

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2017년 12월 28일 (28.12.2017) **WIPO | PCT**

WO 2017/222319 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 64/18 (2006.01) *C08G 75/23* (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01) *C08G 64/10* (2006.01)
C08G 75/0209 (2016.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006582

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2017년 6월 22일 (22.06.2017)

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0078567 2016년 6월 23일 (23.06.2016) KR
10-2016-0093246 2016년 7월 22일 (22.07.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 삼양사 (SAMYANG CORPORATION) [KR/KR]; 03129 서울시 종로구 종로 33길 31, Seoul (KR).

(72) 발명자: 허성현 (HEO, Seong Hyen); 46703 부산시 강서구 공항로 1159, Busan (KR). 김지은 (KIM, Ji Eun); 34023 대전시 유성구 배울 2로 78, 613-303, Daejeon (KR). 신경무 (SHIN, Kyung Moo); 35228 대전시 서구 둔산로 15, 113-204, Daejeon (KR). 최진식 (CHOI, Jin Sik); 17360 경기도 이천시 증신로 25번길 69, 108-902, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23, 4층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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

(54) Title: THERMOPLASTIC COPOLYMER RESIN HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE AND TRANSPARENCY AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 내열성과 투명성이 우수한 열가소성 공중합체 수지 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate block copolymer and a method for preparing the same and, more specifically, to a block copolymer of a phenyl-arylene ether sulfone block oligomer compound and a polycarbonate and to a preparation method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리카보네이트 블록 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 페닐-아릴렌 에테르술폰 블록 올리고머 화합물과 폴리카보네이트의 블록 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다



WO 2017/222319 A1

명세서

발명의 명칭: 내열성과 투명성이 우수한 열가소성 공중합체 수지 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내열성과 투명성이 우수한 열가소성 공중합체 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 특정 구조의 고내열 블록 올리고머와 폴리카보네이트 올리고머를 공중합하여 얻어지며, 현저히 우수한 내열성을 나타내고, 투명성, 유동성 등의 물성 밸런스 또한 우수한 열가소성 공중합체 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리카보네이트 수지는 내열성, 기계적 물성 (특히, 충격강도) 및 투명성이 우수하여 전기부품, 기계부품 및 산업용 수지로서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 전기전자 분야 중에서 열이 많이 발생되는 TV 하우징, 컴퓨터 모니터 하우징, 복사기, 프린터, 노트북 배터리, 리튬 전지의 케이스 재료 등으로 폴리카보네이트 수지를 사용하는 경우에는 기계적 물성뿐만 아니라 우수한 내열성이 요구된다.
- [3] 그런데, 일반적인 폴리카보네이트 수지는 특정한 용매에 선택적으로 침해되고, 저항성이 없으며, 정하중에 대한 내크리이프성은 좋으나, 온도 및 여러 가지 환경조건이 짝지어질 때 비교적 간단하게 파괴되며, 동하중에 대한 내성이 복잡한 문제가 있었다.
- [4] 이에 따라 내열성을 높이기 위한 연구가 지속적으로 진행되어 왔으며, 그 결과 고내열성 폴리카보네이트 수지가 개발되었다 (예: 미국특허 5,070,177호, 미국특허 4,918,149호 등). 일반적으로 이와 같은 고내열성 폴리카보네이트는 비스페놀 A를 변형시켜 오르토(ortho) 위치에 입체성이 있는 치환기를 도입하여 가수분해성을 증가시키고, 열변형온도와 내충격성을 증대시켰다. 그러나, 이와같은 종래의 고내열성 폴리카보네이트 수지는 열안정성이 낮은 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 기존의 고내열성 폴리카보네이트 수지 대비 내열성이 현저히 향상되고, 투명성, 유동성 등의 물성 밸런스 또한 우수한 열가소성 공중합체 수지, 그 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

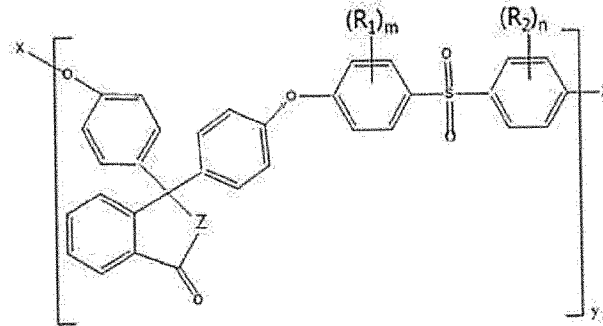
과제 해결 수단

- [6] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명의 일 구체예는, 반복 단위로서 (A) 하기의 화학식 1 (페놀프탈레인-디할로게노디아릴술폰 화합물), 화학식 2

(4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀-디할로게노디아릴술폰 화합물) 및 화학식 3 (비페닐- 디할로게노디아릴술폰 화합물)으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물; 및 (B) 폴리카보네이트 블록을 포함하는 폴리카보네이트 블록 공중합체를 제공한다.

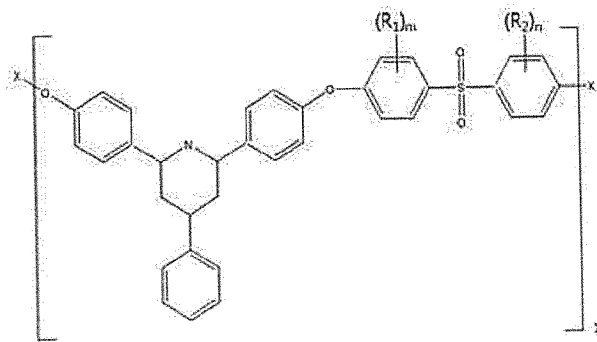
[7] [화학식 1]

[8]



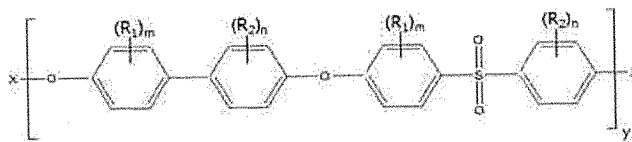
[9] [화학식 2]

[10]



[11] [화학식 3]

[12]



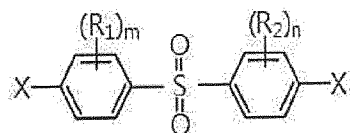
[13] 상기 화학식 1 내지 3에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고, X 는 할로젠 원자 또는 히드록시기이며, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, y 는 2 내지 150의 정수이다.

[14] 또한, 화학식 1에서, Z 는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기; 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타낸다.

- [15] 상기 화학식 1의 페놀프탈레인-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 페놀프탈레인을 축합 반응시켜 제조한 중합체일 수 있고, 상기 화학식 2의 4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀을 축합 반응시켜 제조한 중합체일 수 있으며, 상기 화학식 3의 비페닐-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 비페닐계 화합물을 축합 반응시켜 제조한 중합체 일 수 있다.

[16] [화학식 4]

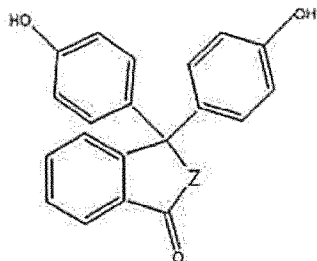
[17]



- [18] 상기 화학식 4에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고, X는 할로젠 원자 또는 히드록시기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[19] [화학식 5]

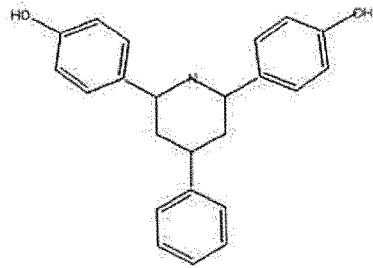
[20]



- [21] 상기 화학식 5에서, Z는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기; 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타낸다.

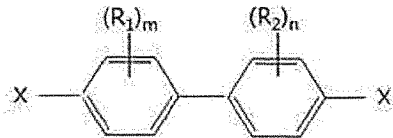
[22] [화학식 6]

[23]



[24] [화학식 7]

[25]



[26] 상기 화학식 7에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이고, X 는 할로젠 원자 또는 히드록시기이며, m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[27] 본 발명의 다른 구체예는, (1) 상기 화학식 5 내지 7의 화합물 중 어느 하나와 상기 화학식 4의 디할로게노디아릴술폰 화합물을 축합 반응시켜 상기 화학식 1 내지 3의 화합물 중 어느 하나의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 중합하는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 화학식 1 내지 3의 화합물 중에서 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머와, 폴리카보네이트 올리고머를 공중합하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[28] 본 발명의 또다른 구체예는 본 발명에 따른 폴리카보네이트 블록 공중합체를 포함하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 블록 공중합체는 내열성과 내충격성이 탁월하게 우수함과 동시에 투명성, 유동성 등의 물성 밸런스가 우수하여 사무기기 및 전기 전자제품의 하우징, 자동차 내외장 부품 등 내열성이 요구되는 제품에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[31]

[32] (A) 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머

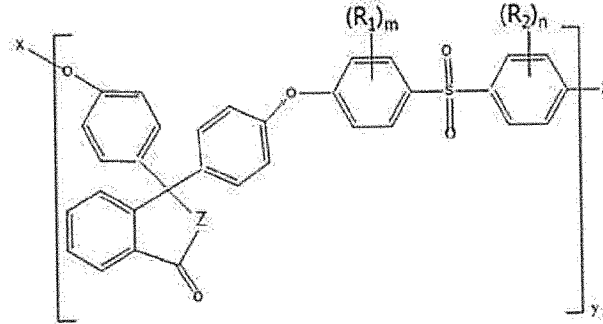
[33]

[34] 본 발명의 폴리카보네이트 블록 공중합체에 반복단위로 포함되는 (A) 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물은 하기의 화학식 1의 화합물 (페놀프탈레인-디할로게노디아릴술폰 화합물), 화학식 2의 화합물

(4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀-디할로게노디아릴술폰 화합물) 및 화학식 3의 화합물 (비페닐- 디할로게노디아릴술폰 화합물)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

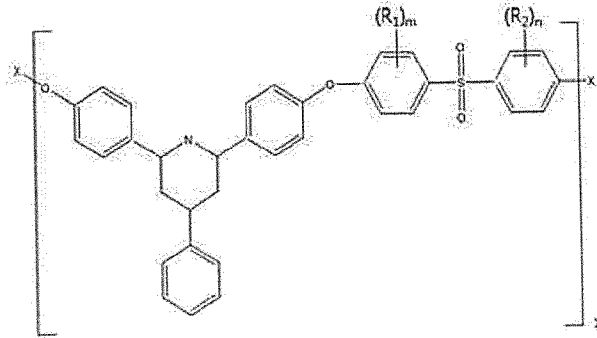
[35] [화학식 1]

[36]



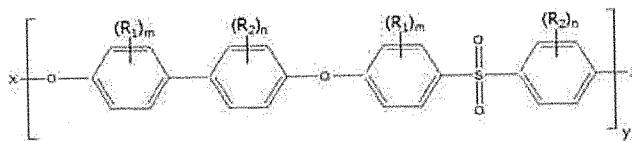
[37] [화학식 2]

[38]



[39] [화학식 3]

[40]



[41] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[42] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고,

바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸일 수 있음), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 (예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시일 수 있음) 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기 (예를 들면, 페닐, 벤질, 톨릴 또는 클로로페닐일 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[43] X 는 할로젠 원자 또는 히드록시기이고, 바람직하게는 상기 할로젠 원자는 Cl, F 또는 Br일 수 있으며,

[44] m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이며,

[45] y 는 2 내지 150의 정수이고, 바람직하게는 10 내지 100의 정수이며, 보다

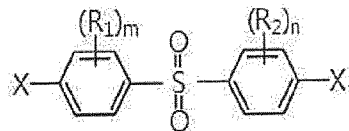
바람직하게는 15 내지 100의 정수이다.

- [46] 또한, 상기 화학식 1에서, Z는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소 원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기 (예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸일 수 있음); 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 (예를 들면, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 클로로사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 1-브로모-2-메틸-사이클로펜탄 또는 1-클로로-1-에틸-사이클로헥산일 수 있음); 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기 (예를 들면, 페닐, 벤질, 톨릴 또는 클로로페닐일 수 있음)를 나타낸다.

- [47] 상기 화학식 1의 페놀프탈레인-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 페놀프탈레인을 알칼리 금속 또는 알칼리 금속염의 존재 하에서 중축합 반응시켜 제조된 중합체일 수 있고, 상기 화학식 2의 4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 4,4-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀을 알칼리 금속 또는 알칼리 금속염의 존재 하에서 중축합 반응시켜 제조된 중합체일 수 있으며, 상기 화학식 3의 비페닐-디할로게노디아릴술폰 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 비페닐계 화합물을 알칼리 금속 또는 알칼리 금속염의 존재 하에서 중축합 반응시켜 제조된 중합체일 수 있다. 상기 중축합 반응들은 통상적으로 사용되는 용매, 예를 들면, N-메틸피롤리돈 (NMP) 중에서 수행될 수 있다.

- [48] [화학식 4]

[49]



- [50] 상기 화학식 4에서,

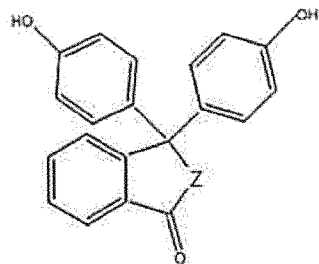
- [51] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸일 수 있음), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 (예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시일 수 있음) 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기 (예를 들면, 페닐, 벤질, 톨릴 또는 클로로페닐일 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

- [52] X는 할로젠 원자 또는 히드록시기이고, 바람직하게는 상기 할로젠 원자는 Cl, F 또는 Br일 수 있으며,

- [53] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다.

[54] [화학식 5]

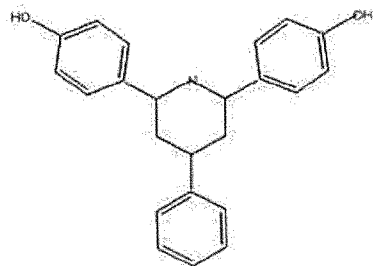
[55]



[56] 상기 화학식 5에서, Z는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소 원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기 (예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸일 수 있음); 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기 (예를 들면, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 클로로사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 1-브로모-2-메틸-사이클로펜탄 또는 1-클로로-1-에틸-사이클로헥산일 수 있음); 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기 (예를 들면, 페닐, 벤질, 톨릴 또는 클로로페닐일 수 있음)를 나타낸다.

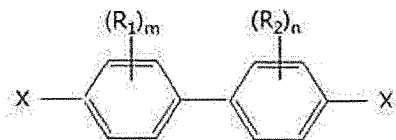
[57] [화학식 6]

[58]



[59] [화학식 7]

[60]



[61] 상기 화학식 7에서,

[62] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 (예를 들면 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸일 수 있음), 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 (예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시일 수 있음) 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기 (예를 들면, 페닐, 벤질, 톨릴 또는 클로로페닐일 수 있음)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

- [63] X는 할로젠 원자 또는 히드록시기이고, 바람직하게는 상기 할로젠 원자는 Cl, F 또는 Br일 수 있으며,
- [64] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1이다.
- [65] 상기 화학식 1 내지 3의 화합물을 제조하기 위한 중축합 반응들은 통상적인 중축합 반응을 통해 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들면, 160 내지 200°C의 온도 조건 및 상압의 압력 조건에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 금속염 (예를 들어, 탄산칼륨) 촉매 하에서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 디메틸아세타마이드 (DMAc), 디메틸포름아마이드 (DMF), 설포란(Sulfolane), 디페닐 술폰 (DPS) 및 디메틸술폰 (DMS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응 용매, 클로로벤젠 및 테트라하이드로퓨란(THF)이루어진 군으로부터 선택되는 공용매, 또는 반응 용매 및 공용매의 혼합 용매 중에서 5 시간 내지 10 시간 동안 중축합 반응을 수행할 수 있다.
- [66] 중축합 반응이 완료된 후, 중축합 반응 결과물을 회석 용매로 회석시키고 (이 때 회석 용매로는 상기 반응 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다), 회석된 반응 결과물로부터, 반응 동안에 생성된 알칼리금속 할로젠화물 (알칼리 금속염 촉매에서 유래된 알칼리 금속과 디할로게노디아릴 술폰 화합물로부터 유래된 할로겐의 염으로부터 생성됨, 예컨대 KCl)을 제거한다. 이때 상기 알칼리금속 할로젠화물의 제거는 회석된 반응 혼합물을 셀라이트(celite) 필터에 통과시켜 수행되거나, 비중 차이를 이용한 경사 분리기형 원심분리기 (decantercentrifuge)를 이용해서 수행될 수 있다. 그 후, 회석 및 여과된 반응 결과물을 용매 (예컨대, 메탄올 등과 같은 알코올 또는 물)에서 침전시키고, 침전된 생성물을 물 (예를 들어, 증류수) 등으로 세정하고, 이를 건조시켜 상기 화학식 1 내지 3의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 화합물을 제조할 수 있다.
- [67] 상기 화학식 5, 6 또는 7의 화합물 : 상기 화학식 4의 디할로게노디아릴 술폰 화합물의 반응 몰비는 1 : 0.9 내지 1 : 1.1일 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.95 내지 1 : 1.05일 수 있다. 상기 반응 몰비를 상기 범위 내로 조절함으로써, 상기 화학식 1 내지 3의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 고수율로 수득할 수 있다.
- [68] 상기 화학식 1 내지 3의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물은 GPC (gel permeation chromatography)로 측정한 수평균분자량(Mn)이 500 내지 30,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [69]
- [70] (B) 폴리카보네이트 블록
- [71]
- [72] 본 발명의 폴리카보네이트 블록 공중합체에 반복단위로 포함되는 폴리카보네이트 블록은, 폴리카보네이트 올리고머를 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰

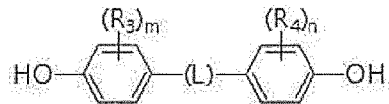
블록 올리고머 화합물과 반응시킴으로써 본 발명의 공중합체에 도입된다.

[73] 상기 폴리카보네이트 올리고머를 제조하는 방법에는 특별한 제한이 없다. 예를 들면, 2가 페놀류 화합물 및 포스젠을 함께 혼합하는 포스젠법으로도 제조될 수도 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[74] 폴리카보네이트 올리고머 제조에 사용되는 2가 페놀류 화합물은, 예컨대 하기 화학식 8로 표시되는 화합물일 수 있다.

[75] [화학식 8]

[76]



[77] 상기 화학식 8에서,

[78] L은 작용기를 갖지 않는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기; 또는 설파이드, 에테르, 설폭사이드, 술폰, 케톤, 페닐, 이소부틸페닐 및 나프틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기이고, 바람직하게는, L은 탄소수 1 내지 10의 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기일 수 있으며,

[79] R₃과 R₄는 각각 독립적으로, 할로젠 원자; 또는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬기이고,

[80] m 및 n은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이며, 바람직하게는 0 또는 1의 정수이다.

[81] 상기 화학식 8의 화합물은 예를 들어, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)나프틸메탄, 비스(4-히드록시페닐)-(4-이소부틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-에틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1-페닐-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-나프틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,10-비스(4-히드록시페닐)데칸, 2-메틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)노난, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)프로판, 4-메틸-2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 4,4-비스(4-히드록시페닐)헵탄, 디페닐-비스(4-히드록시페닐)메탄, 레소시놀(Resorcinol), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 4,4'-디히드록시페닐 에테르[비스(4-히드록시페닐)에테르], 4,4'-디히드록시-2,5-디히드록시디페닐 에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐 에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)에테르, 1,4-디히드록시-2,5-디클로로벤젠,

1,4-디히드록시-3-메틸벤젠, 4,4'-디히드록시디페놀[p,p'-디히드록시페닐], 3,3'-디클로로-4,4'-디히드록시페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,4-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,4-비스(4-히드록시페닐)이소부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸-부탄, 4,4'-티오디페놀[비스(4-히드록시페닐)술폰], 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3-클로로-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)설파사이드, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)설파이드, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설파이드, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)설파사이드, 4,4'-디히드록시벤조페논, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시 디페닐, 메틸히드로퀴논, 1,5-디히드록시나프탈렌, 및 2,6-디히드록시나프탈렌일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이중 대표적인 것은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이다. 이외의 2 작용성 페놀류들(dihydric phenol)은 미국특허 US 2,999,835호, US 3,028,365호, US 3,153,008호, US 3,334,154호, 및 US 4,131,575호 등을 참조할 수 있으며, 상기 2가 페놀류들은 단독으로 또는 서로 조합해서 사용될 수 있다.

[82] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 2가 페놀류 화합물 (예컨대, 비스페놀 A)을 알칼리 수용액에 첨가한 다음, 그 결과 혼합물과, 포스젠 가스가 주입된 유기 용매 (예컨대, 디클로로메탄)를 혼합하여 반응시키면 올리고머성 폴리카보네이트를 제조할 수 있으며, 이 때 포스젠 : 2가 페놀류 화합물의 몰비는 약 1 : 1 내지 1.5 : 1, 바람직하게는 약 1 : 1 내지 1.2 : 1의 범위로 유지될 수 있고, 제조되는 올리고머성 폴리카보네이트의 점도평균분자량은 1,000 ~ 2,000일 수 있다.

[83] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 상기 2가 페놀류 화합물 (예컨대, 비스페놀 A)를 알칼리 수용액에 첨가한 다음, 그 결과 혼합물과, 포스젠 가스가 주입된 유기 용매 (예컨대, 디클로로메탄)를 혼합하여 반응시키고 (이 때 포스젠 : 2가 페놀류 화합물의 몰비는 약 1 : 1 내지 1.5 : 1, 바람직하게는 약 1 : 1 내지 1.2 : 1의

범위로 유지될 수 있다), 여기에 단계적으로 분자량 조절제 및 촉매를 투입함으로써 폴리카보네이트 올리고머가 형성될 수 있다.

- [84] 폴리카보네이트 올리고머 형성 반응은 일반적으로 약 0 내지 60°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 반응 혼합물의 pH 조절을 위해 알칼리금속 수산화물이 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 상기 알칼리금속 수산화물은 예를 들어, 수산화나트륨일 수 있다.
- [85] 상기 분자량 조절제로는 폴리카보네이트 제조에 사용되는 모노머와 유사한 단일 작용성 물질 (monofunctional compound)이 사용될 수 있다. 상기 단일 작용성 물질은, 예를 들어, p-이소프로필페놀, p-tert-부틸페놀(p-tert-butylphenol, PTBP), p-큐밀(cumyl)페놀, p-이소옥틸페놀, 및 p-이소노닐페놀과 같은 페놀을 기본으로 하는 유도체 또는 지방족 알콜류일 수 있다. 바람직하게, p-tert-부틸페놀(PTBP)이 사용될 수 있다.
- [86] 상기 촉매로는 중합 촉매 및/또는 상전이 촉매가 사용될 수 있다. 상기 중합 촉매는 예를 들어, 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)일 수 있고, 상기 상전이 촉매는 하기 화학식 9로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [87] [화학식 9]
- [88] $(R_5)_4Q^+Z^-$
- [89] 상기 화학식 9에서,
- [90] R_5 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낼 수 있고,
- [91] Q는 질소 또는 인을 나타낼 수 있으며,
- [92] Z는 할로젠 원자 또는 $-OR_6$ 를 나타낼 수 있고, 여기서, R_6 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타낼 수 있다.
- [93] 상기 상전이 촉매는 예를 들어, $[CH_3(CH_2)_3]_4NZ$, $[CH_3(CH_2)_3]_4PZ$, $[CH_3(CH_2)_5]_4NZ$, $[CH_3(CH_2)_6]_4NZ$, $[CH_3(CH_2)_4]_4NZ$, $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NZ$, $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NZ$ 일 수 있다. 여기서, Z는 Cl, Br 또는 $-OR_6$ 일 수 있다. 여기서, R_6 은 수소원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기일 수 있다.
- [94] 상기 상전이 촉매의 함량은 반응 혼합물의 약 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 상전이 촉매의 함량이 0.1 중량% 미만이면 반응성이 떨어질 수 있고, 10 중량%를 초과하면 침전물로 석출될 수 있고, 결과 공중합체의 투명성이 저하될 수 있다.
- [95] 상기와 같이 하여 분지상 폴리카보네이트 올리고머를 형성한 후, 메틸렌클로라이드에 분산된 유기상을 알칼리 세정한 후 분리한다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액을 사용하여 세척한 후 증류수로 2회 내지 3회 반복하여 세정한다.
- [96] 세정이 완료되면 메틸렌클로라이드에 분산된 상기 유기상의 농도를 일정하게 조정하여 70 내지 80°C 범위에서 일정량의 2차 증류수를 이용하여 조립화(Granulation)한다. 2차 증류수의 온도가 70°C 미만이면 조립 속도가 늦어 조립화 시간이 과다하게 걸릴 수 있고, 80°C 초과이면 일정한 입자 크기를 갖는

폴리카보네이트를 얻는 것이 어렵다. 조립이 완결되면 1차로 100 내지 110°C에서 5 시간 내지 10 시간, 2차로 110 내지 120°C에서 5 시간 내지 10 시간 건조하는 것이 바람직하다.

- [97] 제조된 분지상 폴리카보네이트 올리고머의 점도평균분자량은 1,000 내지 30,000인 것이 바람직하다. 그 점도 평균분자량이 1,000 미만이면 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있고, 30,000을 초과하면 공중합 반응성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[98]

[99] (C) 블록 공중합체

[100]

- [101] 본 발명의 블록 공중합체는 상기 설명한 (A) 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물; 및 (B) 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함한다.

- [102] 상기 폴리카보네이트 블록 (B)은 선형 폴리카보네이트 블록, 분지상 폴리카보네이트 블록 및 이들의 조합을 모두 포함한다. 본 발명의 구체예에 따르면 선형 폴리카보네이트 블록이 주를 이루나, 분지상 폴리카보네이트 블록도 가능하며, 양자가 조합되어 사용될 수도 있다.

- [103] 본 발명의 블록 공중합체에 포함되는 (A) 화학식 1, 2 또는 3의 화합물의 양은, 공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총 중량을 100 중량%로 기준하였을 때, 0.5 내지 50 중량%인 것이 바람직하고, 5 내지 50 중량%인 것이 더욱 바람직하고, 9 내지 40 중량%인 것이 가장 바람직하다. 공중합체 중 화학식 1, 2 또는 3의 화합물 부분의 상대적 함량이 이보다 적으면 내열성이 저하될 수 있으며, 반대로 이보다 많으면 투명성, 유동성, 충격 강도 등의 물성이 저하되고 제조 비용이 증가할 수 있다.

- [104] 본 발명의 블록 공중합체는, 메틸렌 클로라이드 용액에서 측정시, 바람직하게는 15,000 내지 200,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 70,000의 점도평균분자량(M_v)을 갖는다. 상기 공중합체의 점도평균분자량이 15,000 미만이면 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있으며, 200,000을 초과하면 용융점도의 상승으로 수지의 가공에 문제가 생길 수 있다.

- [105] 본 발명의 블록 공중합체는, 전술한 바와 같이 폴리카보네이트 올리고머를 제조한 후, 제조된 폴리카보네이트 올리고머와 상기 화학식 1, 2 또는 3의 화합물을 공중합함으로써 제조될 수 있다.

- [106] 따라서, 본 발명의 다른 측면에 따르면, (1) 상기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물과 상기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물을 중축합 반응시켜 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 중합하는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 수득된 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물과 폴리카보네이트 올리고머를

공중합하는 단계를 포함하는, 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법이 제공된다.

[107]

[108] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 기 제조된 폴리카보네이트 올리고머를 함유하는 유기상-수상 혼합물에 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 첨가하고, 단계적으로 분자량 조절제 및 촉매를 투입함으로써 본 발명의 블록 공중합체가 제조될 수 있다. 상기 분자량 조절제 및 촉매에 대해서는 앞서 설명한 바와 같다.

[109] 또한, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 제조된 공중합체가 메틸렌클로라이드에 분산된 유기상을 알칼리 세정한 후 분리시키고, 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액을 사용하여 세척한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정하고, 세정이 완료되면 메틸렌클로라이드에 분산된 상기 유기상의 농도를 일정하게 조정하여 70 내지 80°C 범위에서 일정량의 순수를 이용하여 조립화(Granulation)한다. 순수의 온도가 70°C 미만이면 조립 속도가 늦어져 조립 시간이 매우 길어질 수 있으며, 순수의 온도가 80°C를 초과하면 일정한 크기로 공중합체의 형상을 얻는 것이 어려워질 수 있다. 조립이 완결되면 1차로 100 내지 110°C에서 5 내지 10시간, 2차로 110 내지 120°C에서 5 내지 10시간 동안 건조시키는 것이 바람직하다.

[110] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 내열성이 탁월하게 우수함과 동시에 투명성, 유동성 등의 물성 밸런스가 우수하여 사무기기 및 전기 전자제품의 하우징, 자동차 내외장 부품 등, 내열성이 요구되는 제품에 유용하게 사용될 수 있다.

[111] 따라서, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 폴리카보네이트 블록 공중합체를 포함하는 성형품이 제공된다.

[112] 본 발명의 폴리카보네이트 블록 공중합체를 성형하여 성형품으로 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 플라스틱 성형 분야에서 일반적으로 사용되는 방법을 사용하여 성형품을 제조할 수 있다.

[113]

[114] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[115]

[116] [실시예]

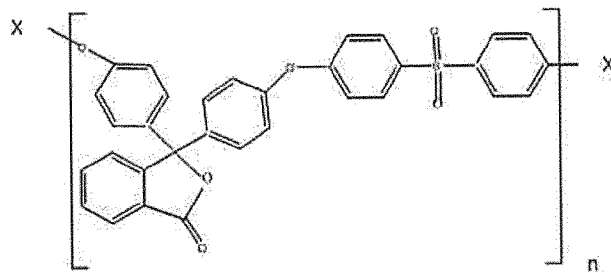
[117] 제조예 1: 화학식 10의 페놀프탈레인계 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 제조

[118] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 페놀프탈레인 (phenolphthalein) (1.0 몰), 4,4'-디클로로디페닐 술폰 (4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, DCDPS) (1.0 몰), 탄산칼륨 (1.1 몰), N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) (10.1 몰) 및 클로로벤젠 (1.11 몰)을 공급하였다. 상기 반응 혼합물을 빠른

속도로 반응 온도인 170°C까지 승온시켰고, 공용매로 넣어준 클로로벤젠이 반응 시간이 지남에 따라 반응 부산물인 H₂O를 공비시켜 유출되는 것을 확인 할 수 있었다. 192°C의 온도에서 2 시간 동안 반응한 후, 최종 반응 혼합물은 진한 갈색 빛으로 변하였으며, 육안으로 반응 혼합물의 점도를 확인 할 수 있었다. 상기 최종 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 염산을 첨가해 최종 생성물의 양 말단을 히드록시기로 치환하고, 미리 준비된 회석 용매 NMP에 회석하였다. 회석된 반응 혼합물을 셀라이트 (celite) 필터에 여과한 후, 메탄올에 침전시켰다. 침전된 생성물을 증류수로 세정 및 필터링을 거친 후, 이를 건조시켜 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 수득하였다.

[119] [화학식 10]

[120]



[121] 상기 화학식 10에서, n은 15 내지 100의 정수이고, X는 -OH이다.

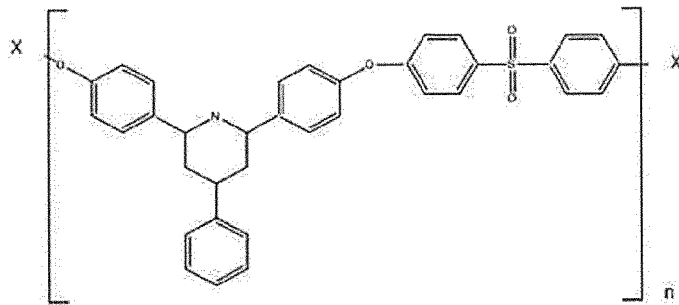
[122]

[123] 제조예 2: 화학식 11의 4,4'-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀계 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 제조

[124] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 4,4'-(4-페닐-2,6-피리딘디일)디페놀 (4,4'-(4-phenyl-2,6-pyridinediyl)diphenol) (1.0 몰), 4,4'-디클로로디페닐 술폰 (4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, DCDPS) (1.0 몰), 탄산칼륨 (1.1 몰), N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) (10.1 몰) 및 클로로벤젠 (1.11 몰)을 공급하였다. 상기 반응 혼합물을 빠른 속도로 반응 온도인 170°C까지 승온시켰고, 공용매로 넣어준 클로로벤젠이 반응 시간이 지남에 따라 반응 부산물인 H₂O를 공비시켜 유출되는 것을 확인 할 수 있었다. 192°C의 온도에서 2 시간 동안 반응한 후, 최종 반응 혼합물은 진한 갈색 빛으로 변하였으며, 육안으로 반응 혼합물의 점도를 확인 할 수 있었다. 상기 최종 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 염산을 첨가해 최종 생성물의 양 말단을 히드록시기로 치환하고, 미리 준비된 회석 용매 NMP에 회석하였다. 회석된 반응 혼합물을 셀라이트 필터에 여과한 후, 메탄올에 침전시켰다. 침전된 생성물을 증류수로 세정 및 필터링을 거친 후, 이를 건조시켜 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 수득하였다.

[125] [화학식 11]

[126]



[127] 상기 화학식 11에서, n은 15 내지 100의 정수이고, X는 -OH이다.

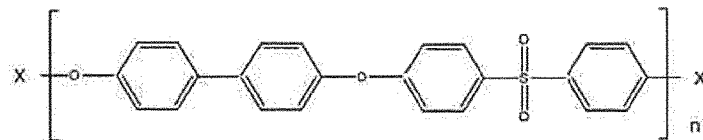
[128]

[129] 제조예 3: 화학식 12의 비페닐계 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 제조

[130] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 4,4'-디하이드록시디페닐 (4,4'-dihydroxydiphenyl) (1.05 몰), 4,4'-디클로로디페닐 술폰 (4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, DCDPS) (1.0 몰), 탄산칼륨 (1.1 몰), N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) (10.1 몰) 및 클로로벤젠 (1.11 몰)을 공급하였다. 상기 반응 혼합물을 빠른 속도로 반응 온도인 170°C까지 승온시켰고, 공용매로 넣어준 클로로벤젠이 반응 시간이 지남에 따라 반응 부산물인 H₂O를 공비시켜 유출되는 것을 확인 할 수 있었다. 192°C의 온도에서 2 시간 동안 반응한 후, 최종 반응 혼합물은 진한 갈색 빛으로 변하였으며, 육안으로 반응 혼합물의 점도를 확인 할 수 있었다. 상기 최종 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 염산을 첨가해 최종 생성물의 양 말단을 히드록시기로 치환하고, 미리 준비된 희석 용매 NMP에 희석하였다. 희석된 반응 혼합물을 셀라이트 필터에 여과한 후, 메탄올에 침전시켰다. 침전된 생성물을 증류수로 세정 및 필터링을 거친 후, 이를 건조시켜 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 수득하였다.

[131] [화학식 12]

[132]



[133] 상기 화학식 12에서, n은 15 내지 100의 정수이고, X는 -OH이다.

[134]

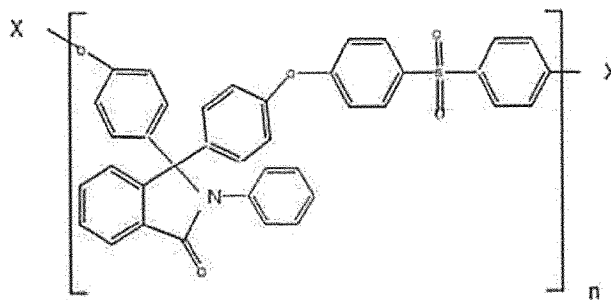
[135] 제조예 4: 화학식 13의 프탈리미딘계 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 제조

[136] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 프탈리미딘 (phthalimidine) (1.2 몰), 4,4'-디클로로디페닐 술폰 (4,4'-dichlorodiphenyl sulfone,

DCDPS) (1.0 몰), 탄산칼륨 (1.1 몰), N-메틸-2-피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) (10.1 몰) 및 클로로벤젠 (1.11 몰)을 공급하였다. 상기 반응 혼합물을 빠른 속도로 반응 온도인 170°C까지 승온시켰고, 공용매로 넣어준 클로로벤젠이 반응 시간이 지남에 따라 반응 부산물인 H₂O를 공비시켜 유출되는 것을 확인 할 수 있었다. 192°C의 온도에서 2 시간 동안 반응한 후, 최종 반응 혼합물은 진한 갈색 빛으로 변하였으며, 육안으로 반응 혼합물의 점도를 확인 할 수 있었다. 상기 최종 반응 혼합물을 상온에서 냉각시킨 후, 염산을 첨가해 최종 생성물의 양 말단을 히드록시기로 치환하고, 미리 준비된 희석 용매 NMP에 희석하였다. 희석된 반응 혼합물을 셀라이트 (celite) 필터에 여과한 후, 메탄올에 침전시켰다. 침전된 생성물을 증류수로 세정 및 필터링을 거친 후, 이를 건조시켜 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 수득하였다.

[137] [화학식 13]

[138]



[139] 상기 화학식 13에서, n은 15 내지 100의 정수이고, X는 -OH이다.

[140]

[141] 제조예 5: 폴리카보네이트 올리고머의 제조

[142] 1L 3구 플라스크에서 비스페놀 A 60g (0.263 몰)을 5.6 중량% 수산화나트륨 수용액 330ml (18.46g, 0.462 몰)에 용해시킨 다음, 포스젠 26.0g (0.263 몰)을 메틸렌클로라이드에 포집하여 테프론 튜브 (20mm)를 통하여 천천히 투입하면서 반응시켰다. 외부 온도는 0°C로 유지하였다. 관형 반응기를 통과한 반응물을 질소 분위기 하에서 약 10분간 계면 반응시켜 점도평균분자량이 약 1,000인 올리고머성 폴리카보네이트를 제조하였다. 상기 제조된 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물 중 유기상 215mL와 수상 322mL를 채취하고, p-tert-부틸페놀 (PTBP) 1.383g (9.21 밀리몰, 비스페놀 A에 대하여 3.5 몰%), 테트라부틸암모늄클로라이드 (tetrabutyl ammonium chloride, TBACl) 0.731g (2.63 밀리몰, 비스페놀 A에 대하여 1 몰%), 15 중량% 트리에틸아민 (tri-ethylamine, TEA) 0.1mL를 혼합한 후 30분 반응시켜, 폴리카보네이트 올리고머 용액을 제조하였다.

[143]

[144] 제조예 6: 폴리카보네이트 올리고머의 제조

[145] 1L 3구 플라스크에서 비스페놀 A 60g (0.263 몰)을 5.6 중량% 수산화나트륨 수용액 330ml (18.46g, 0.462 몰)에 용해시킨 다음, 포스젠 26.0g (0.263 몰)을 메틸렌클로라이드에 포집하여 테프론 튜브 (20mm)를 통하여 천천히 투입하면서 반응시켰다. 외부 온도는 0°C로 유지하였다. 관형 반응기를 통과한 반응물을 질소 분위기 하에서 약 10분간 계면 반응시켜 점도평균분자량이 약 1,000인 올리고머성 폴리카보네이트를 제조하였다. 상기 제조된 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물 중 유기상 215mL와 수상 322mL를 채취하고, p-tert-부틸페놀 (PTBP) 0.198g (1.32 밀리몰, 비스페놀 A에 대하여 0.5 몰%), 테트라부틸암모늄클로라이드 (tetrabutyl ammonium chloride, TBACl) 0.731g (2.63 밀리몰, 비스페놀 A에 대하여 1 몰%), 15 중량% 트리에틸아민 (tri-ethylamine, TEA) 0.1mL를 혼합한 후 30분 반응시켜, 폴리카보네이트 올리고머 용액을 제조하였다.

[146]

[147] 실시예 1

[148] 상기 제조예 5에서 제조된 폴리카보네이트 올리고머 용액에 상기 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 투입하고, 층 분리가 일어난 후 유기상만 채취하여 상기 유기상과 동일한 양의 메틸렌클로라이드 (283g), 1.1 N 수산화나트륨 수용액 110mL (총 혼합물에 대하여 20 부피%), 15 중량% 트리에틸아민 15μL를 혼합하여 1시간 반응시킨 후, 추가로 15 중량% 트리에틸아민 167μL와 메틸렌클로라이드 128g을 투입하여 1시간 더 반응시켰다. 층 분리 후 점도가 상승한 유기상에 순수를 투입하여 알칼리 세정한 후 분리하였다. 계속해서 상기 유기상을 0.1 N 염산용액으로 세척한 후, 증류수로 2회 내지 3회 반복하여 세정하였다. 세정이 완료되고 상기 유기상의 농도를 일정하게 한 후, 76°C에서 일정량의 2차 증류수를 이용하여 조립하였다. 조립이 완결된 후, 1차로 110°C에서 8시간, 2차로 120°C에서 10시간 건조하여 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하였으며, 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[149]

[150] 실시예 2

[151] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%) 사용하는 대신 75g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 32 중량%)의 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[152]

[153] 실시예 3

[154] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%) 사용하는 대신 100g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의

총량 기준으로 40 중량%)의 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[155]

[156] 실시예 4

[157] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 0.8g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 0.5 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[158]

[159] 실시예 5

[160] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 153g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 50 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[161]

[162] 실시예 6

[163] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 11의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[164]

[165] 실시예 7

[166] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 11의 화합물 75g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 32 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[167]

[168] 실시예 8

[169] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 11의 화합물 100g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 40 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[170]

[171] 실시예 9

[172] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 11의 화합물 153g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 50 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[173]

[174] 실시예 10

[175] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 12의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[176]

[177] 실시예 11

[178] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 12의 화합물 75g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 32 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[179]

[180] 실시예 12

[181] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 12의 화합물 100g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 40 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[182]

[183] 실시예 13

[184] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 12의 화합물 153g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 50 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[185]

[186] 실시예 14

[187] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로

9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 13의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[188]

[189] 실시예 15

[190] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 13의 화합물 75g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 32 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[191]

[192] 실시예 16

[193] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 13의 화합물 100g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 40 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[194]

[195] 실시예 17

[196] 화학식 10의 화합물 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 화학식 13의 화합물 153g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 50 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[197]

[198] 비교예 1

[199] 제면 중합법으로 점도평균분자량이 21,200인 선형 폴리카보네이트를 제조하였다. 제조된 선형 폴리카보네이트의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[200]

[201] 비교예 2

[202] 제면 중합법으로 점도평균분자량이 71,200인 선형 폴리카보네이트를 제조하였다. 제조된 선형 폴리카보네이트의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[203]

[204] 비교예 3

[205] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량

기준으로 9 중량%) 사용하는 대신 0.4g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 0.25 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[206]

[207] 비교예 4

[208] 화학식 10의 화합물의 양을 15g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 9 중량%)을 사용하는 대신 187g (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 55 중량%)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 공중합체의 물성을 측정하여 그 결과를 아래 표 1에 기재하였다.

[209]

[210] 아래 표 1에 나타낸 물성값들은 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 수지를 130°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 측정한 것이다. 공중합체 확인 방법 및 물성 측정 방법은 다음과 같다.

[211]

[212] (1) 점도평균분자량: 우베로드 점도계 (Ubbelohde Viscometer)를 사용하여 20°C에서 메틸렌클로라이드 용액의 점도를 측정하고 이로부터 극한점도 $[\eta]$ 를 다음 식에 의해 산출하였다.

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

[214] (2) 충격강도: 충격시험기 (CEAST사의 RESIL IMPACTOR)를 사용하여 상온에서 충격강도를 측정하였다.

[215] (3) 전광선 투과율: 3mm 두께의 시편에 대해서 ASTM D1003에 의거하여 평가하였다.

[216] (4) 유리전이 온도: 시차주사 열량계 (Perkin-Elmer사의 DSC-7 & Robotic)를 사용하여 유리전이 온도를 측정하였다.

[217] (5) 멜트 인덱스(MFR): MI3 측정기 (독일 레페르트사)를 이용하여 멜트 인덱스를 측정하였다 (온도: 300°C, 하중: 1.2kg/10min)

[218] [표1]

[219]

물성	실시에																	비교예			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4
점도평균 분자량 (Mv)	21,100	22,500	23,200	21,100	24,800	21,200	22,400	23,000	26,000	21,100	22,000	23,000	24,000	21,400	22,700	23,500	25,100	21,200	71,100	21,000	30,000
충격강도 (KJ/cm ²)	83	83	84	85	81	85	84	85	82	83	85	84	81	82	83	81	80	85	90	85	70
전광선 투과율 (%)	89	88	88	88	88	88	87	88	89	88	88	88	88	89	88	88	88	89	88	88	88
유리전이 온도 (°C)	160	180	190	155	216	165	181	193	210	158	170	189	205	162	184	195	218	150	152	150	220
멜트 인덱스	110	90	68	138	50	109	89	65	48	120	100	75	56	11.0	9.0	6.8	13.8	14	3	140	01

[220] 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 실시예 1 내지 17에서 제조된 폴리카보네이트 블록 공중합체는 비교예 1 및 2의 선형 폴리카보네이트에 비해 현저히 우수한 내열성을 나타내면서도 충격강도 및 투명성은 유사한 수준을

유지하였다.

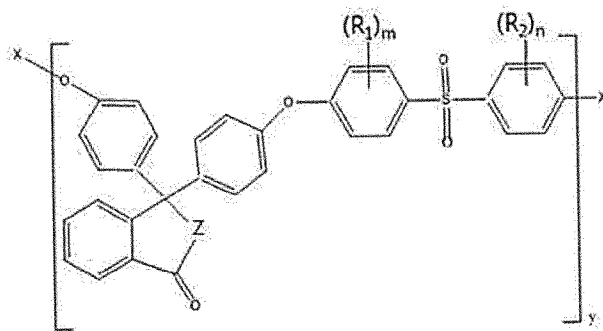
[221] 또한 비교예 3 (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 0.25 중량%의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물 함유)의 경우, 내열성이 저하되었다.

[222] 비교예 4 (공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총량 기준으로 55 중량%의 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물 함유)의 경우, 50 중량% 초과인 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 함유하고 있어, 내열성은 향상되었지만, 충격 강도가 상당히 저하되었고, 특히 멜트 인덱스가 현저히 낮아져 성형 재료로서 사용하기 어려워졌음을 알 수 있다.

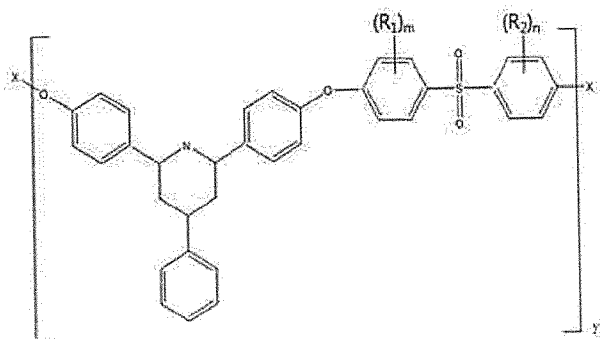
[223] 즉 폴리카보네이트 블록 공중합체의 내열성을 향상시키면서, 충격강도, 투명성 및 멜트 인덱스(유동성)를 적정 수준으로 유지하기 위해서는, 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 함량이 0.5 중량 내지 50 중량%로 유지됨이 바람직하다.

청구범위

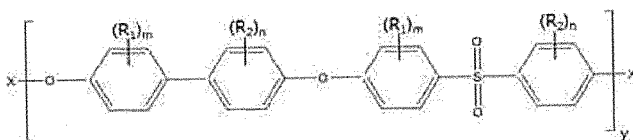
- [청구항 1] 반복 단위로서 (A) 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물; 및 (B) 폴리카보네이트 블록;을 포함하는, 폴리카보네이트 블록 공중합체:
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고,

X 는 할로젠 원자 또는 히드록시기이며,

m 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

y 는 2 내지 150의 정수이며,

상기 화학식 1에서,

Z 는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소 원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기; 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의

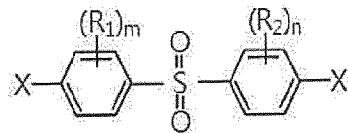
사이클로알킬기; 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타낸다.

[청구항 2]

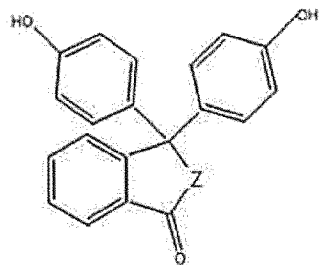
제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 각각이 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물 각각을 하기 화학식 4로 표시되는 디할로게노디아릴술폰 화합물과 중축합 반응시켜 제조된 중합체인, 폴리카보네이트 블록 공중합체:

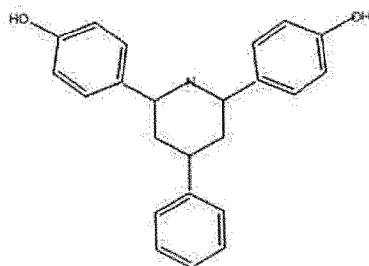
[화학식 4]



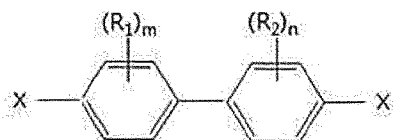
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 4 및 7에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 기이고,

X는 할로젠 원자 또는 히드록시기이며,

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,
상기 화학식 5에서,

Z는 산소 원자 또는 NR_3 를 나타내며, 여기서 R_3 는 수소 원자; 탄소수 1 내지 4의 알킬기; 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기; 또는 할로젠 원자 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기를 나타낸다.

- [청구항 3] 제1항에 있어서,
점도평균분자량이 15,000 내지 200,000인 폴리카보네이트 블록 공중합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
블록 공중합체에 포함되는 (A) 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물의 양이, 블록 공중합체를 구성하는 단량체 화합물의 총 중량을 100 중량%로 기준하였을 때, 0.5 내지 50 중량%인, 폴리카보네이트 블록 공중합체.
- [청구항 5] (1) 제2항에 따른 화학식 5 내지 7의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물과 화학식 4의 디할로게노디아릴술폰 화합물을 중축합 반응시켜 화학식 1 내지 3의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물을 중합하는 단계; 및
(2) 상기 (1) 단계에서 수득된 페닐-아릴렌 에테르 술폰 블록 올리고머 화합물과 폴리카보네이트 올리고머를 공중합하는 단계;를 포함하는, 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 올리고머가, 2가 페놀류 화합물 및 포스젠을 함께 혼합하는 포스젠법으로 제조된 것인, 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 2가 페놀류 화합물이 비스페놀 A인 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 올리고머의 점도평균분자량이 1,000 내지 30,000인 폴리카보네이트 블록 공중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 폴리카보네이트 블록 공중합체를 포함하는 성형품.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
광학 재료, 자동차 부품 또는 전기전자 재료인 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/18(2006.01)i, C08G 64/04(2006.01)i, C08G 75/0209(2016.01)i, C08G 75/23(2006.01)i, C08G 64/10(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 64/18; C08G 63/64; C08G 64/00; C08G 81/00; C08L 69/00; C08L 71/12; C08L 77/00; C08L 83/10; C08K 5/521; C08G 64/04; C08G 75/0209; C08G 75/23; C08G 64/10

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, block copolymer, polysulfone, phenyl-aniline ether sulfone, bisphenol A

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3095412 B2 (AMOCO CORPORATION) 03 October 2000 See page 6, left column, lines 12, 13; page 7, right column, lines 13-20; page 12, right column, lines 5-8; page 13, left column, lines 1-8; page 20, right column, lines 18-21; and claims 1, 2.	1-10
A	KR 10-1993-0003719 B1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 08 May 1993 See the entire document.	1-10
A	JP 2015-221850 A (TEIJIN LTD.) 10 December 2015 See the entire document.	1-10
A	JP 2015-124225 A (TORAY IND., INC.) 06 July 2015 See the entire document.	1-10
A	JP 2014-009350 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 20 January 2014 See the entire document.	1-10



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

17 OCTOBER 2017 (17.10.2017)

Date of mailing of the international search report

18 OCTOBER 2017 (18.10.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 3095412 B2	03/10/2000	CA 2030560 A1	04/10/1990
		CA 2030560 C	19/11/1996
		EP 0418377 A1	27/03/1991
		JP 03-505752 A	12/12/1991
		US 5077351 A	31/12/1991
		US 5159028 A	27/10/1992
		WO 90-12053 A1	18/10/1990
KR 10-1993-0003719 B1	08/05/1993	EP 0353478 A1	07/02/1990
		EP 0353478 B1	16/06/1993
		JP 02-086621 A	27/03/1990
		US 5077350 A	31/12/1991
JP 2015-221850 A	10/12/2015	NONE	
JP 2015-124225 A	06/07/2015	NONE	
JP 2014-009350 A	20/01/2014	JP 6043523 B2	14/12/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 64/18(2006.01)i, C08G 64/04(2006.01)i, C08G 75/0209(2016.01)i, C08G 75/23(2006.01)i, C08G 64/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 64/18; C08G 63/64; C08G 64/00; C08G 81/00; C08L 69/00; C08L 71/12; C08L 77/00; C08L 83/10; C08K 5/521; C08G 64/04; C08G 75/0209; C08G 75/23; C08G 64/10

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, 블록공중합체, 폴리술폰, 페닐-아릴렌 에테르 술폰, 비스페놀 A

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 3095412 B2 (AMOCO CORPORATION) 2000.10.03 페이지 6, 왼쪽 칼럼, 라인 12, 13; 페이지 7, 오른쪽 칼럼, 라인 13-20; 페이지 12, 오른쪽 칼럼, 라인 5-8; 페이지 13, 왼쪽 칼럼, 라인 1-8; 페이지 20, 오른쪽 칼럼, 라인 18-21; 및 청구항 1, 2 참조.	1-10
A	KR 10-1993-0003719 B1 (더 다우 케미칼 캄파니) 1993.05.08 전문 참조.	1-10
A	JP 2015-221850 A (TEIJIN LTD.) 2015.12.10 전문 참조.	1-10
A	JP 2015-124225 A (TORAY IND., INC.) 2015.07.06 전문 참조.	1-10
A	JP 2014-009350 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2014.01.20 전문 참조.	1-10

☐ 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

2017년 10월 17일 (17.10.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 10월 18일 (18.10.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



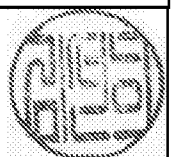
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 3095412 B2	2000/10/03	CA 2030560 A1 CA 2030560 C EP 0418377 A1 JP 03-505752 A US 5077351 A US 5159028 A WO 90-12053 A1	1990/10/04 1996/11/19 1991/03/27 1991/12/12 1991/12/31 1992/10/27 1990/10/18
KR 10-1993-0003719 B1	1993/05/08	EP 0353478 A1 EP 0353478 B1 JP 02-086621 A US 5077350 A	1990/02/07 1993/06/16 1990/03/27 1991/12/31
JP 2015-221850 A	2015/12/10	없음	
JP 2015-124225 A	2015/07/06	없음	
JP 2014-009350 A	2014/01/20	JP 6043523 B2	2016/12/14