

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 7월 4일 (04.07.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/100288 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 77/448 (2006.01) C08G 64/08 (2006.01)
C08L 83/10 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울 서초구 사임당로 174, 세인트하이 안빌딩 12-13층, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005090
- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (22) 국제출원일: 2012년 6월 27일 (27.06.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0147850 2011년 12월 30일 (30.12.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 발명자; **결**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **최우석 (CHEI, Woo Suk)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **김정곤 (KIM, Jeung Gon)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **박정우 (PARK, Jung Woo)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, Gyeonggi-do (KR). **장복남 (JANG, Bok Nam)** [KR/KR]; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직, Gyeonggi-do (KR).
- 공개:**
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2013/100288 A1

(54) Title: BRANCHED POLYCARBONATE-POLYSILOXANE COPOLYMER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법

(57) Abstract: A branched polycarbonate-polysiloxane copolymer of the present invention is obtained from an aromatic dihydroxy compound, a carbonate precursor, a siloxane compound, and a branching agent, wherein the siloxane compound is a compound represented by chemical formula 2 of claim 1, a compound represented by chemical formula 3 of claim 1, or a combination thereof. The branched polycarbonate-polysiloxane copolymer has a Mark-Houwink constant which can be equal to about 0.50 or more and less than about 0.65, and has excellent processability due to low temperature impact resistance, chemical resistance and high temperature flowability.

(57) 요약서: 본 발명의 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 방향족 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체, 실록산 화합물, 및 분지제로부터 얻어지고, 상기 실록산 화합물은 청구항 1의 화학식 2로 표시되는 화합물, 청구항 1의 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다. 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 마크-휴윅 상수가 약 0.50 이상 약 0.65 미만일 수 있고, 저온 내충격성, 내화학성, 고온 유동성에 따른 가공성이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 저온 내충격성, 내화학성, 및 고온 유동성에 따른 가공성이 우수한 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리카보네이트는 우수한 충격강도, 수지 안정성 및 광학적 특성을 갖는 중합체로서, 투명성이 요구되는 전기 전자 제품 외장재, 자동차용 소재, 건축 소재, 광학 렌즈, 안전 제품 소재로 사용되고 있다.
- [4] 최근 이러한 폴리카보네이트의 용도는 더욱 확대되고 있으며, 다양한 적용을 위하여 폴리카보네이트의 특성 향상을 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히, 2종 이상의 서로 다른 구조의 디올을 공중합시키거나, 구조가 다른 폴리머를 폴리카보네이트 주쇄에 포함시킴으로써, 다양한 특성을 조절하는 연구에 대한 예가 많이 보고되고 있다. 예를 들어, 국내공개특허 제2009-0035031호에서는 특정 구조를 폴리카보네이트로 공중합시킴으로써 내화학성 및 난연성 특성을 향상시키고자 한 것을 개시하고 있다.
- [5] 특히, 폴리카보네이트 수지의 제한된 내화학성을 증가시키고자 하는 많은 연구들이 진행되어 왔다. 이는 전기전자 제품의 외장재로 폴리카보네이트 수지를 사용할 경우, 도장 중 도료의 희석 용매가 폴리카보네이트 수지 내로 침투하여 기계적 물성을 저하시킬 수 있기 때문이다. 이를 해결하기 위하여, 폴리카보네이트와 다른 열가소성 수지를 블렌드하여 폴리카보네이트의 물성을 개선하려는 기술적 시도가 있어 왔다. 그러나, 이러한 기술적 시도에는 내화학성이 개선되는 반면, 내충격성 또는 투명성이 확보되지 못하는 문제점이 있다.
- [6] 예를 들어, 미국특허 제4,188,314호에는 폴리카보네이트와 코폴리에스테르를 포함하여, 향상된 내화학성을 가지는 성형물을 개시하고 있다. 그러나, 상기 성형물은 충분한 충격강도를 얻을 수 없었다.
- [7] 미국특허 제4,634,737호에는 25 내지 90 몰%의 에스테르 결합을 가지는 공중합 폴리카보네이트와 코폴리에스테르 및 올레핀 아크릴레이트 공중합체로 이루어진 수지 조성물을 개시하고 있으나, 이러한 조성물은 내화학성이 개선되는 반면, 투명도가 매우 낮아진다.
- [8] 다른 기술적 시도로는 폴리카보네이트 주쇄에 다른 폴리머를 도입함으로써

내화확성을 증가시키고자 하는 시도가 있다. 특히, 폴리실록산 구조를 포함하는 폴리카보네이트에 대한 연구가 진행되어 왔으나, 대부분 내화확성 및 내충격성이 증가되는 반면 투명성이 저하된다.

- [9] 상기 주쇄에 다른 폴리머가 도입된 폴리카보네이트는 모두 선형구조를 가지는데, 이와 같은 선형 폴리카보네이트 수지는 상온에서 높은 내충격성을 갖지만, 도장 후 또는 -30°C 이하에서는 충격강도가 급격히 감소하는 특성이 있다. 또한, 선형 폴리카보네이트 수지는 압출 성형 시 높은 전단응력이 가해져도 점도의 변화가 없다. 즉, 블로우 성형하는 경우, 낮은 점도 계수로 인하여 균일한 두께의 제품을 성형하기 어렵다는 단점이 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 목적은 저온 내충격성 및 내화확성이 우수한 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 다른 목적은 높은 전단응력 및 온도 조건에서 유동성이 개선된 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

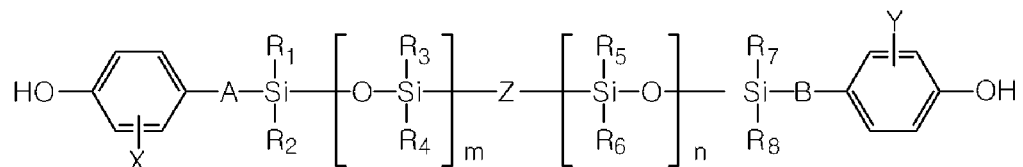
[14]

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 하나의 관점은 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 관한 것이다.
- [16] 하나의 구체예에서 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 방향족 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체, 실록산 화합물 및 분지체로부터 얻어지고, 상기 실록산 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다:

[17] [화학식 2]

[18]

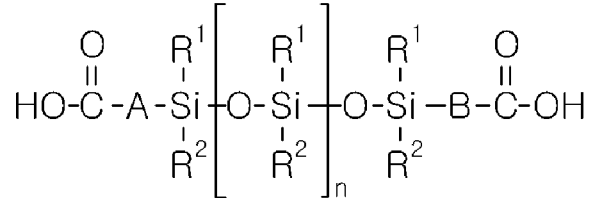


- [19] 상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_8 은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{18} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6

-C₁₈ 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₂₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임;

[20] [화학식 3]

[21]

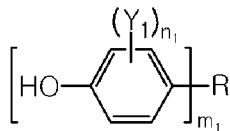


[22] 상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C₆-C₁₈ 아릴렌기, n은 4 내지 100의 정수임.

[23] 상기 분지체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다:

[24] [화학식 1]

[25]



[26] 상기 화학식 1에서, Y₁은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, m₁은 3 내지 4의 정수이고, n₁은 0 내지 4의 정수이며, R은 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기임.

[27] 구체예에서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 분지체로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 5 중량%로 포함할 수 있다.

[28] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 실록산 화합물로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함할 수 있다.

[29] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 Si의 함량이 전체 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 대하여, 약 0.3 내지 약 10 중량%일 수 있다.

[30] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 분지도가 약 0.3 이상 약 1.0 미만일 수 있다.

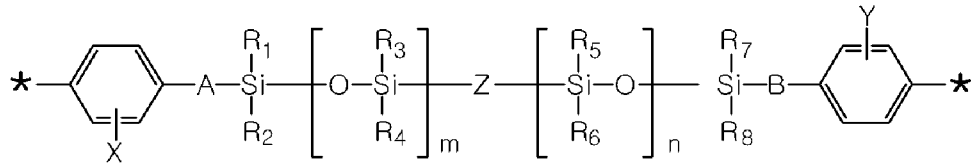
[31] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 마크-휴잉크 상수가 약 0.50 이상 약 0.65 미만일 수 있다.

[32] 본 발명의 다른 관점에 의한 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 하기 화학식 2-1로 표시되는 단위, 하기 화학식 3-1로 표시되는 단위, 또는 이들의

조합을 포함하며, 마크-휴잉크 상수가 약 0.50 이상 약 0.65 미만일 수 있다:

[33] [화학식 2-1]

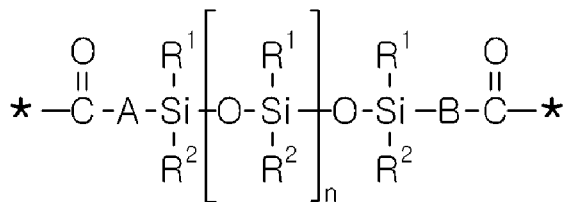
[34]



[35] 상기 화학식 2-1에서, R_1 내지 R_8 은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{18} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C_1 - C_{18} 알콕시기, C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{18} 아릴기이고, n 및 m은 4 내지 100의 정수이며, *는 폴리카보네이트 단위 연결기임;

[36] [화학식 3-1]

[37]



[38] 상기 화학식 3-1에서, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, n은 4 내지 100의 정수이며, *는 폴리카보네이트 단위 연결기이다.

[39] 본 발명의 또 다른 관점은 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 방향족 디히드록시 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 분지제를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물에 실록산 화합물과 카보네이트 전구체 용액을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하며, 상기 실록산 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 한다.

[40]

발명의 효과

[41] 본 발명은 저온 충격강도, 고온 유동성, 기계적 강도 및 내화학적 성 등이 우수한 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 및 그 제조방법을 제공한다.

[42]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[43] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[44] 본 발명에 따른 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 방향족 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체, 실록산 화합물 및 분지제를 반응시켜 제조될 수 있다.

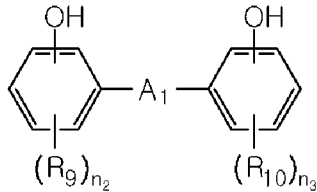
[45] 한 구체예에서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 방향족 디히드록시 화합물과 하기 화학식 1로 표시되는 분지제를 혼합하는 단계, 및 상기 혼합물에 실록산 화합물과 카보네이트 전구체 용액을 투입하여 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[46]

[47] 본 발명에 사용되는 방향족 디히드록시 화합물은 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[48] [화학식 7]

[49]



[50] 상기 화학식 7에서, A₁은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀(탄소수 1 내지 30)의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 직쇄상 또는 분지상의 할로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₆의 사이클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₁₀의 사이클로알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실렌기, 할로젠산 에스테르기, 탄산 에스테르기, CO, S, 및 SO₂로 이루어진 군에서 선택되는 연결기이고, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀의 아릴기이고, n₂ 및 n₃은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[51]

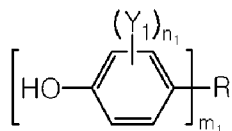
[52] 본 발명에서, "치환된"이란 용어는 수소 원자가 할로젠기, C₁-C₃₀의 알킬기, C₁-C₃₀의 할로알킬기, C₆-C₃₀의 아릴기, C₁-C₂₀의 알콕시기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환되었음을 의미한다.

[53]

[54] 본 발명에 사용되는 분지제는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[55] [화학식 1]

[56]



[57] 상기 화학식 1에서, Y₁은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, m₁은 3 내지 4의 정수이고, n₁은 0 내지 4의 정수이며, R은 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기이다.

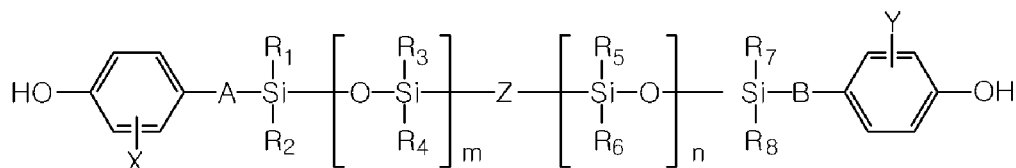
[58] 구체예에서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 분지체로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3 중량% 포함할 수 있다. 상기 범위에서 겔(Gel)화 및 네트워크 구조로 인한 불균일 중합 상태를 방지할 수 있고, 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 분지화를 최적화하고 높은 충격도를 유지할 수 있다.

[59]

[60] 본 발명에서 사용되는 실록산 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[61] [화학식 2]

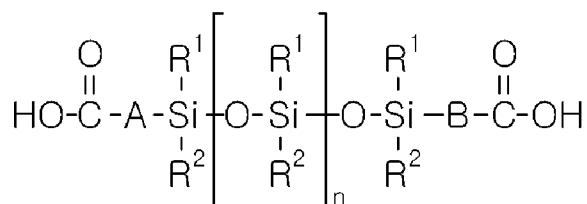
[62]



[63] 상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₈은, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₈ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수이다.

[64] [화학식 3]

[65]



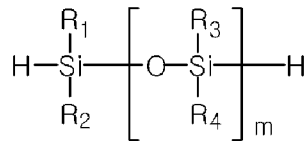
[66] 상기 화학식 3에서, R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는

비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, n은 4 내지 100의 정수이다.

[67] 상기 화학식 2로 표시되는 실록산 화합물은 예를 들면, 하기 화학식 4로 표시되는 하이드라이드로 중결된 실록산을 하기 화학식 5로 표시되는 페놀 유도체와 반응시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산을 합성하고, 상기 모노하이드록시실록산과 다이엔을 반응시켜 제조할 수 있다.

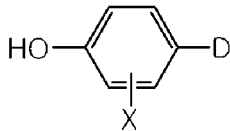
[68] [화학식 4]

[69]



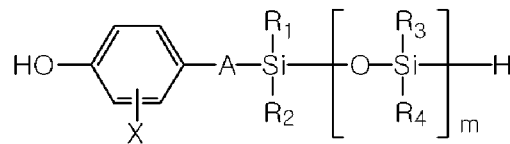
[70] [화학식 5]

[71]



[72] [화학식 6]

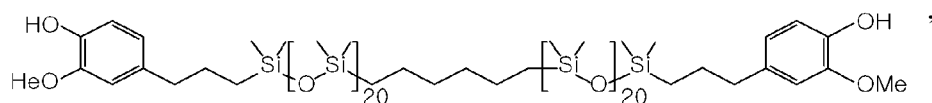
[73]



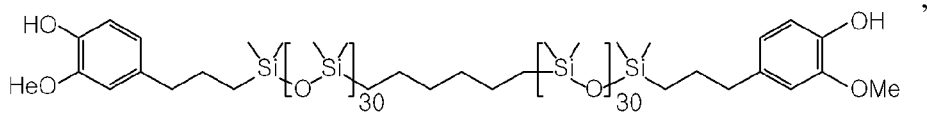
[74] 상기 화학식 4 내지 6에서, R₁ 내지 R₄, A, X, 및 m은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고, D는 말단에 이중 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 또는 말단에 이중 결합을 가지는 -O- 또는 -S-를 갖는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 C₆-C₁₈ 아릴렌기이다. 여기서, 상기 페놀 유도체의 D는 하이드라이드로 중결된 실록산과 반응하여 모노하이드록시실록산의 A를 형성할 수 있는 것이다. 또한, 상기 화학식 4 내지 6로 표시되는 화합물로는, 각각 R₁ 내지 R₄, A, D, X, 및 m이 동일하거나 다른 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있으며, R₁ 내지 R₄, A, X, m 등이 서로 동일하거나 다른 상기 화학식 6로 표시되는 화합물은 다이엔과 반응하여, 상기 화학식 2로 표시되는 실록산 화합물의 R₁ 내지 R₈, A, B, X, Y, m, n 등을 나타낼 수 있다.

[75] 상기 화학식 2로 표시되는 실록산 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화합물들을 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

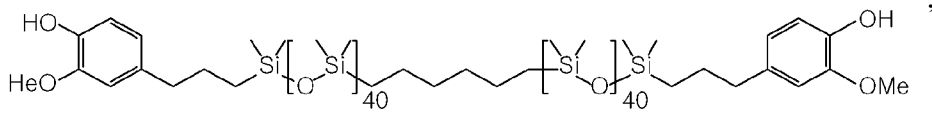
[76]



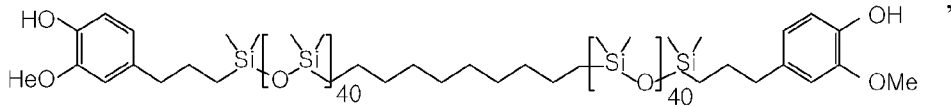
[77]



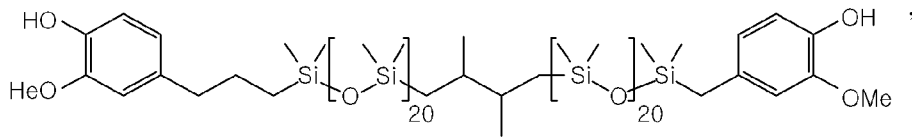
[78]



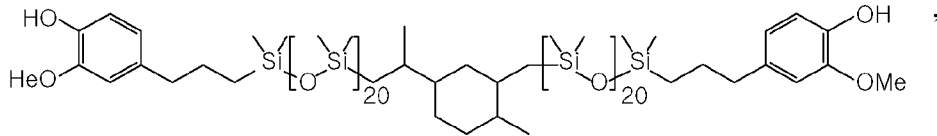
[79]



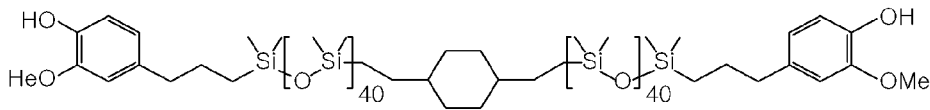
[80]



[81]



[82]



[83]

[84] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 실록산 화합물로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 15 중량% 포함할 수 있다. 상기 범위에서 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체가 특히 투명성을 유지할 수 있다.

[85]

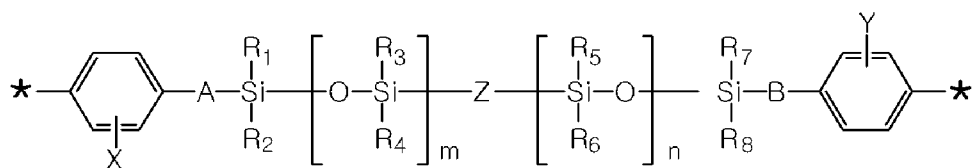
[86] 본 발명에 사용되는 카보네이트 전구체로는 포스젠, 트리포스젠, 디아릴 카보네이트, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명에 따른 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 하기 화학식 2-1로 표시되는 단위, 하기 화학식 3-1로 표시되는 단위, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[89] [화학식 2-1]

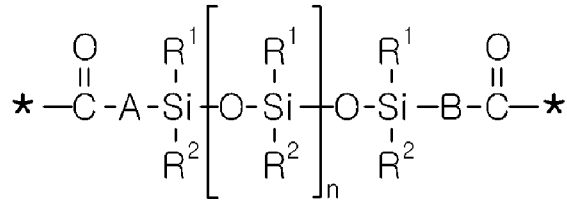
[90]



[91] 상기 화학식 2-1에서, R_1 내지 R_8 , A, B, Z, X, Y, n 및 m은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고, *는 폴리카보네이트 단위 연결기이다.

[92] [화학식 3-1]

[93]



[94] 상기 화학식 3-1에서, R_1 , R_2 , A, B 및 n은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같고, *는 폴리카보네이트 단위 연결기이다.

[95]

[96] 본 발명의 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 Si의 함량이 전체 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 대하여, 약 0.3 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.8 내지 약 8 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 투명성 및 높은 충격도를 유지할 수 있다.

[97] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 분지도가 약 0.3 이상 약 1.0 미만, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 0.8일 수 있다.

[98] 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 마크-휴익크 상수가 0.50 이상 0.65 미만, 바람직하게는 약 0.55 내지 약 0.60일 수 있다.

[99]

발명의 실시를 위한 형태

[100] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[101]

[102] 실시예

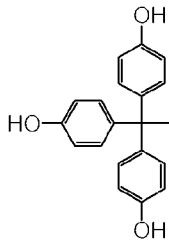
[103] 실시예 1

[104] 20L 유리반응기에 증류수 7L와 비스페놀 A 1.5kg, 하기 화학식 1-1로 표시되는 분지제 10.06g을 첨가하여 상온에서 교반하였다. 이 용액에 50% NaOH 용액 2.1kg을 분당 60mL의 속도로 첨가하였다. 반응용액의 온도를 25°C 이하로 내린 다음, t-부틸페놀(TBP) 42g과 디클로로메탄 3.5L를 첨가하고 교반하였다. 화학식 2-2로 표시되는 실록산 화합물 150g을 첨가 후, 트리포스젠 980g을 디클로로메탄 3L에 녹인 용액을 분당 42mL의 속도로 첨가하였다. 3시간 교반 후, 트리에틸아민(TEA) 9g을 첨가하고 2시간 교반한 다음, 유기층을 분리하여 0.1N 염산 용액으로 세정하고, 증류수 15L로 3회 세척 후 디클로로메탄을 제거하여

분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다.

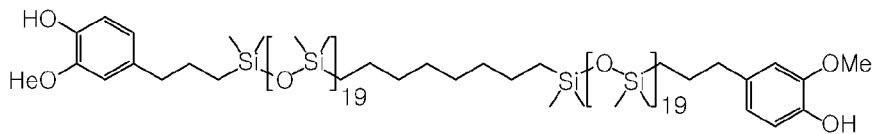
[105] [화학식 1-1]

[106]



[107] [화학식 2-2]

[108]



[109]

[110] **실시예 2**

[111] 상기 화학식 1-1로 표시되는 분지체의 함량을 10.06g에서 20.13g으로 증량한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다.

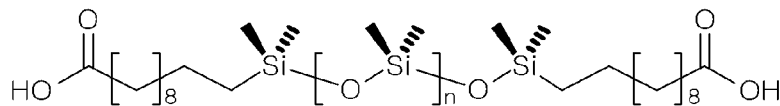
[112]

[113] **실시예 3**

[114] 상기 화학식 2-2로 표시되는 실록산 화합물 대신 하기 화학식 2-3으로 표시되는 실록산 화합물을 적용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다.

[115] [화학식 2-3]

[116]



[117] (상기 화학식 2-3에서, n은 40임)

[118]

[119] **비교예 1**

[120] 상기 실록산 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 분지상 폴리카보네이트를 얻었다.

[121]

[122] **비교예 2**

[123] 상기 분지체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다.

[124]

[125] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 폴리카보네이트계 수지에 대해

하기의 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다:

[126] 물성측정방법

[127] (1) 중량평균분자량 및 수평균분자량: GPC(ViscoTek사 제조)를 이용하여 PS standard를 기준으로 측정하였다(단위: g/mol).

[128] (2) Si 함량(중량%): Bruker사의 300MHz Topspin NMR을 이용하여 측정하였다.

[129] (3) M-H(마크-휴잉크)상수: GPC(ViscoTek사 제조)방법으로 측정하였다.

중량평균분자량과 Intrinsic Viscosity의 기울기로부터 구하였다. 선형 구조의 경우는 M-H상수가 0.7에 가까운 값으로 측정되며, 분지화도가 높을 수록 M-H상수는 작은 값을 나타낸다. 일반적으로 분지 구조를 가진 폴리카보네이트(polycarbonate)의 M-H상수는 0.65 미만으로 나타난다.

[130] (4) 내충격성(kgfc/cm): ASTM D256 평가 방법에 의하여, 1/8" 아이조드 시편에 노치(Notch)를 만들어 -30°C에서 평가하였다.

[131] (5) MIR(Melt Index ratio): ASTM D 1238을 기준으로 250°C에서 1.2kg과 10kg에서 측정한 Melt Index의 비로서 나타내었다.

[132]

[133] 표 1

[Table 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
수평균분자량(Mn)	8,400	9,700	8,900	9,900	8,700
중량평균분자량(Mw)	27,200	39,000	26,800	29,100	20,200
PDI	3.24	4.02	3.01	2.94	2.32
Si (중량%)	2.67	2.65	2.61	-	2.75
분지제 함량(중량%)	0.5	1.0	0.5	0.5	-
M-H 상수	0.584	0.515	0.590	0.616	0.668
1/8" IZOD 충격강도(-30°C)	60	62	65	14	63
MIR	15	18	14	13	10

[134]

[135] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 분지제의 양이 증가할수록 M-H상수가 감소하여 더욱 분지화가 된 것을 알 수 있다. 비교예 1은 실록산 없이 분지제만 첨가하여 실시예 1과 비교하였으며, 비슷한 수준의 M-H 상수를 나타냄을 알 수 있다. 비교예 2는 분지제를 첨가하지 않은 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체이며, 이로부터 분지제를 첨가하지 않을 경우, M-H 상수가 높아지는 것을 확인할 수 있다. 내충격성은 실록산이 없는 분지상 폴리카보네이트인 비교예 1과 비교하여

개선이 되었음을 알 수 있다. 고온 유동성에 대해서는, 분지가 되지 않은 폴리카보네이트-폴리실록산인 비교예 2와 비교하여, 실시예 1 내지 3이 전반적으로 높은 MIR을 보여주었으며, 특히, 분지 정도가 높은 실시예 2가 가장 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이로부터 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 분지 정도가 증가할 경우, 고온 유동성도 증가함을 알 수 있다.

[136]

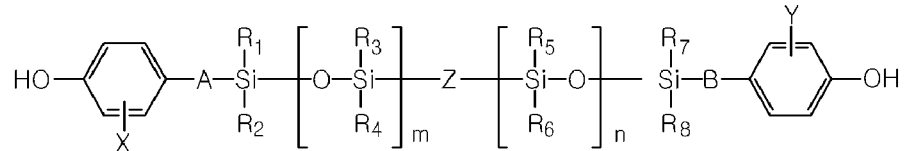
[137] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

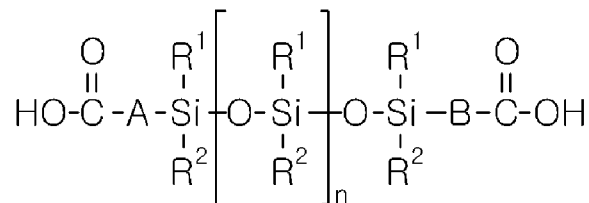
방향족 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체, 실록산 화합물 및 분지체로부터 얻어지고, 상기 실록산 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_8 은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{18} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C_1 - C_{18} 알콕시기, C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{18} 아릴기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임;

[화학식 3]

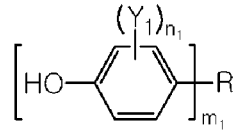


상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, n은 4 내지 100의 정수임.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 분지체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Y₁은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, m₁은 3 내지 4의 정수이고, n₁은 0 내지 4의 정수이며, R은 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기임.

[청구항 3]

제2항에 있어서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 분지체로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함하는 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 실록산 화합물로부터 유도된 단위를 약 0.1 내지 약 20 중량%로 포함하는 것인 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 Si의 함량이 전체 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 대하여, 약 0.3 내지 약 10 중량%인 것인 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 분지도가 약 0.3 이상 약 1.0 미만인 것인 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

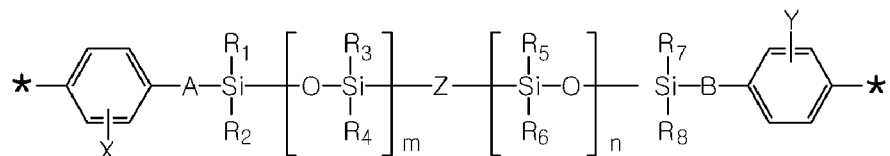
[청구항 7]

제1항에 있어서, 상기 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 마크-휴잉크 상수가 약 0.50 이상 약 0.65 미만인 것인 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

[청구항 8]

하기 화학식 2-1로 표시되는 단위, 하기 화학식 3-1로 표시되는 단위, 또는 이들의 조합을 포함하며, 마크-휴잉크 상수가 약 0.50 이상 약 0.65 미만인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체:

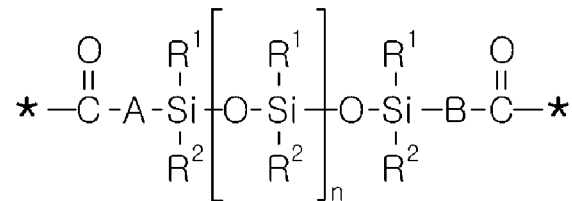
[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서, R₁ 내지 R₈은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기, 치환

또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₈ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수이며, *는 폴리카보네이트 단위 연결기임;

[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서, R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C₁-C₁₀ 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C₆-C₁₈ 아릴렌기이고, n은 4 내지 100의 정수이며, *는 폴리카보네이트 단위 연결기이다.

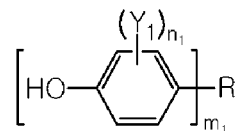
[청구항 9]

방향족 디히드록시 화합물과 하기 화학식 1로 표시되는 분지제를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물에 실록산 화합물과 카보네이트 전구체 용액을 투입하여 반응시키는 단계;를 포함하며,

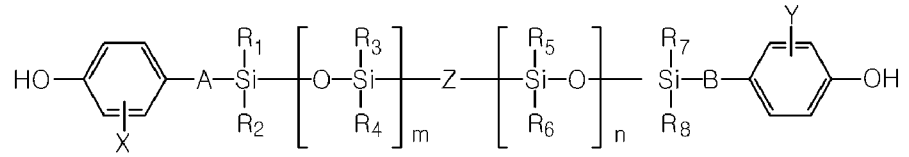
상기 실록산 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 분지상 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



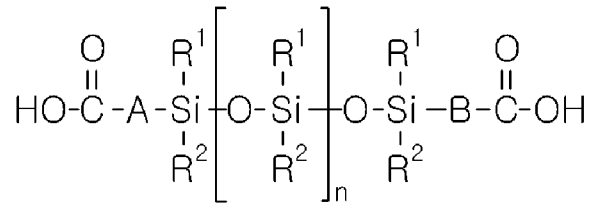
상기 화학식 1에서, Y₁은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₈ 알콕시기, C₁-C₁₀ 알킬기 또는 C₆-C₁₈ 아릴기이고, m₁은 3 내지 4의 정수이고, n₁은 0 내지 4의 정수이며, R은 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₁₈ 아릴기임;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_8 은, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{18} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 시클로알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, X 및 Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, C_1 - C_{18} 알콕시기, C_1 - C_{10} 알킬기 또는 C_6 - C_{18} 아릴기이고, n 및 m은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴기, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{10} 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{18} 아릴렌기, 산소 또는 황을 포함하는 C_1 - C_{10} 알킬렌기 또는 산소 또는 황을 포함하는 C_6 - C_{18} 아릴렌기이고, n은 4 내지 100의 정수임.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/005090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/448(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i, C08G 64/08(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 77/448; C08G 64/38; C07F 7/08; C08L 69/00; C08G 64/24; C08G 77/00; C08L 83/00

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: aromatic dihydroxy, carbonate precursor, siloxane, branching agent, copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03-008501 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 30 January 2003 See claims 1-14	1-9
A	US 2009-0326183 A1 (SCHULTZ, LAURA G. et al.) 31 December 2009 See paragraphs [0053], [0063], claims 1, 4, 21	1-9
A	KR 10-2011-0044685 A (SAMYANG CORPORATION) 29 April 2011 See claims 1, 2, example 1	1-9
A	WO 2007-121038 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY et al.) 25 October 2007 See claims 1-20	1-9

 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

21 JANUARY 2013 (21.01.2013)

Date of mailing of the international search report

22 JANUARY 2013 (22.01.2013)

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/KR2012/005090

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 03-008501 A1	30.01.2003	AT 407181 T	15.09.2008
		CN 100567398 C	09.12.2009
		CN 1555402 A	15.12.2004
		CN 1555402 C0	15.12.2004
		DE 60228725 D1	16.10.2008
		EP 1412430 A1	28.04.2004
		EP 1412430 B1	03.09.2008
		EP 1412430 B8	12.11.2008
		JP 2004-536193 A	02.12.2004
		JP 2004-536193 T	02.12.2004
		KR 10-0896557 B1	07.05.2009
		TW 229107 A	11.03.2005
		TW 229107 B	11.03.2005
		US 2003-0027905 A1	06.02.2003
		US 6660787 B2	09.12.2003
US 2009-0326183 A1	31.12.2009	NONE	
KR 10-2011-0044685 A	29.04.2011	NONE	
WO 2007-121038 A1	25.10.2007	CN 101466776 A	24.06.2009
		CN 101466776 B	31.08.2011
		CN 102161819 A	24.08.2011
		EP 2004730 A1	24.12.2008
		KR 10-2008-0108608 A	15.12.2008
		US 2007-0238846 A1	11.10.2007
		US 7498388 B2	03.03.2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 77/448(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i, C08G 64/08(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 77/448; C08G 64/38; C07F 7/08; C08L 69/00; C08G 64/24; C08G 77/00; C08L 83/00

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: 방향족 디히드록시, 카보네이트 전구체, 실록산, 분지제, 공중합체

C. 관련 문헌

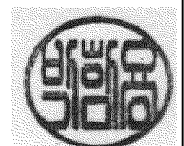
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 03-008501 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2003.01.30 청구항 1-14 참조	1-9
A	US 2009-0326183 A1 (SCHULTZ, LAURA G. 외 2명) 2009.12.31 단락 [0053], [0063], 청구항 1, 4, 21 참조	1-9
A	KR 10-2011-0044685 A (주식회사 삼양사) 2011.04.29 청구항 1, 2, 실시예 1 참조	1-9
A	WO 2007-121038 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY 외 6명) 2007.10.25 청구항 1-20 참조	1-9

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 2013년 01월 21일 (21.01.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 01월 22일 (22.01.2013)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 박함용 전화번호 82-42-481-8409
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 03-008501 A1	2003.01.30	AT 407181 T	2008.09.15
		CN 100567398 C	2009.12.09
		CN 1555402 A	2004.12.15
		CN 1555402 C0	2004.12.15
		DE 60228725 D1	2008.10.16
		EP 1412430 A1	2004.04.28
		EP 1412430 B1	2008.09.03
		EP 1412430 B8	2008.11.12
		JP 2004-536193 A	2004.12.02
		JP 2004-536193 T	2004.12.02
		KR 10-0896557 B1	2009.05.07
		TW 229107 A	2005.03.11
		TW 229107 B	2005.03.11
		US 2003-0027905 A1	2003.02.06
		US 6660787 B2	2003.12.09
US 2009-0326183 A1	2009.12.31	없음	
KR 10-2011-0044685 A	2011.04.29	없음	
WO 2007-121038 A1	2007.10.25	CN 101466776 A	2009.06.24
		CN 101466776 B	2011.08.31
		CN 102161819 A	2011.08.24
		EP 2004730 A1	2008.12.24
		KR 10-2008-0108608 A	2008.12.15
		US 2007-0238846 A1	2007.10.11
		US 7498388 B2	2009.03.03