

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 9일 (09.07.2015)

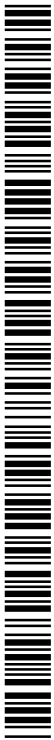


(10) 국제공개번호
WO 2015/102173 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 64/04 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004849
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 30일 (30.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0167515 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 구미대로 58, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **허중찬 (HUR, Jong Chan)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **지준호 (CHI, Jun Ho)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **최우석 (CHEL, Woo Suk)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **권오성 (KWON, O Sung)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **장현혜 (JANG, Hyun Hye)**; 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE)**; 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, 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, LT, 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, 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 2015/102173 A1

(54) Title: COPOLYMERIZED POLYCARBONATE RESIN, PREPARATION METHOD THEREFOR AND MOLDING COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: A copolymerized polycarbonate resin of the present invention comprises: a repeating unit represented by chemical formula 1 of claim 1; a repeating unit represented by chemical formula 2 of claim 1; and a repeating unit represented by chemical formula 3 of claim 1. The copolymerized polycarbonate resin has excellent chemical resistance, flame retardancy, low temperature impact resistance, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 반복단위; 청구항 1의 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 청구항 1의 화학식 3으로 표시되는 반복단위;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 내화학성, 난연성, 저온 내충격성 등이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 내화학성, 난연성, 저온 내충격성 등이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리카보네이트 수지는 열변형 온도가 약 135°C 이상인 대표적인 열가소성 소재로서, 내충격성, 자기소화성, 치수안정성, 내열성, 투명성 등이 우수하여, 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품, 광학용 필름 등에 폭넓게 이용되고 있다. 특히, 폴리카보네이트 수지는 열을 많이 발산하는 전기/전자 제품 외장재나 자동차 부품의 소재로 많이 이용된다. 이 경우, 보다 우수한 난연성을 필요로 한다. 이를 위해, 종래에는 폴리카보네이트 수지에 난연제 등을 첨가하여 난연성을 향상시키는 기술이 지속적으로 개발되어 왔다(미국 특허 5,576,413호 등).
- [4] 그러나, 저분자량의 난연제를 과량 사용 시, 난연성은 개선할 수 있으나, 내충격 특성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다. 또한, 저하된 내충격 특성을 향상시키기 위하여, 충격보강제 등을 사용할 수 있으나, 이 경우, 폴리카보네이트 수지의 투명성이 저하될 우려가 있다.
- [5] 또한, 종래의 폴리카보네이트 수지는 투명성, 기계적 물성 등이 우수함에도 불구하고 외장재로 사용되기에 제한적인 요소가 존재한다. 플라스틱 소재를 외장재로 사용할 경우, 그 외관의 미려함을 발현하기 위하여 도장을 하는 경우가 많다. 이 경우, 도료를 각종 유기 용제에 희석한 도장액을 수지 성형품의 표면에 도포한 후 건조하는 과정을 거치게 된다. 이 과정에서 희석제로 사용된 유기 용제들은 폴리카보네이트 수지 내부로 침투하여 투명성 및 기계적 물성을 저하시키는 원인으로 작용한다. 따라서, 생활 환경에서 각종 유기 용제의 접촉이 쉽게 발생될 수 있는 제품에 폴리카보네이트 수지가 적용되기 위해서는 유기 용제에 대한 저항성(내화학성)이 요구된다. 이를 위해, 폴리카보네이트 수지와 내화학성을 갖는 다른 수지의 블렌딩 기술 등이 연구되어 왔다.
- [6] 그러나, 폴리카보네이트 수지의 내화학성을 향상시키기 위하여 다른 수지를 블렌딩할 경우, 내충격성, 투명성 등이 저하될 수 있다. 그리고, 일반적인 폴리카보네이트 수지는 약 0°C 이하 저온에서의 내충격성이 저하될 우려가 있다.
- [7] 따라서, 내충격성, 투명성 등 본래의 물성 저하 없이, 내화학성, 난연성, 저온

내충격성 등이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지의 개발이 필요한 실정이다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 내화학적, 난연성 및 저온 내충격성이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 내충격성 및 투명성이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

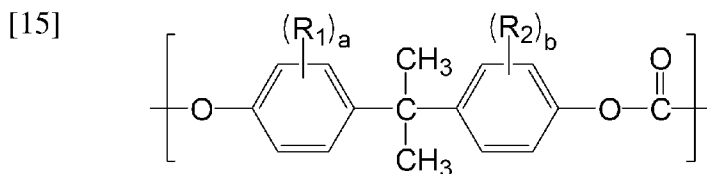
[11] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[12]

과제 해결 수단

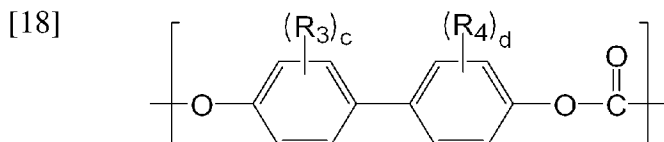
[13] 본 발명의 하나의 관점은 공중합 폴리카보네이트 수지에 관한 것이다. 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위;를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[14] [화학식 1]



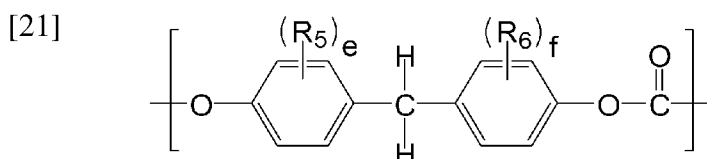
[16] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[17] [화학식 2]



[19] 상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

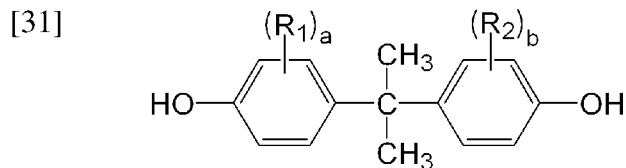
[20] [화학식 3]



[22] 상기 화학식 3에서, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, e 및 f는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

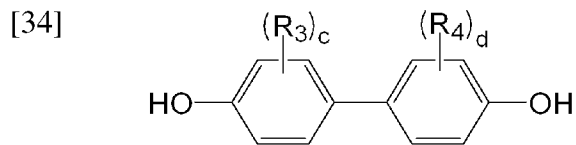
- [23] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 약 40 내지 약 80 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%일 수 있다.
- [24] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비는 약 1 : 약 0.5 내지 약 1.5일 수 있다.
- [25] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol일 수 있다.
- [26] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제에 약 2.5 mm 두께 평판 시편을 약 2분 동안 침지 및 건조시킨 후, 측정된 가시광선 투과율이 약 75% 이상일 수 있다.
- [27] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 UL-94 규정에 의거하여 측정된 약 3.2 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있다.
- [28] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 ASTM D256에 의거하여, 약 -30°C에서 측정된 약 1/8" 두께 시편의 저온 아이조드 충격강도가 약 30 내지 약 60 kgf·cm/cm일 수 있다.
- [29] 본 발명의 다른 관점은 공중합 폴리카보네이트 수지의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[30] [화학식 4]



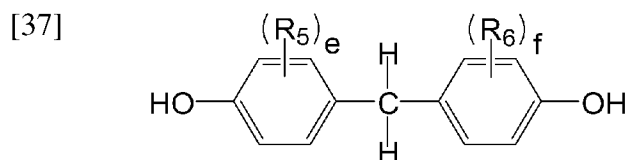
[32] 상기 화학식 4에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[33] [화학식 5]



[35] 상기 화학식 5에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[36] [화학식 6]



[38] 상기 화학식 6에서, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, e 및 f 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[39] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 40 내지 약 80 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%일 수 있다.

[40] 구체예에서, 상기 카보네이트 전구체는 디아릴 카보네이트일 수 있다.

[41] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 공중합 폴리카보네이트 수지로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

[42]

발명의 효과

[43] 본 발명은 내화학적성, 난연성, 저온 내충격성, 내충격성 및 투명성이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

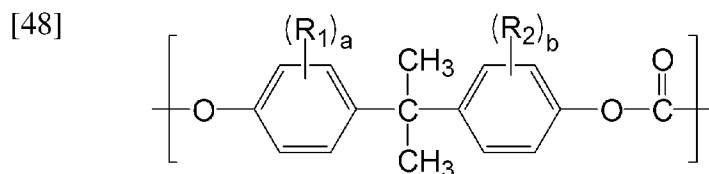
[44]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

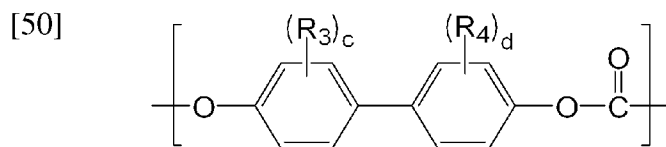
[45] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[46] 본 발명에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 3원 공중합체이다.

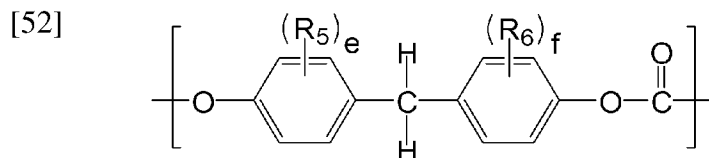
[47] [화학식 1]



[49] [화학식 2]



[51] [화학식 3]



[53] 상기 화학식 1, 2 및 3에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등이며, a , b , c , d , e 및 f 는 각각 독립적으로 0 내지 4의

정수, 예를 들면 0 내지 2의 정수이다.

[54] 본 발명의 명세서에서, "치환"은 수소 원자가 할로젠기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 이들의 조합 등의 치환기로 치환되었음을 의미한다.

[55] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지 중, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 약 40 내지 약 80 몰%, 예를 들면 약 40 내지 약 70 몰%일 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 15 내지 약 40 몰%일 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 15 내지 약 40 몰%일 수 있다. 상기 범위에서 투명성, 내충격성 등의 저하 없이, 내화학적, 난연성, 저온 내충격성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.

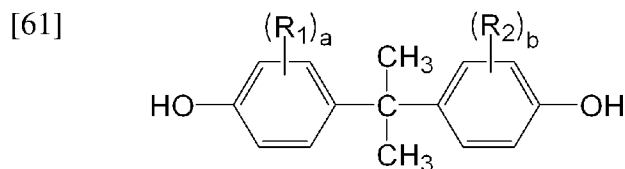
[56] 구체예에서, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비(화학식 2 : 화학식 3)는 약 1 : 약 0.5 내지 약 1.5, 예를 들면 약 0.8 내지 약 1.2일 수 있다. 상기 범위에서 공중합 폴리카보네이트 수지의 내화학적, 저온 내충격성, 난연성 등이 더욱 우수할 수 있다.

[57] 구체예에서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol, 예를 들면, 약 20,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 공중합 폴리카보네이트 수지의 성형성이 우수할 수 있다.

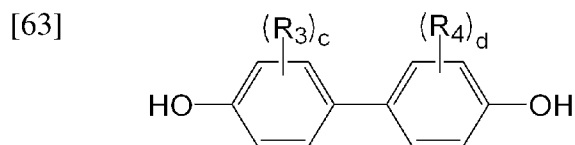
[58]

[59] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 통상의 폴리카보네이트 수지 제조방법을 통하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 반응시켜 제조할 수 있다.

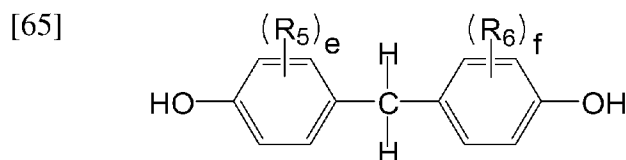
[60] [화학식 4]



[62] [화학식 5]



[64] [화학식 6]



- [66] 상기 화학식 4, 5 및 6에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, a, b, c, d, e 및 f는 상기 화학식 1, 2 및 3에서 정의한 바와 같다.
- [67] 상기 화학식 4로 표시되는 디올로는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디에틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디이소프로필-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디부틸-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들면 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA, 비스페놀 A)을 사용할 수 있다.
- [68] 상기 화학식 5로 표시되는 디올로는 4,4'-비페놀, 2,2'-디메틸-4,4'-비페놀, 3,3'-디메틸-4,4'-비페놀, 2,2',6,6'-테트라메틸-4,4'-비페놀 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 4,4'-비페놀을 사용할 수 있다.
- [69] 상기 화학식 6으로 표시되는 디올로는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디이소프로필-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디부틸-4-히드록시페닐)메탄 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 비스(4-히드록시페닐)메탄(BPF, 비스페놀 F), 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄(TMBPF, 테트라메틸 비스페놀 F) 등을 사용할 수 있다.
- [70] 구체예에서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 40 내지 약 80 몰%, 예를 들면 약 40 내지 약 70 몰%일 수 있고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 15 내지 약 40 몰%일 수 있으며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%, 예를 들면 약 15 내지 약 40 몰%일 수 있다. 상기 범위에서 투명성, 내충격성 등의 저하 없이, 내화학적, 난연성, 저온 내충격성, 이들의 물성 발란스 등이 우수한 공중합 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.
- [71] 본 발명에 사용되는 카보네이트 전구체로는 폴리카보네이트 제조에 사용되는 통상의 카보네이트 전구체를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 포스젠, 트리포스젠, 디아릴 카보네이트, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 구체적으로 디아릴 카보네이트를 사용할 수 있다. 상기 디아릴 카보네이트로는 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 사용될 수 있으며, 바람직하게는 디페닐 카보네이트가 사용될 수 있다.
- [72] 상기 디올 혼합물과 상기 카보네이트 전구체의 몰비(디올 혼합물/카보네이트 전구체)는 예를 들면, 약 0.7 내지 약 1.0, 바람직하게는 약 0.80 내지 약 0.98일 수

있다. 상기 범위에서 미반응 단량체를 줄일 수 있으며, 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있다.

- [73] 구체예에서, 상기 디올 혼합물 및 카보네이트 전구체의 반응(에스테르 교환 반응)은 용융 중합법, 계면 중합법, 용액 중합법 등에 의한 것일 수 있으며, 바람직하게는 용융 중합법에 의한 것일 수 있다. 상기 반응은 약 150 내지 약 330°C, 예를 들면 약 160 내지 약 280°C, 구체적으로 약 190 내지 약 260°C의 온도에서, 상압 또는 감압 하에서 진행할 수 있다. 상기 온도 범위가 반응속도 및 부반응 감소에 있어 바람직하다. 또한, 상기 에스테르 교환 반응은 약 100 torr 이하, 예를 들면 약 75 torr 이하, 구체적으로 약 30 torr 이하, 더욱 구체적으로 약 1 torr 이하의 감압 조건에서, 적어도 약 10분 이상, 예를 들면 약 15분 내지 약 24시간, 구체적으로 약 15분 내지 약 12시간 동안 진행되는 것이 반응속도 및 부반응 감소에 있어 바람직하다.
- [74] 구체예에서, 상기 반응은 촉매 존재 하에 수행될 수 있다. 상기 촉매로는 통상의 에스테르 교환 반응에 사용되는 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들면, 알칼리 금속 촉매, 알칼리 토금속 촉매 등이 사용될 수 있다. 상기 알칼리 금속 촉매의 예로는 LiOH, NaOH, KOH 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 촉매의 사용량은 상기 디올 혼합물에 대하여, 약 40 내지 약 600 ppb(중량 기준), 예를 들면 약 60 내지 약 400 ppb일 수 있다. 상기 범위에서 충분한 반응성을 얻을 수 있고, 부반응에 의한 부산물 생성을 최소화할 수 있다.
- [75]
- [76] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제에 약 2.5 mm 두께 평판 시편을 약 2분간 침지 및 건조시킨 후, 측정된 가시광선 투과율이 약 75% 이상, 예를 들면, 약 85 내지 약 95%일 수 있다. 또한, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 UL-94 규정에 의거하여 측정된 약 3.2 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있고, ASTM D256에 의거하여 약 -30°C에서 측정된 약 1/8" 두께 시편의 저온 아이조드 충격강도가 약 30 내지 약 60 kgf·cm/cm, 예를 들면, 약 35 내지 약 55 kgf·cm/cm일 수 있다.
- [77]
- [78] 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지는 투명성, 내충격성 등의 저하 없이, 내화학적, 난연성, 저온 내충격성, 이들의 물성 발란스 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 용융 중합에 의한 제조가 가능하다. 따라서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 충격보강제, 난연제 등의 통상적인 첨가제를 첨가하지 않아도 우수한 품질의 성형품을 제조할 수 있다. 예를 들면, 광학 필름 등의 광학 재료, 전기/전자 제품 외장재, 사무기기, 자동차 부품 등으로 사용될 수 있다.
- [79] 상기 성형품 제조 시, 성형 방법은 통상의 방법을 적용할 수 있으며, 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형, 진공 성형, 캐스팅 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 캘린더 성형 등의 방법이 적용될 수 있다. 이들은 본 발명이 속하는 분야의 통상의

지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.

[80]

발명의 실시를 위한 형태

[81] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[82]

[83] 실시예

[84] 실시예 1~4 및 비교예 1~3: 공중합 폴리카보네이트 수지의 제조

[85] 하기 표 1의 구성에 따라, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA), 4,4'-비페놀(BP), 비스(4-히드록시페닐)메탄(BPF), 및/또는 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄(TMBPF)을 포함하는 디올 혼합물 100 몰부에 대하여, 디페닐 카보네이트(DPC) 104 내지 105 몰부, KOH 200 ppb(디올 혼합물 총량 대비)를 반응기에 차례로 첨가한 후, 질소를 사용하여 반응기 내의 산소를 제거하였다. 반응기의 온도를 160°C로 올리고, 190°C까지 다시 승온시켜 6시간 동안 반응시켰다. 6시간 후 반응기의 온도를 220°C로 다시 승온시키고, 100 torr의 압력에서 1시간 동안 유지하였다. 다음으로, 반응기의 온도를 260°C로 승온시키고 20 torr의 압력에서 1시간 유지한 후, 압력을 0.5 torr로 낮춰 1시간 동안 유지하여 용융 상태의 공중합 폴리카보네이트 수지를 제조하였다. 제조된 공중합 폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량을 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[86] 표 1

[Table 1]

	실시예				비교예		
	1	2	3	4	1	2	3
BPA 함량(몰%)	60	40	60	40	75	75	75
BP 함량(몰%)	20	30	20	30	-	-	25
BPF 함량(몰%)	20	30	-	-	25	-	-
TMBPF 함량(몰%)	-	-	20	30	-	25	-
중량평균분자량 (g/mol)	23,100	23,500	23,200	23,400	23,200	23,500	23,100

[87]

[88] 실시예 5~8 및 비교예 4~10: 시편 제조 및 평가

[89] 하기 표 2의 구성 및 함량에 따라, 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~3에서 제조한 (A) 공중합 폴리카보네이트 수지, (B) 방향족 폴리카보네이트 수지(비스페놀

A형 폴리카보네이트, 제조사: 테이진, 제품명: PANLITE L-1250WP, 중량평균분자량: 25,000 g/mol), (C) 난연제(제조사: DAIHACHI, 제품명: PX-200(resorcinol-di(bis-2,6-dimethylphenyl)phosphate)), 및/또는 (D) 충격보강제(제조사: KUREHA CHEM., 제품명: EXL 2602(methyl methacrylate-butadiene-ethylacrylate copolymer))를 용융, 혼련 압출하여 펠렛을 제조하였다. 이때, 압출은 L/D=35, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 120°C에서 4시간 건조 후, 사출기(제조사: 동신유압, 모델명: DHC-180MC, 성형온도: 290°C, 금형온도: 70°C)에서 사출성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[90]

[91] 물성 평가 방법

[92] (1) 난연성: UL-94 규정에 의거하여 3.2 mm 두께 시편을 이용하여 평가하였다.

[93] (2) 내충격성(단위: kgf·cm/cm): ASTM D256에 규정된 평가방법에 의거하여 두께 1/8"의 아이조드(Izod) 시편에 노치(notch)를 만들어 평가하였다.

[94] (3) 투명성(단위: %): ASTM D1003에 의거하여 Nippon Denshoku사의 Haze meter NDH 2000 장비를 이용하여 3.2 mm 두께의 시편의 광 투과율(전광성 투과율)을 측정하였다.

[95] (4) 내화학적성(알콜류): ASTM D638의 규격에 따른 인장시편을 사출성형하여 내환경응력균열성(Environmental Stress Crack Resistance) 기준 ASTM D543에 따라 2.1% 스트레인(strain)을 가한 상태에서 메탄올과 이소프로필알콜을 떨어뜨린 다음, 10분 후 굴곡면에 나타난 시편의 크랙(crack) 상태를 관찰하였다(◎ : crack 무, ○ : 미세 crack, △ : crack 다량, × : crack으로 헤이즈(haze) 관찰됨).

[96] (5) 내화학적성(도장액 침지 후 투과율, 단위: %): 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제(thinner, 주요성분: 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-에톡시 에탄올)에 2.5 mm 두께 평판 시편을 2분간 침지시키고, 80°C에서 30분간 건조한 후, 헤이즈미터(제조사: BYK-Gardner, 모델명: Gmbh 4725)를 이용하여 가시광선 투과율(%)을 측정하였다.

[97] (6) 저온 내충격성(단위: kgf·cm/cm): ASTM D256에 의거하여 -30°C에서 1/8" 두께 시편의 저온 아이조드 충격강도를 측정하였다.

[98] 표 2

[Table 2]

		실시에				비교예						
		5	6	7	8	4	5	6	7	8	9	10
(A)	종류	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	-	-	-	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 3
	합량 (중량부)	100	100	100	100	-	-	-	100	100	100	85
(B) (중량부)		-	-	-	-	100	85	82	-	-	-	-
(C) (중량부)		-	-	-	-	-	15	15	-	-	-	15
(D) (중량부)		-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
난연성		V-0	V-0	V-0	V-0	V-2 Fail	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2 V-0
내충격성 (kgf · cm/cm)		73.8	71.2	40.1	38.7	86.5	7.4	58.0	71.0	27.2	58.9	7.2
저온 내충격성 (kgf · cm/cm)		47.3	46.8	38.2	39.3	13.0	10.0	9.0	45.0	9.0	32.0	8.2
투명성 (%)		89.4	89.1	89.3	89.0	90.1	89.0	불투 명	89.7	89.5	89.6	89.8
내화 학적	알콜류	⊙	⊙	⊙	⊙	×	×	×	×	×	⊙	⊙
	도장액 침지 후 투과율 (%)	88	88	88	88	~ 30	~ 30	~ 30	~ 30	~ 30	88	87

[99]

[100] 상기 결과로부터, 본 발명의 공중합 폴리카보네이트 수지(실시예 1~4)를 사용할 경우(실시예 5~8), 투명성, 내충격성 등의 저하 없이, 내화학적, 난연성, 저온 내충격성, 이들의 물성 발란스 등이 우수함을 알 수 있다.

[101] 반면, 통상의 방향족 폴리카보네이트 수지를 단독으로 사용할 경우(비교예 4), 난연성, 저온 내충격성, 내화학적 등이 저하됨을 알 수 있고, 통상의 방향족 폴리카보네이트 수지와 난연제를 사용할 경우(비교예 5), 난연성은 향상되나, 내충격성, 저온 내충격성, 내화학적 등이 저하됨을 알 수 있으며, 통상의 방향족 폴리카보네이트 수지와 난연제 및 충격보강제를 사용할 경우(비교예 6), 난연성이 향상되고, 내충격성이 크게 저하되지 않으나, 내화학적, 저온 내충격성, 투명성 등이 크게 저하됨을 알 수 있다. 또한, BP(화학식 2)가

공중합되지 않은 공중합 폴리카보네이트 수지(비교예 1 및 2)를 사용할 경우(비교예 7 및 8), 내화학성이 저하됨을 알 수 있고, TMBPF만 공중합된 수지(비교예 2) 사용 시(비교예 8), 상온 및 저온 내충격성도 저하됨을 알 수 있다. 또한, BPF 또는 TMBPF(화학식 3)가 공중합되지 않은 공중합 폴리카보네이트 수지(비교예 3)를 사용할 경우(비교예 9), 난연성이 저하됨을 알 수 있고, 난연제와 함께 사용할 경우(비교예 10), 난연성은 향상될 수 있으나, 상온 및 저온 내충격성이 저하됨을 알 수 있다.

[102]

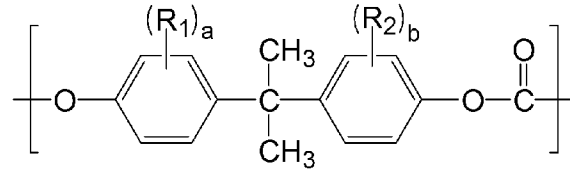
[103] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

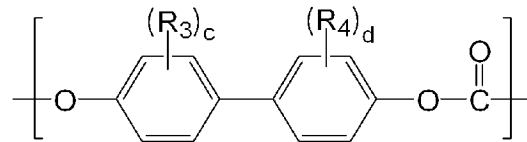
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위;
 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위;를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지;

[화학식 1]



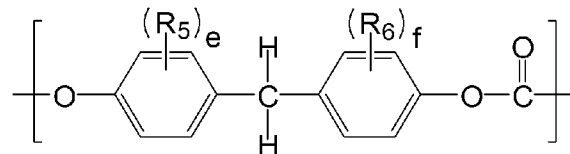
상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, e 및 f는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 약 40 내지 약 80 몰%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 함량은 약 10 내지 약 50 몰%인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 몰비는 약 1 : 약 0.5 내지 약 1.5인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는

중량평균분자량이 약 15,000 내지 약 50,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 하도용 희석제에 약 2.5 mm 두께 평판 시편을 약 2분간 침지 및 건조시킨 후, 측정된 가시광선 투과율이 약 75% 이상인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 UL-94 규정에 의거하여 측정된 약 3.2 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

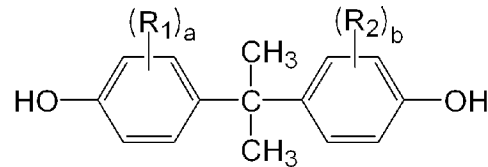
[청구항 7]

제1항에 있어서, 상기 공중합 폴리카보네이트 수지는 ASTM D256에 의거하여 약 -30°C에서 측정된 약 1/8" 두께 시편의 저온 아이조드 충격강도가 약 30 내지 약 60 kgf·cm/cm인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지.

[청구항 8]

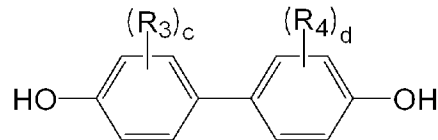
하기 화학식 4로 표시되는 디올, 하기 화학식 5로 표시되는 디올, 및 하기 화학식 6으로 표시되는 디올을 포함하는 디올 혼합물을 카보네이트 전구체와 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법:

[화학식 4]



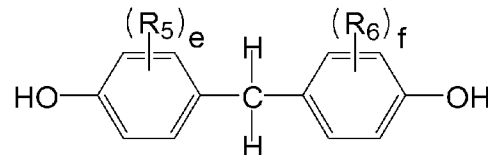
상기 화학식 4에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다;

[화학식 6]



상기 화학식 6에서, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는

비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, e 및 f는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[청구항 9]

제8항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 40 내지 약 80 몰%이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%이며, 상기 화학식 6으로 표시되는 디올의 함량은 전체 디올 혼합물 중 약 10 내지 약 50 몰%인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법.

[청구항 10]

제8항에 있어서, 상기 카보네이트 전구체는 디아릴 카보네이트인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리카보네이트 수지 제조방법.

[청구항 11]

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 공중합 폴리카보네이트 수지를 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/04(2006.01)i, C08G 64/30(2006.01)i, C08L 69/00(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)

C08G 64/04; C08G 64/06; C08G 64/00; C08G 64/10; C09D 169/00; G03G 5/05; C08G 64/20; C08G 64/30; C08L 69/00; 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, copolymerization, bisphenol, biphenyl, visible light transmission, impact strength, flame-retardant degree, transparent, diaryl carbonate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-248066 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 06 September 1994 See abstract; claim 1; paragraphs [0009]-[0019].	1-11
A	KR 10-2013-0056127 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 29 May 2013 See abstract; claims 1-9.	1-11
A	KR 10-2009-0017799 A (LG CHEM, LTD.) 19 February 2009 See abstract; claims 1-16.	1-11
A	JP 2011-012211 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 20 January 2011 See abstract; claim 1.	1-11
A	KR 10-2013-0035515 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 09 April 2013 See abstract; claims 1-10.	1-11



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

"I" 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

25 SEPTEMBER 2014 (25.09.2014)

Date of mailing of the international search report

25 SEPTEMBER 2014 (25.09.2014)

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/KR2014/004849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 06-248066 A	06/09/1994	JP 3770920 B2	26/04/2006
KR 10-2013-0056127 A	29/05/2013	WO 2013-077490 A1	30/05/2013
KR 10-2009-0017799 A	19/02/2009	KR 10-1221774 B1	11/01/2013
JP 2011-012211 A	20/01/2011	NONE	
KR 10-2013-0035515 A	09/04/2013	US 2013-0085252 A1	04/04/2013
		US 8410240 B1	02/04/2013
		WO 2013-047955 A1	04/04/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 64/04(2006.01)i, C08G 64/30(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 64/04; C08G 64/06; C08G 64/00; C08G 64/10; C09D 169/00; G03G 5/05; C08G 64/20; C08G 64/30; C08L 69/00; 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, 공중합, 비스페놀, 비페닐, 가시광선 투과율, 충격강도, 난연도, 투명, 디아릴 카보네이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 06-248066 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 1994.09.06 요약; 청구항 1; 단락 [0009]-[0019] 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0056127 A (제일모직주식회사) 2013.05.29 요약; 청구항 1-9 참조.	1-11
A	KR 10-2009-0017799 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.19 요약; 청구항 1-16 참조.	1-11
A	JP 2011-012211 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2011.01.20 요약; 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0035515 A (제일모직주식회사) 2013.04.09 요약; 청구항 1-10 참조.	1-11

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 특허문헌
 “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 2014년 09월 25일 (25.09.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 09월 25일 (25.09.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김은희 전화번호 +82-42-481-5543
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 06-248066 A	1994/09/06	JP 3770920 B2	2006/04/26
KR 10-2013-0056127 A	2013/05/29	WO 2013-077490 A1	2013/05/30
KR 10-2009-0017799 A	2009/02/19	KR 10-1221774 B1	2013/01/11
JP 2011-012211 A	2011/01/20	없음	
KR 10-2013-0035515 A	2013/04/09	US 2013-0085252 A1 US 8410240 B1 WO 2013-047955 A1	2013/04/04 2013/04/02 2013/04/04