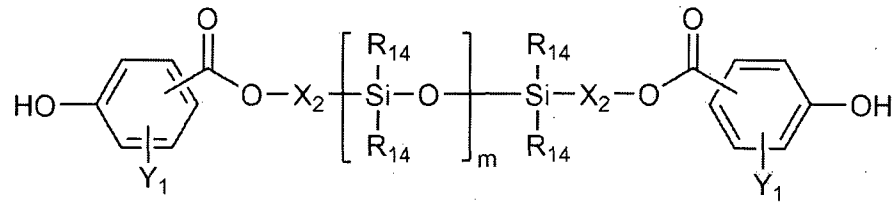
X_1'는 C_{2-10} 알케닐이고,

X_1, R_{13} 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[반응식 2]



8 9



4-1

상기 반응식 2에서,

X_2'는 C_{2-10} 알케닐이고,

X_2, Y_1, R_{14} 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

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, 스파이어(Speier)촉매, $PtCl_2(COD)$, $PtCl_2$(벤조니트릴)$_2$, 및 H_2PtBr_6로 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, 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.

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 시간은 1시간 내지 6시간이 바람직하다.

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

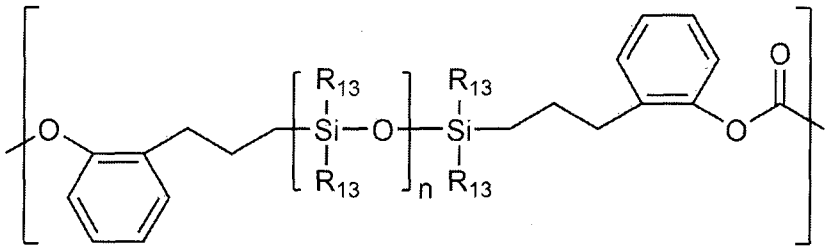
상기 오르가노디실록산은, 상기 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 또는 8 중량부 이하로 사용할 수 있다.

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 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.

본 발명에 따른 코폴리카보네이트가, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 모두 포함할 경우, 각 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 여러 물성을 동시에 개선할 수 있다. 상기 반복 단위 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 3-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

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

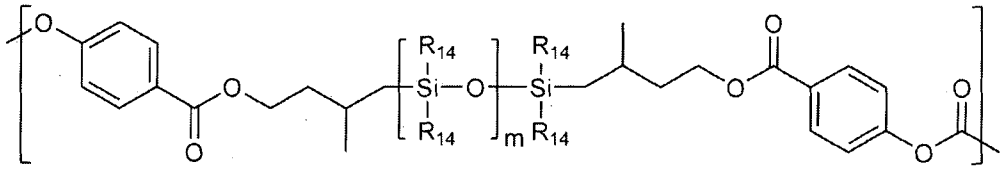
[화학식 3-2]



상기 화학식 3-2에서, R_{13} 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R_{13}는 메틸이다.

또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 4-2로 표시된다:

[화학식 4-2]



상기 화학식 4-2에서, R_{14} 및 m은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R_{14}는 메틸이다.

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상의 총 중량의 중량비(화학식 1: (화학식 3 및/또는 화학식 4))는, 1:0.001 내지 1:0.2이고, 보다 바람직하게는 1:0.01 내지 1:0.1이다. 상기 반복 단위의 중량비는 상기 화학식 1의 반복 단위를 형성하는데 사용되는 방향족 디올 화합물 및 상기 화학식 3 및 4의 반복 단위를 형성하는데 사용되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

코폴리카보네이트

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, i) 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, ii) 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및 iii) 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트는 랜덤 공중합체이다.

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 2종의 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체, 및 1종 또는 2종의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 제조 방법으로 제조될 수 있다.

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

상기 중합시, 상기 실록산 화합물은, 2종의 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 또는 1.5 중량% 이상이고, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하를 사용할 수 있다.

또한, 상기 2종의 방향족 디올 화합물은, 2종의 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해, 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상이고, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하로 사용할 수 있다.

또한, 상기 카보네이트 전구체는, 2종의 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 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.

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 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 계면중합은 일례로 선중합(pre-polymerization) 후 커플링제를 투입한 다음, 다시 중합시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 고분자량의 코폴리카보네이트를 얻을 수 있다.

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

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

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

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.

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. 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, 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 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.

바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량(g/mol)이 1,000 내지 100,000이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량이 15,000 이상, 16,000 이상, 17,000 이상, 18,000 이상, 19,000 이상, 20,000 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 또는 25,000 이상이고, 40,000 이하, 39,000 이하, 38,000 이하, 37,000 이하, 36,000 이하, 35,000 이하, 또는 34,000 이하이다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정한 상온충격강도가 700 내지 1100 J/m이다. 보다 바람직하게는, 상기 상온충격강도(J/m)는 750 이상, 800 이상, 또는 850 이상이다. 또한, 상기 상온충격강도(J/m)는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 1050 이하, 또는 1000 이하일 수 있다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정한 저온충격강도가 600 내지 1000 J/m이다. 보다 바람직하게는, 상기 저온충격강도(J/m)는 650 이상, 700 이상, 750 이상, 800 이상, 850 이상,

900 이상, 또는 950 이상이다. 또한, 상기 저온충격강도(J/m)는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 990 이하, 또는 980 이하일 수 있다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D1925에 의거하여 측정한 YI(Yellow Index)가 2 이하이다. 보다 바람직하게는, 상기 YI(Yellow Index)가 1.9 이하, 또는 1.8 이하이고, 0 초과이다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D1238(300℃, 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정한 유동성이 5 내지 20 g/10 min이다. 보다 바람직하게는, 상기 유동성(g/10 min)이 6 이상, 7 이상, 또는 8 이상이고, 19 이하, 18 이하, 17 이하, 16 이하, 15 이하, 또는 14 이하이다.

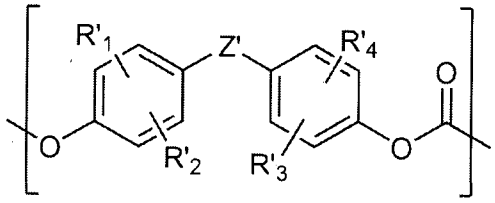
또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다.

상기 코폴리카보네이트를 단독으로도 사용할 수 있으나, 필요에 따라 폴리카보네이트를 함께 사용함으로서 코폴리카보네이트의 물성을 조절할 수 있다.

상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 구분된다.

바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R'_1 내지 R'_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

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.

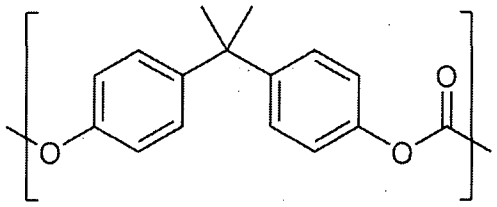
또한 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 20,000 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복 단위에서 설명한 바와 동일하다.

바람직하게는, 상기 화학식 5의 R'_1 내지 R'_4 및 Z'는, 각각 앞서 설명한 화학식 1의 R_1 내지 R_4 및 Z와 동일하다.

또한 바람직하게는, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 5-1로 표시된다:

[화학식 5-1]



상기 폴리카보네이트 조성물에서, 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트의 중량비는 99:1 내지 1:99인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 90:10 내지 50:50, 가장 바람직하게는 80:20 내지 60:40이다.

또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트 또는 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.

바람직하게는, 상기 물품은 사출 성형품이다. 또한, 상기 물품은 일례로 산화방지제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

상기 물품의 제조 방법은, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 산화방지제 등과 같은 첨가제를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 상기 혼합물을 압출기로 압출성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

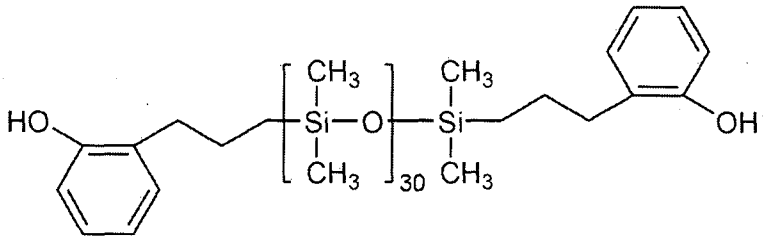
【발명의 효과】

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 구조가 도입됨에 따라 저온충격강도, YI(Yellow Index) 및 흐름성이 동시에 개선된다는 효과가 있다.

【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.

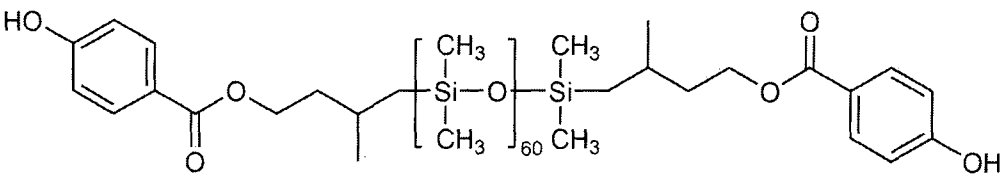
제조예 1: 폴리오르가노실록산(AP-30)의 제조



옥타메틸시클로테트라실록산 42.5 g(142.8 mmol), 테트라메틸디실록산 2.26 g(16.8 mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을 산성백토(DC-A3)를 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 1 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복 단위(n)는 ^{1}H NMR로 확인한 결과 30이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 9.57 g(71.3 mmol) 및 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 미반응 폴리오르가노실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 'AP-30'으로 명명하였다. AP-30은 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ^{1}H NMR을 통해 반복 단위(n)는 30임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

제조예 2: 폴리오르가노실록산(MB-60)의 제조



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 반복 단위(m)는 ^{1}H NMR로 확인한 결과 60이었다.

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 'MB-60'으로 명명하였다. MB-60는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ^{1}H NMR을 통해 반복 단위(m)는 60임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

실시예 1

20L 글라스(Glass) 반응기에 비스페놀 A(BPA) 978.4 g, BPDA(bis(4-(2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl)phenyl) decanedioate) 3.927 g, NaOH 32% 수용액 1,620 g, 증류수 7,500 g을 넣고 질소 분위기에서 BPA가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 메틸렌클로라이드 3,670 g, p-tert-부틸페놀(PTBP) 17.9 g, 앞서 제조한 폴리오르가노실록산(AP-30) 44.028 g 및 제조예 2의 폴리오르가노실록산(MB-60) 4.892 g을 투입하여 혼합하였다. 여기에 트리포스겐 542.5 g을 녹인 메틸렌클로라이드 3,850 g을 1시간 동안 적가하였다. 이때, NaOH 수용액을 pH 12로 유지하였다. 적가 완료 후 15분간 숙성하였고, 트리에틸아민 195.7 g을 메틸렌클로라이드에 녹여 투입하였다. 10분 후, 1N 염산 수용액으로 pH를 3으로 맞춘 후, 증류수로 3회 수세하고 나서, 메틸렌클로라이드 상을 분리한 다음, 메탄올에 침전시켜 분말상의 코폴리카보네이트 수지를 수득하였다.

실시예 2 내지 6 및 비교예 1 내지 4

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 하기 표 1과 같은 함량으로 반응 물질을 사용하여 코폴리카보네이트를 얻었다.

【표 1】

	BPA(g)	BPDA(g)	AP-30(g)	MB-60(g)
실시예 1	978.4	3.927	44.028	4.892
실시예 2	974.4	14.66	43.848	4.872
실시예 3	961.8	48.17	43.281	4.809
실시예 4	974.4	14.66	46.284	2.436
실시예 5[1)]	974.4	14.66	43.281	4.809
실시예 6	974.4	14.66	43.848	4.872
비교예 1	979.9	-	-	-
비교예 2	961.8	-	41.031	4.559
비교예 3	969.0	29.06	-	-
비교예 4	979.9	-	48.995	-
1) PTBP를 31.92 g 사용하였음				

실험예: 코폴리카보네이트의 특성 확인

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 Agilent 1200 series를 이용하여 PC 스텐다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트 1 중량부에 대하여, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.050 중량부, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 0.010 중량부, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트를 0.030 중량부 첨가하여, 벤트 부착 Φ30㎜ 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다.

상기 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

1) 상온충격강도: ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정하였다.

2) 저온충격강도: ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정하였다.

3) YI(Yellow Index): 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)을

300℃에서 사출 성형한 후, ASTM D1925에 의거하여 이를 Color-Eye 7000A(X-rite社)를 이용하여 하기의 조건으로 YI(Yellow Index)를 측정하였다.

- 측정 온도: 상온(23℃)
- Aperture size: Large area of view
- 측정법: Spectral range(360 nm 내지 750 nm)에서 투과율 측정

4) 유동성(MI): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

【표 2】

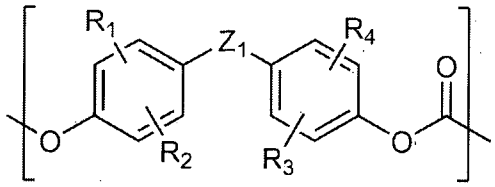
	Mw (g/mol)	상온충격강도 (J/m)	저온충격강도 (J/m)	YI	MI (g/10 min)
실시예 1	34000	1000	980	1.79	6.1
실시예 2	34000	960	924	1.78	7.5
실시예 3	34000	890	830	1.75	13.2
실시예 4	34000	840	635	1.76	7.2
실시예 5	27000	780	600	1.69	19.3
실시예 6	34000	834	685	1.79	8.3
비교예 1	34000	950	190	1.75	5.7
비교예 2	34000	1090	980	5.9	4.1
비교예 3	34000	820	230	0.93	14.4
비교예 4	34000	890	484	5.3	4.2

【특허청구범위】

【청구항 1】

i) 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, ii) 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및 iii) 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상을 포함하고, 중량평균분자량이 1,000 내지 100,000인, 코폴리카보네이트:

[화학식 1]

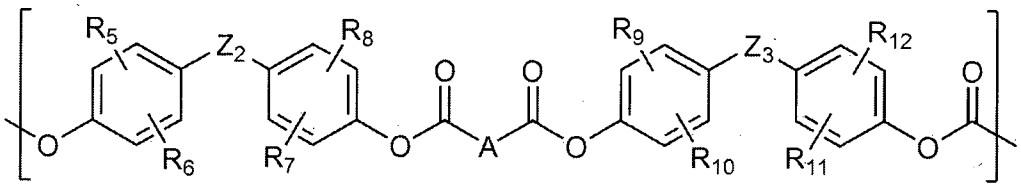


상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

Z_1는 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]



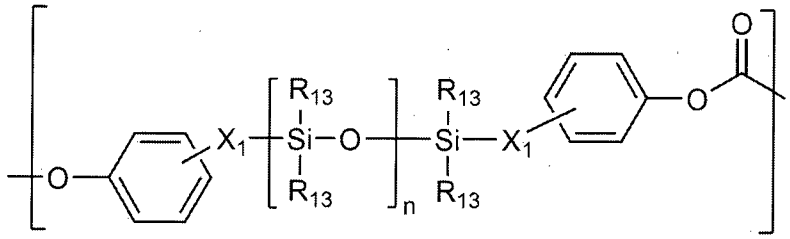
상기 화학식 2에서,

R_5 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

Z_2 및 Z_3는 각각 독립적으로 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,

A는 C_{1-15} 알킬렌이고,

[화학식 3]



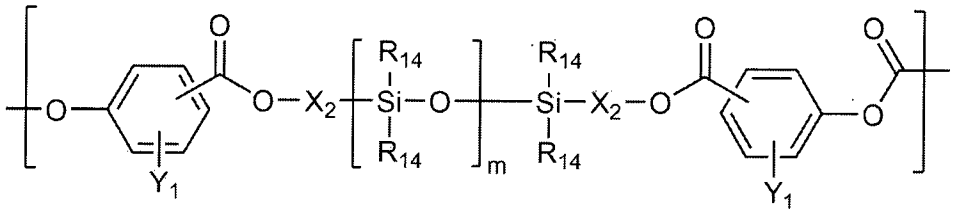
상기 화학식 3에서,

X_1은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

R_{13}은 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로겐; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

X_2은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_1은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로겐, 히드록시, C_{1-6} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴이고,

R_{14}는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로겐; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

m은 10 내지 200의 정수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 비스(4-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-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-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

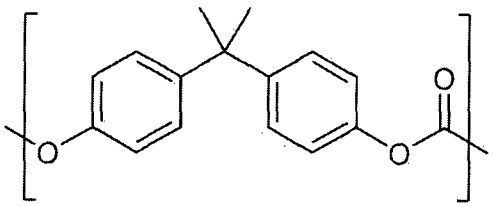
【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 1-1]



【청구항 4】

제1항에 있어서,

R_5 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

Z_2 및 Z_3는 각각 독립적으로 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-10} 알킬렌, 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO_2, 또는 CO인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

A는 직쇄의 C_{1-10} 알킬렌인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

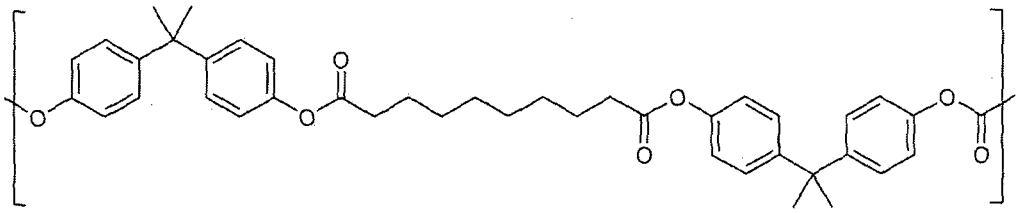
【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 2-1]



【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.3인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와, 상기 화학식 3으로 표시되는

반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 이상의 총 중량의 중량비는, 1:0.001 내지 1:0.1인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

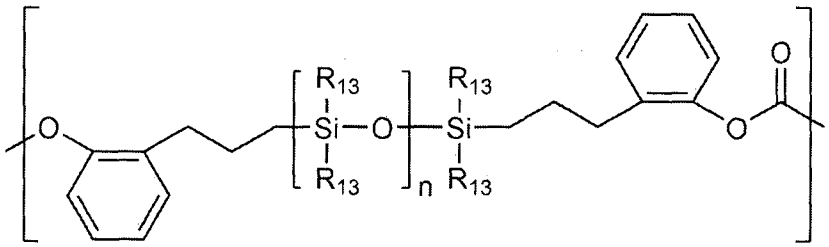
【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 3-2]



【청구항 12】

제11항에 있어서,

R_{13}는 메틸인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 13】

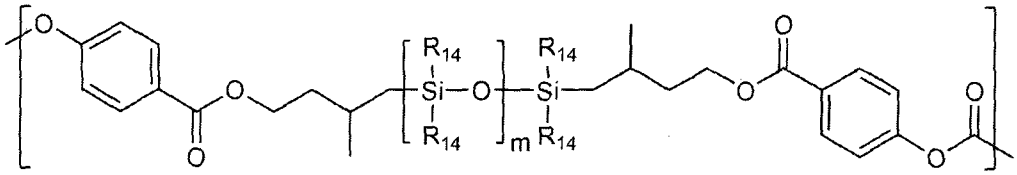
제1항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 4-2로 표시되는

것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 4-2]



【청구항 14】

제13항에 있어서,

R_{14}는 메틸인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 15】

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 15,000 내지 40,000 g/mol인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

【청구항 16】

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트, 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않은 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

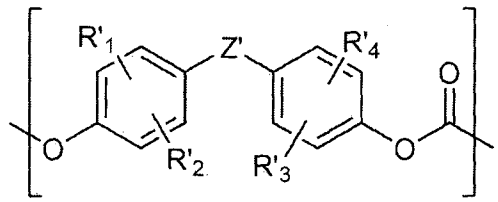
【청구항 18】

제16항에 있어서,

상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R'_1 내지 R'_4는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/013246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/38(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 69/00(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)

C08G 64/38; C08J 5/04; C08K 7/02; C08G 77/448; C08K 5/5399; C08L 69/00; C08G 77/38; C08L 83/10; C08K 5/521; C08G 64/18

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: copolycarbonate, aromatic polycarbonate, repeating unit, low temperature impact strength, YI(Yellow Index), flowability

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], [0020]-[0021], [0042], [0067], [0071] and [0115].	1-18
A	KR 10-2014-0116921 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 06 October 2014 See abstract; paragraphs [0044], [0057]-[0064] and [0095]; and claims 1 and 3.	1-18
A	KR 10-2014-0027199 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 06 March 2014 See abstract; paragraphs [0075]-[0169] and [0242]; and claims 1-4.	1-18
A	JP 2012-116915 A (TEIJIN CHEM. LTD.) 21 June 2012 See paragraphs [0006]-[0018]; and claim 1.	1-18
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 20 October 2003 See paragraphs [0006]-[0032]; and claims 1 and 2.	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 MARCH 2016 (11.03.2016)	**11 MARCH 2016 (11.03.2016)**

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/KR2015/013246

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	27/02/2014
		WO 2013-175448 A1	28/11/2013
		WO 2013-175450 A2	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
		WO 2013-175455 A1	28/11/2013
		WO 2013-175456 A1	28/11/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/013246

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2013-177495 A1	28/11/2013
		WO 2013-177497 A1	28/11/2013
		WO 2013-177558 A1	28/11/2013
KR 10-2014-0116921 A	06/10/2014	CN 104066773 A	24/09/2014
		EP 2804891 A2	26/11/2014
		JP 2015-513642 A	14/05/2015
		US 2013-186799 A1	25/07/2013
		WO 2013-108102 A2	25/07/2013
		WO 2013-108102 A3	21/11/2013
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 2012-116915 A	21/06/2012	JP 5684548 B2	11/03/2015
JP 3457805 B2	20/10/2003	JP 10-007897 A	13/01/1998

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/013246

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 64/38(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 64/38; C08J 5/04; C08K 7/02; C08G 77/448; C08K 5/5399; C08L 69/00; C08G 77/38; C08L 83/10; C08K 5/521; C08G 64/18

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: 코폴리카보네이트, 방향족 폴리카보네이트, 반복단위, 저온충격강도, YI(Yellow Index), 흐름성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2013-175445 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 2013.11.28 단락 [0013]-[0014], [0020]-[0021], [0042], [0067], [0071] 및 [0115] 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0116921 A (사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.) 2014.10.06 요약; 단락 [0044], [0057]-[0064] 및 [0095]; 및 청구항 1 및 3 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0027199 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 아이피 비.브이.) 2014.03.06 요약; 단락 [0075]-[0169] 및 [0242]; 및 청구항 1-4 참조.	1-18
A	JP 2012-116915 A (TEIJIN CHEM LTD.) 2012.06.21 단락 [0006]-[0018]; 및 청구항 1 참조.	1-18
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 2003.10.20 단락 [0006]-[0032]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1-18

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 03월 11일 (11.03.2016)	2016년 03월 11일 (11.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013246

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	2014/02/27
		WO 2013-175448 A1	2013/11/28
		WO 2013-175450 A2	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
		WO 2013-175455 A1	2013/11/28
		WO 2013-175456 A1	2013/11/28

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/013246

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2013-177495 A1	2013/11/28
		WO 2013-177497 A1	2013/11/28
		WO 2013-177558 A1	2013/11/28
KR 10-2014-0116921 A	2014/10/06	CN 104066773 A	2014/09/24
		EP 2804891 A2	2014/11/26
		JP 2015-513642 A	2015/05/14
		US 2013-186799 A1	2013/07/25
		WO 2013-108102 A2	2013/07/25
		WO 2013-108102 A3	2013/11/21
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 2012-116915 A	2012/06/21	JP 5684548 B2	2015/03/11
JP 3457805 B2	2003/10/20	JP 10-007897 A	1998/01/13