

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 6월 9일 (09.06.2016)



(10) 국제공개번호  
**WO 2016/089168 A1**

- (51) 국제특허분류: *C08G 64/38* (2006.01) *C08G 77/448* (2006.01)  
*C08G 64/18* (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013243
  - (22) 국제출원일: 2015년 12월 4일 (04.12.2015)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2014-0173005 2014년 12월 4일 (04.12.2014) KR
  - (71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)**  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: **박정준 (PARK, Jung Jun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **황영영 (HWANG, Young Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **홍무호 (HONG, Moo Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **반형민 (BAHN, Hyong Min)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
  - 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))



WO 2016/089168 A1

(54) Title: POLYCARBONATE COMPOSITION AND ARTICLE COMPRISING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a polycarbonate composition and an article comprising the same. The polycarbonate composition according to the present invention comprises: copolycarbonate including a specific siloxane structure; and branched polycarbonate including a branched repeat unit, thereby being capable of improving flame retardancy and chemical resistance while having high impact strength and flowability.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품에 관한 것으로, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은 특정 실록산 구조를 포함하는 코폴리카보네이트 및 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도 및 유동성을 가지면서도 난연성 및 내화학성을 향상시킬 수 있다는 특징이 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

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

【기술분야】

10           본 발명은 폴리카보네이트 조성물 및 이를 포함하는 물품에 관한 것으로, 특정 실록산 구조를 포함하는 코폴리카보네이트 및 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도 및 유동성을 가지면서도 난연성 및 내화확성을 향상시키는 기술에 관한 것이다.

【배경기술】

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

20           이러한 폴리카보네이트 수지는 최근 보다 다양한 분야에 적용하기 위해 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올 화합물을 공중합하여 구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여 원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.

25           특히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높고, 난연성 및 내화확성이 떨어진다는 단점이 있다.

30           이에 본 발명자들은, 특정 실록산 구조를 포함하는 코폴리카보네이트 및 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도 및 유동성을 유지하면서 난연성 및 내화확성을 향상시킬 수

있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

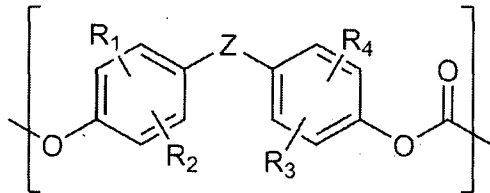
본 발명은 높은 충격강도 및 유동성은 유지하면서 난연성 및 내화학성이 향상된 폴리카보네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

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

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와, 복수의 화학식 1의 반복 단위들을 서로 연결하는 3가 또는 4가의 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트, 및 (b) 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다:

15 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

20 Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

폴리카보네이트는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올 화합물과 포스젠과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되는 것으로, 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등을 가지며, 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한 분야에 적용된다. 이러한 폴리카보네이트의 물성을 보다 개선하기 위하여, 폴리카보네이트의 주쇄에

폴리실록산 구조를 도입시킬 수 있으며, 이에 따라 여러 물성을 개선할 수 있다. 그러나, 상기에도 불구하고 다양한 응용 분야에 적합하도록, 폴리실록산 구조가 도입된 폴리카보네이트는 난연성과 내화학성이 우수하여야 한다. 이를 위하여 각종 첨가제와 함께 사용될 수 있으나, 이러한 첨가제는 폴리카보네이트 본연의 물성을 떨어뜨리는 한 요인이 된다.

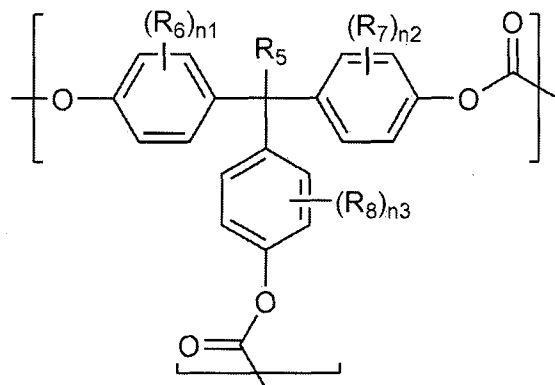
이에 본 발명에서는 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입한 코폴리카보네이트를 사용하고, 또한 후술할 바와 같이 분지형 반복 단위를 도입한 분지형 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도 및 유동성은 유지하면서 난연성과 내화학성을 개선할 수 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

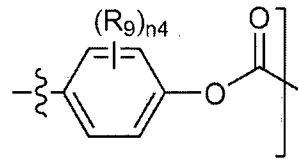
**분지형 폴리카보네이트(a)**

본 발명에서 사용하는 분지형 폴리카보네이트(a)에서, 상기 3가 또는 4가의 분지형 반복 단위는 기존부터 알려진 다양한 3가 또는 4가의 반복 단위로 될 수 있지만, 적절하게는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위로 될 수 있다. 즉, 상기 분지형 폴리카보네이트(a)의 바람직한 일 예는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함할 수 있다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,



R<sub>5</sub>은 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, 또는

이고,

R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, 할로젠, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 알릴, C<sub>1-10</sub> 할로알킬, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

n<sub>1</sub> 내지 n<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

5

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다.

상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

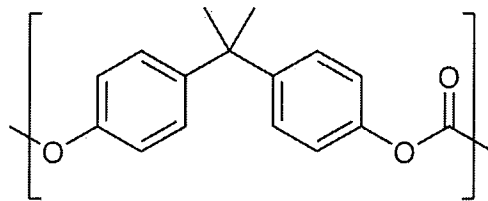
바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hexan, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 및 α, ω-비스[3-(o-

히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는  
 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

5        상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올  
 5        화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로  
 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다.

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

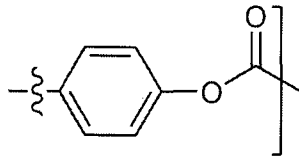
[화학식 1-1]



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

      상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 방향족 다가 알코올 화합물  
 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다.

25        상기 화학식 2에서, 바람직하게는, R<sub>5</sub>은 C<sub>1-6</sub> 알킬, 또는

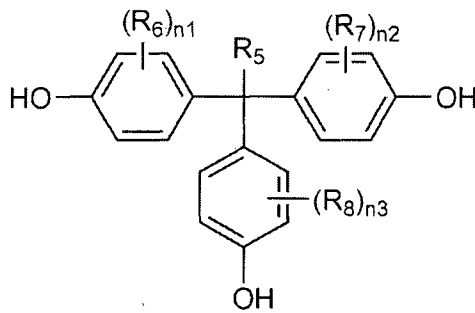


이고, 보다 바람직하게는, C<sub>1-4</sub> 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

또한 바람직하게는, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 독립적으로, 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 또는 할로게이고, 보다 바람직하게는 수소이다.

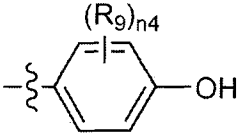
상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 방향족 다가 알코올 화합물로부터 유래한다.

[화학식 2-1]



10

상기 화학식 2-1에서,

R<sub>5</sub>은 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, 또는  이고,

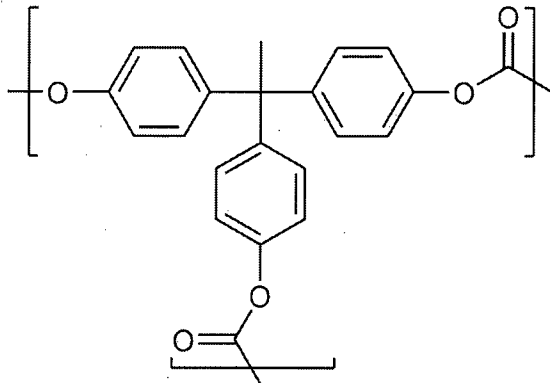
R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub> 및 n<sub>1</sub> 내지 n<sub>4</sub>는 앞서 정의한 바와 같다.

15 상기 '방향족 다가 알코올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 다가 알코올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다.

예컨대, 방향족 다가 알코올 화합물이 THPE(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane)이고, 카보네이트 전구체인 트리포스겐과 중합된 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-2로 표시된다.

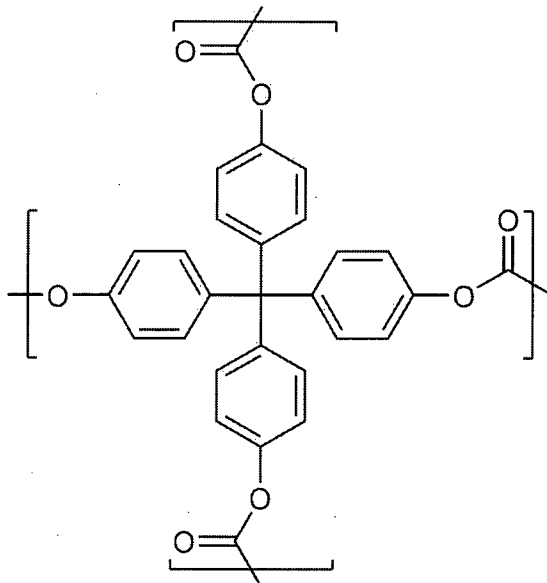
20

[화학식 2-2]



또 다른 예로, 방향족 다가 알코올 화합물이 4,4',4'',4'''-메탄테트라일테트라페놀(4,4',4'',4'''-methanetetrayltetra-phenol)이고, 카보네이트 전구체인 트리포스젠과 중합된 경우, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-3으로 표시된다.

[화학식 2-3]



10

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

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.1이다. 상기에서 의미하는 중량비는 상기 화학식 1 및 2의 반복 단위를 형성하는데 사용되는 방향족 디올 화합물 및 방향족 다가 알코올 화합물의 중량비에 대응된다.

5

상기 분지형 폴리카보네이트(a)는, 상술한 방향족 디올 화합물, 방향족 다가 알코올 화합물, 및 카보네이트 전구체를 중합하여 제조할 수 있다.

10

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

15

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

20

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

25

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

30

또한, 상기 계면중합은 반응 촉진을 위해 트리에틸아민, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 등의 3차 아민

화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.

상기 계면중합의 반응 온도는 0 내지 40°C인 것이 바람직하며, 반응  
5 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 계면중합 반응 중, pH는 9이상 또는 11이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다.  
상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에  
10 투입할 수 있다.

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

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

또한 바람직하게는, 상기 분지형 폴리카보네이트(a)는 중량 평균  
분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지  
25 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은  
20,000 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상,  
25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한,  
상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

30 **코폴리카보네이트(b)**

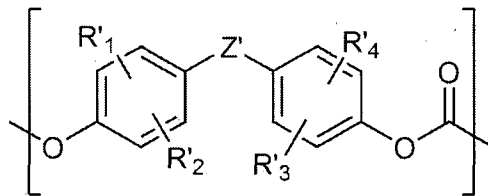
본 발명에 따른 코폴리카보네이트(b)는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있다는 점에서, 상술한 분지형 폴리카보네이트(a)와 구분된다.

5            상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 몰비는 1:0.004-0.006이 바람직하고, 중량비는 1:0.04-0.07이 바람직하다.

10           또한 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트는, 상기 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 2종 포함하는 코폴리카보네이트를 제공한다.

              구체적으로, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로,  
15            바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시된다:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

20            R'1 내지 R'4는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

              Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

25            바람직하게는, R'1 내지 R'4는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

              또한 바람직하게는, Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄

또는 분지쇄의 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z'는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

5

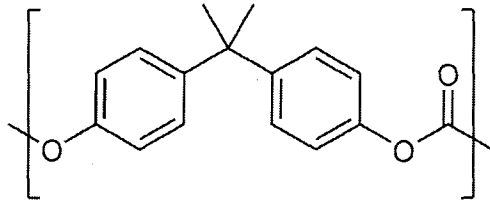
또한, 바람직하게는, R'<sub>1</sub> 내지 R'<sub>4</sub> 및 Z'는, 각각 상기 화학식 1의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 Z와 동일하다.

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

상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 3으로  
 25 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다.

예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스젠이 중합된 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 하기  
 화학식 3-1로 표시된다.

30 [화학식 3-1]



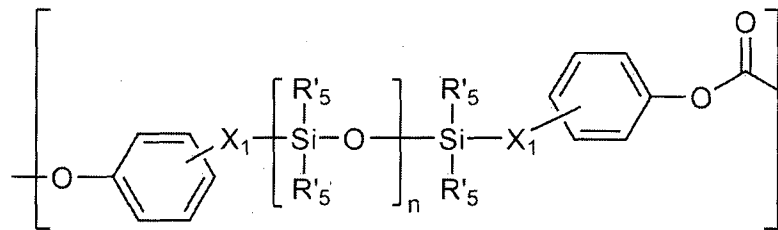
상기 카보네이트 전구체로는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

5

상기 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위는, 하나 이상의 실록산 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

10

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

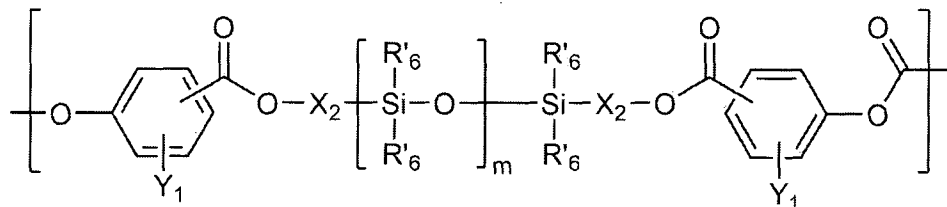
X<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

R'<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐,

15 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로젠; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 5]



20

상기 화학식 5에서,

X<sub>2</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

$Y_1$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_{1-6}$  알킬, 할로젠, 히드록시,  $C_{1-6}$  알콕시, 또는  $C_{6-20}$  아릴이고,

$R'_6$ 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된  $C_{1-10}$  알콕시, 또는  $C_{6-20}$  아릴로 치환된  $C_{1-15}$  알킬; 5 할로젠;  $C_{1-10}$  알콕시; 알릴;  $C_{1-10}$  할로알킬; 또는  $C_{6-20}$  아릴이고,  $m$ 은 10 내지 200의 정수이다.

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

또한 바람직하게는,  $R'_5$ 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2- 15 트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는,  $R'_5$ 는 각각 독립적으로  $C_{1-10}$  알킬이고, 보다 바람직하게는  $C_{1-6}$  알킬이고, 보다 바람직하게는  $C_{1-3}$  알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

20 또한 바람직하게는, 상기  $n$ 은 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 26 이상, 27 이상, 또는 28 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 34 이하, 또는 33 이하의 정수이다.

상기 화학식 3에서, 바람직하게는,  $X_2$ 는 각각 독립적으로  $C_{2-10}$  25 알킬렌이고, 보다 바람직하게는  $C_{2-6}$  알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

또한 바람직하게는,  $Y_1$ 는 수소이다.

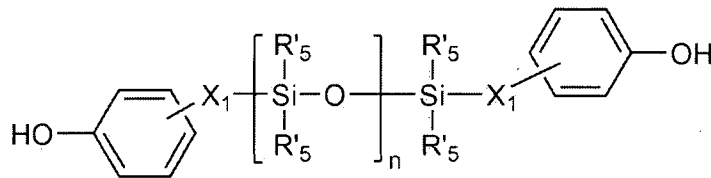
30 또한 바람직하게는,  $R'_6$ 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸,

프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R'<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬이고, 보다  
5 바람직하게는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-3</sub> 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

바람직하게는, 상기 m은 40 이상, 45 이상, 50 이상, 55 이상, 56 이상, 57 이상, 또는 58 이상이고, 80 이하, 75 이하, 70 이하, 65 이하,  
10 64 이하, 63 이하, 또는 62 이하의 정수이다.

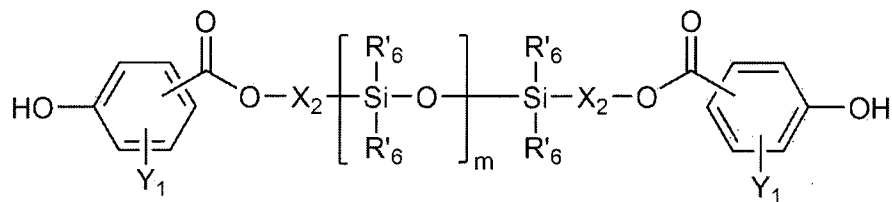
상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는 각각 하기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 화학식 5-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

15 [화학식 4-1]



상기 화학식 4-1에서, X<sub>1</sub>, R'<sub>5</sub> 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[화학식 5-1]



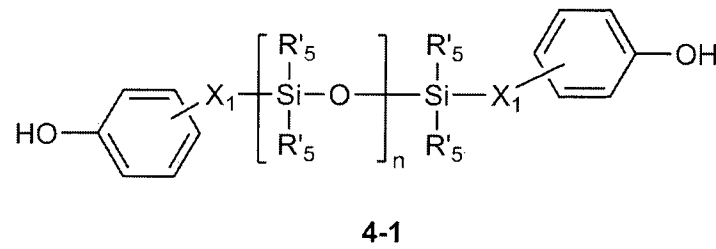
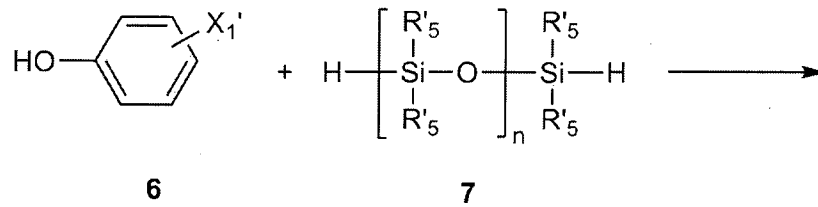
20 상기 화학식 5-1에서, X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub>, R'<sub>6</sub> 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의  
25 화학식 4로 표시되는 반복 단위 및 화학식 5로 표시되는 반복 단위를

형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 4 및 5의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

5        상기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 5-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[반응식 1]



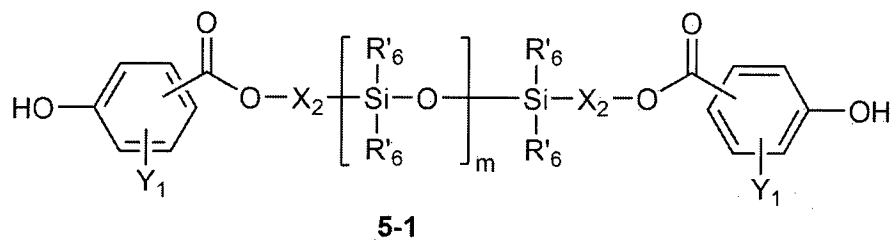
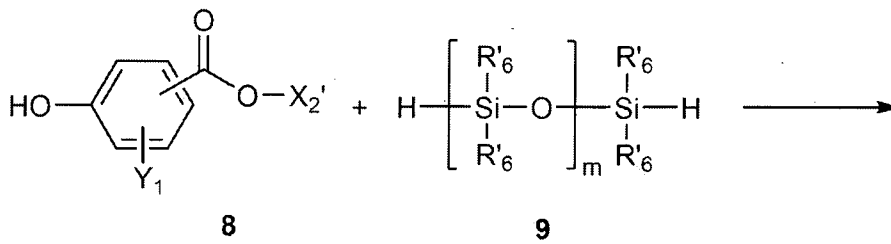
상기 반응식 1에서,

10

$\text{X}_1'$ 는  $\text{C}_{2-10}$  알케닐이고,

$\text{X}_1$ ,  $\text{R}'_5$  및  $n$ 의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,  
 $X_2'$ 는  $C_{2-10}$  알케닐이고,  
 $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $R'_6$  및  $m$ 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

5            상기 반응식 1 및 반응식 2의 반응은, 금속 촉매 하에 수행하는 것이 바람직하다. 상기 금속 촉매로는 Pt 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, Pt 촉매로            애쉬바이(Ashby)촉매,            칼스테드(Karstedt)촉매, 라모레오(Lamoreaux)촉매,            스파이어(Speier)촉매,            PtCl<sub>2</sub>(COD), PtCl<sub>2</sub>(벤조니트릴)<sub>2</sub>, 및 H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을  
 10            사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 상기 화학식 7 또는 9로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 이상, 0.005 중량부 이상, 또는 0.01 중량부 이상이고, 1 중량부 이하, 0.1 중량부 이하, 또는 0.05 중량부 이하로 사용할 수 있다.

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

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

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

30

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

5        상기 산 촉매로는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub> 및 산성 백토로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 산 촉매는 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 0.5 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하로 사용할 수 있다.

10

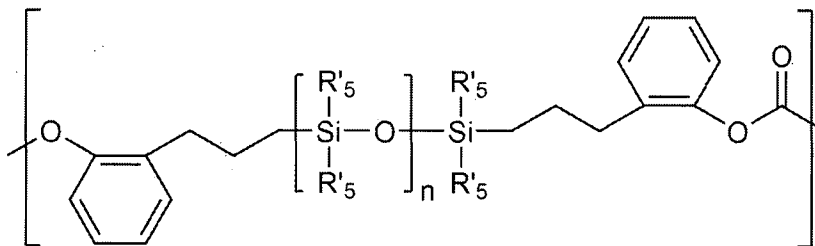
특히, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절할 수 있다. 상기 반복 단위 간의 중량비는 1:99 내지 99:1가 될 수 있다. 바람직하게는 3:97 내지 97:3, 5:95 내지 95:5, 10:90 내지 90:10, 또는 15:85 내지 85:15이고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 80:20이다. 상기 반복 단위의 중량비는 실록산 화합물, 예컨대 상기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 5-1로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

15

바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식

20    4-2로 표시된다:

[화학식 4-2]



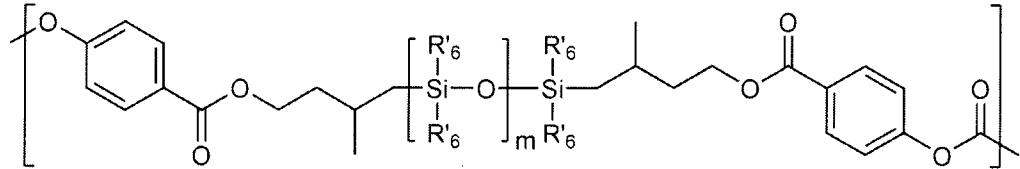
상기 화학식 4-2에서, R'<sub>5</sub> 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R'<sub>5</sub>는 메틸이다.

25

또한 바람직하게는, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는, 하기

화학식 5-2로 표시된다:

[화학식 5-2]



상기 화학식 5-2에서, R'6 및 m은 앞서 정의한 바와 같다.

5 바람직하게는, R'6는 메틸이다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 상기 화학식 3-1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 4-2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 5-2로 표시되는 반복 단위를 모두 포함한다.

10

또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트의 제조 방법으로서, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 코폴리카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

15

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

상기 중합시, 상기 하나 이상의 실록산 화합물은, 방향족 디올

20 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100

중량%에 대해 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 1.5 중량%

이상, 2.0 중량% 이상, 2.5 중량% 이상, 2.5 중량% 이상, 또는 3.0 중량%

이상이고, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하,

또는 4 중량% 이하를 사용할 수 있다. 또한, 상기 방향족 디올 화합물은,

25 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물

총합 100 중량%에 대해 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량%

이상이고, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하로 사용할 수

있다. 또한, 상기 카보네이트 전구체는, 방향족 디올 화합물, 카보네이트

30 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해 10 중량%

이상, 20 중량% 이상, 또는 30 중량%이고, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 사용할 수 있다.

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

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

15

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

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

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

상기 계면중합의 반응 온도는 0 내지 40°C인 것이 바람직하며, 반응 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 계면중합 반응 중, pH는  
 30 9이상 또는 11이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.

5

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

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

또한 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트(b)는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 20,000 20 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

**폴리카보네이트 조성물**

25 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 상술한 분지형 폴리카보네이트(a) 및 코폴리카보네이트(b)를 포함한다.

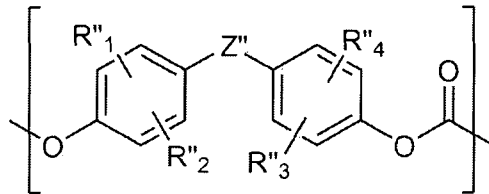
상기 폴리카보네이트 조성물에서, 분지형 폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트의 중량비는 1:99 내지 99:1이다. 보다 바람직하게는 3:97 30 내지 97:3, 5:95 내지 95:5, 10:90 내지 90:10, 15:85 내지 85:15, 또는

20:80 내지 80:20이다.

또한, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 필요에 따라 비분지형 폴리카보네이트를 함께 사용할 수 있다. 상기 비분지형 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않고, 분지형 반복 단위를 포함하지 않다는 점에서, 상기 분지형 폴리카보네이트(a) 및 코폴리카보네이트(b)와 구분된다.

바람직하게는, 상기 비분지형 폴리카보네이트는 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

R''<sub>1</sub> 내지 R''<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z''는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

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

상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올

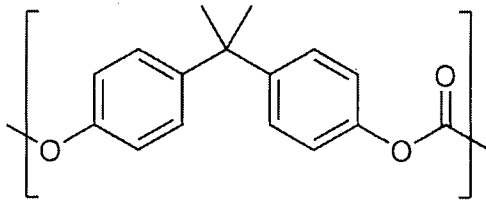
화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복 단위에서 설명한 바와 동일하다.

바람직하게는, 상기 화학식 4의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 Z는, 각각 앞서  
5 설명한 화학식 1의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 Z와 동일하다.

또한 바람직하게는, 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 6-1로 표시된다.

[화학식 6-1]

10



또한, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.

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

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

**【발명의 효과】**

25 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 특정 실록산 구조를 포함하는 코폴리카보네이트 및 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도 및

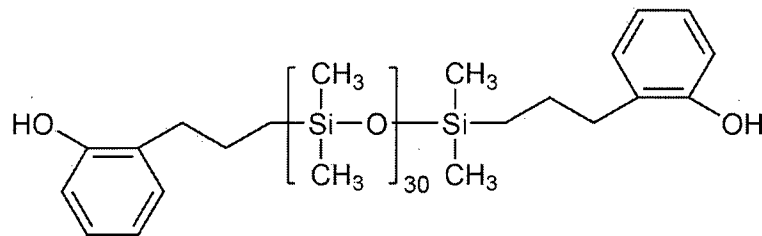
유동성을 가지면서도 난연성 및 내화화성을 향상시킬 수 있다는 특징이 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다.

5 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

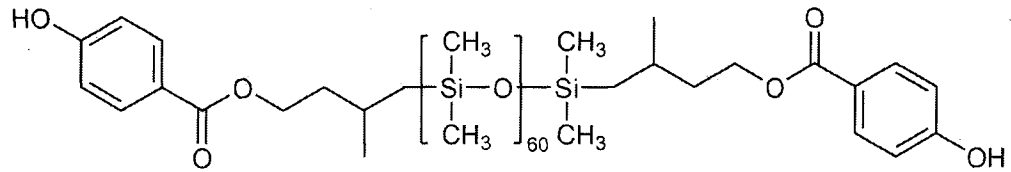
제조예 1: 폴리오르가노실록산(AP-30)의 제조



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

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

제조예 2: 폴리오르가노실록산(MB-60)의 제조



옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.5 g(11 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 5 60°C로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복 단위(m)는 <sup>1</sup>H NMR로 확인한 결과 60이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐 10 4-하이드록시벤조에이트(3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 6.13 g(29.7 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120°C, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 'MB-60'으로 명명하였다. 15 MB-60는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 <sup>1</sup>H NMR을 통해 반복 단위(m)는 60임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

**제조예 3: 코폴리카보네이트(PPC)의 제조**

20L 글라스(Glass) 반응기에 비스페놀 A(BPA) 978.4 g, NaOH 32% 20 수용액 1,620 g, 증류수 7,500 g을 넣고 질소 분위기에서 BPA가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 메틸렌클로라이드 3,670 g, p-tert-부틸페놀(PTBP) 18.3 g, 앞서 제조한 폴리오르가노실록산(AP-30) 49.68 g 및 제조예 2의 폴리오르가노실록산(MB-60) 5.52 g을 투입하여 혼합하였다. 여기에 트리포스젠 542.5 g을 녹인 메틸렌클로라이드 3,850 g을 1시간 동안 25 적가하였다. 이때, NaOH 수용액을 pH 12로 유지하였다. 적가 완료 후 15분간 숙성하였고, 트리에틸아민 195.7 g을 메틸렌클로라이드에 녹여 투입하였다. 10분 후, 1N 염산 수용액으로 pH를 3으로 맞춘 후, 증류수로 3회 수세하고 나서, 메틸렌클로라이드 상을 분리한 다음, 메탄올에

침전시켜 분말상의 코폴리카보네이트 수지를 수득하였다. 이를 'PPC'로 명명하였다.

#### 제조예 4: 분지형 폴리카보네이트(B-PC)의 제조

- 5           20L 글라스(Glass) 반응기에 비스페놀 A(BPA) 978.4 g, THPE(1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane) 3.2 g, NaOH 32% 수용액 1,620 g, 증류수 7,500 g을 넣고 질소 분위기에서 BPA가 완전히 녹은 것을 확인한 후, 메틸렌클로라이드 3,670 g, 및 p-tert-부틸페놀(PTBP) 21.0 g을 투입하여 혼합하였다. 여기에 트리포스겐 542.5 g을 녹인 메틸렌클로라이드 3,850
- 10 g을 1시간 동안 적가하였다. 이때, NaOH 수용액을 pH 12로 유지하였다. 적가 완료 후 15분간 숙성하였고, 트리에틸아민 195.7 g을 메틸렌클로라이드에 녹여 투입하였다. 10분 후, 1N 염산 수용액으로 pH를 3으로 맞춘 후, 증류수로 3회 수세하고 나서, 메틸렌클로라이드 상을 분리한 다음, 메탄올에 침전시켜 분말상의 폴리카보네이트 수지를
- 15 수득하였다. 이를 'B-PC'로 명명하였고, 중량평균분자량은 Agilent 1200 series를 이용하여 PC 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정된 결과, 28,100이었다.

#### 실시예 1

- 20           제조예 3에서 제조한 PPC 80 중량부 및 제조예 4에서 제조한 B-PC 20 중량부를 혼합하여, 폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

#### 실시예 2

- 25           제조예 3에서 제조한 PPC 70 중량부 및 제조예 4에서 제조한 B-PC 30 중량부를 혼합하여, 폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

#### 실시예 3

          제조예 3에서 제조한 PPC 60 중량부 및 제조예 4에서 제조한 B-PC 40 중량부를 혼합하여, 폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

**비교예 1**

제조예 3에서 제조한 PPC를 비교예 1로 하였다.

**비교예 2**

- 5            폴리오르가노실록산(AP-30)        및        폴리오르가노실록산(MB-60)을 사용하지 않는 것을 제외하고, 제조예 3과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지를 수득하였다. 이를 비교예 2로 하였다.

**비교예 3**

- 10            제조예 3에서 제조한 PPC 70 중량부 및 비교예 2에서 제조한 폴리카보네이트 30 중량부를 혼합하여, 폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

**비교예 4**

- 15            제조예 4에서 제조한 B-PC 25 중량부 및 비교예 2에서 제조한 폴리카보네이트 75 중량부를 혼합하여, 폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

**실험예**

- 20            상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 1 중량부에 대하여, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.050 중량부, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 0.010 중량부, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트를 0.030 중량부 첨가하여, 벤트 부착  $\Phi 30\text{mm}$  이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를  
25            사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다.

상기 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였다.

- 1) 중량평균분자량(g/mol): Agilent 1200 series를 이용하여 PC  
30            스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

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

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

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

5) 난연성: UL 94V에 의거하여 난연성을 평가하였다. 구체적으로, 난연 test 적용에 필요한 3.0 mm 두께의 난연 시편을 5개 준비하고, 하기에 따라 평가하였다.

10 먼저, 20 mm 높이의 불꽃을 10초간 시편에 접염 후, 시편의 연소 시간(t1)을 측정하고, 연소 양상을 기록하였다. 이어, 1차 접염 후 연소가 종료되면, 다시 10초간 접염 후 시편의 연소 시간(t2) 및 불뚝이 맺힌 시간(glowing time, t3)을 측정하고, 연소 양상을 기록하였다. 5개 시편에 대해 동일하게 적용한 다음, 하기 표 1의 기준으로 평가하였다.

15 **【표 1】**

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

6) 내화학적성: ASTM D638에 의거하여, 인장응력(Tensile strength)을 측정하기 위한 시편(두께: 3.2 mm)을 제조하여, ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 JIG Strain R1.0을 기준으로 내화학적성을 측정하였다. 구체적으로, 상온(23℃)에서 면재질의 형궤(2 cm × 2 cm)을 시편 중앙에 얹어놓고, 용매(니베아® 아쿠아 프로텍트 선스프레이-SPF30, 바이어스도르프사 제조) 2 mL을 형궤에 떨어뜨린 순간으로부터 각 시편의 파괴가 발생할 때까지 걸리는 시간을 측정하고, 하기 기준으로 평가하였다.

○ : 1시간 내지 24시간

× : 1분 이내

상기 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

【표 2】

	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
Mw	g/mol	30,100	29,300	29,800	28,900	28,100	27,500	29,800
상온충 격강도	J/m	878	840	811	848	820	815	875
저온충 격강도	J/m	760	728	699	681	190	350	185
유동성	g/10 min	10	9	8	10	12	10	.11
난연성	-	V-1	V-1	V-0	V-1	V-2	V-1	V-2
내화학 성	-	○	○	○	×	×	×	×

5

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 대비 실시예의 충격강도는 동등한 수준에서 유지되면서도 내화학성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 조성물은, 특정 실록산 구조를 포함하는 코폴리카보네이트 및 분지형 반복 단위를 포함하는 폴리카보네이트를 포함함으로써, 높은 충격강도를 가지면서도 내화학성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

10

【특허청구범위】

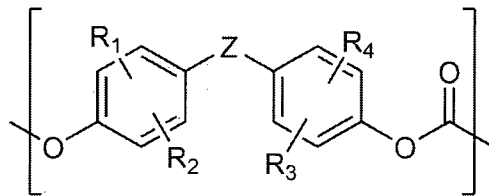
【청구항 1】

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와, 복수의 화학식 1의 반복 단위들을 서로 연결하는 3가 또는 4가의 분지형 반복 단위를 포함하는 분지형 폴리카보네이트, 및

(b) 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 포함하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

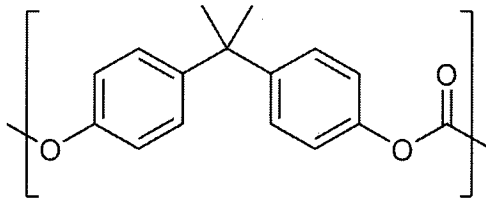
상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폭사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-

메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 및  $\alpha, \omega$ -비스[3-(*o*-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,  
5        폴리카보네이트 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서,  
10        상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,  
      폴리카보네이트 조성물:

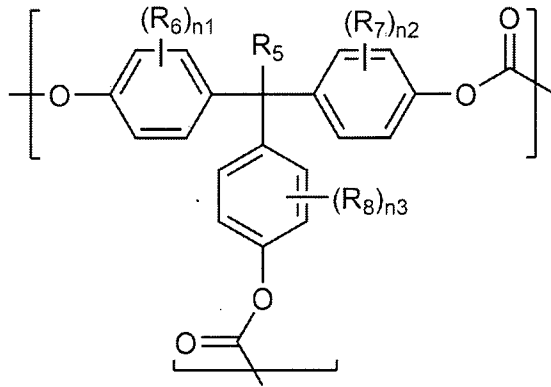
[화학식 1-1]



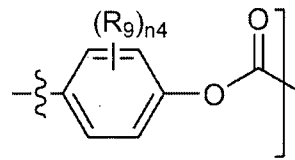
15

【청구항 4】

제1항에 있어서,  
      상기 3가 또는 4가의 분지형 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위인 것을 특징으로 하는,  
20        폴리카보네이트 조성물:  
      [화학식 2]



상기 화학식 2에서,



R<sub>5</sub>은 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, 또는

R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, 할로젠, C<sub>1-10</sub> 알콕시,

5 알릴, C<sub>1-10</sub> 할로알킬, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

n<sub>1</sub> 내지 n<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

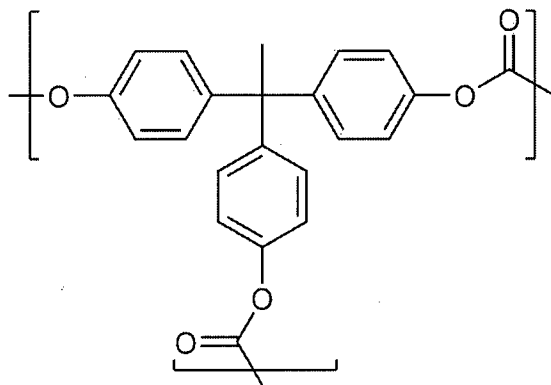
**【청구항 5】**

제4항에 있어서,

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

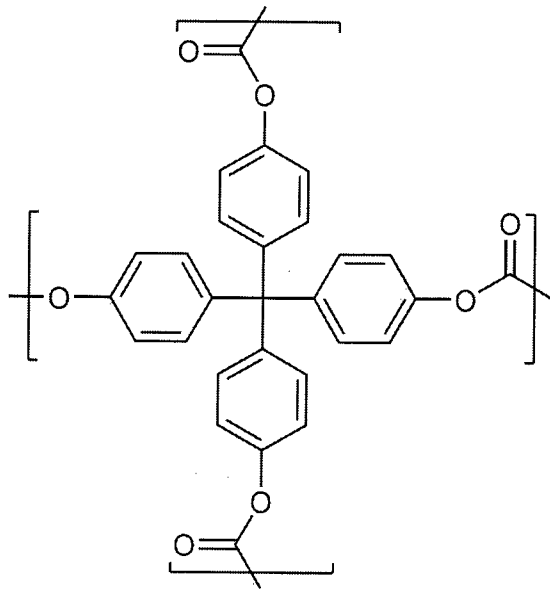
폴리카보네이트 조성물:

[화학식 2-2]



15

[화학식 2-3]



【청구항 6】

- 제4항에 있어서,  
 5        상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위의 중량비는 1:0.001 내지 1:0.1인 것을 특징으로 하는,  
           폴리카보네이트 조성물.

【청구항 7】

- 10        제1항에 있어서,  
           상기 폴리카보네이트의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인 것을  
 특징으로 하는,  
           폴리카보네이트 조성물.

15        【청구항 8】

- 제1항에 있어서,  
           상기 분지형 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산  
 구조가 도입되어 있지 않은 것을 특징으로 하는,  
           폴리카보네이트 조성물.

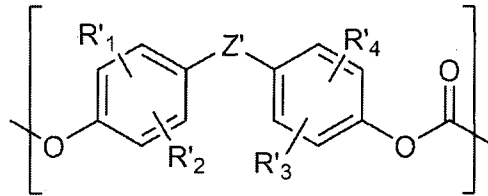
20

【청구항 9】

제1항에 있어서,  
 상기 제1 반복 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

5 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R'1 내지 R'4는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

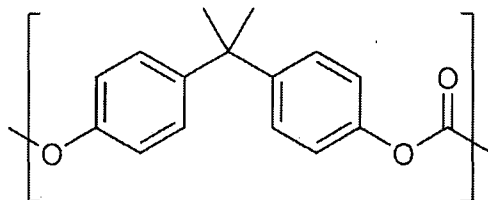
10 Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

15 상기 화학식 3은 하기 화학식 3-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,  
 폴리카보네이트 조성물:

[화학식 3-1]



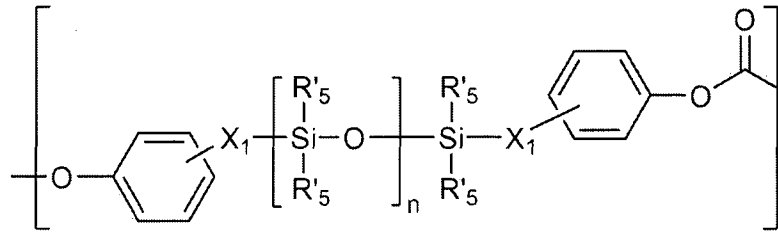
20 【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 4]



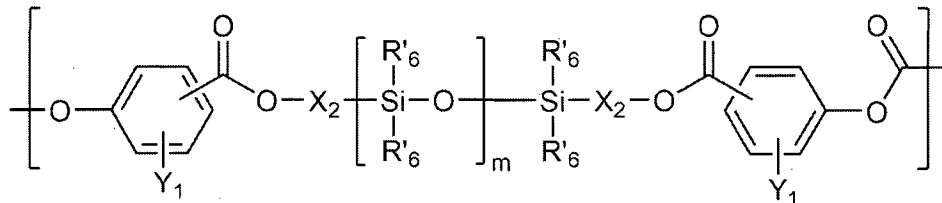
상기 화학식 4에서,

X<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

- 5 R'<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로젠; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 5]



10

상기 화학식 5에서,

X<sub>2</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

Y<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로젠, 히드록시, C<sub>1-6</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

- 15 R'<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로젠; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

m은 10 내지 200의 정수이다.

20 【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위의 중량비는, 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 13】

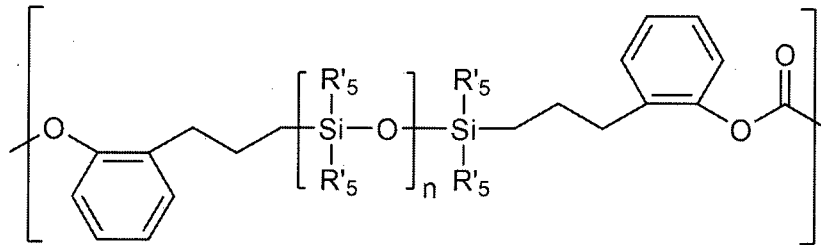
제11항에 있어서,

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

5 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 4-2]



10 【청구항 14】

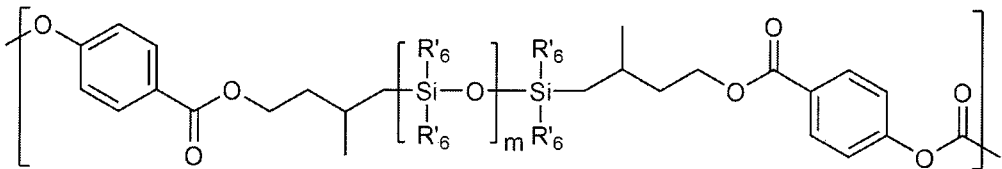
제11항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 5-2로 표시되는

것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

15 [화학식 5-2]



【청구항 15】

제1항에 있어서,

20 상기 코폴리카보네이트의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 16】

제1항에 있어서,  
 상기 분지형 폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트의 중량비는 1:99  
 내지 99:1인 것을 특징으로 하는,  
 폴리카보네이트 조성물.

5

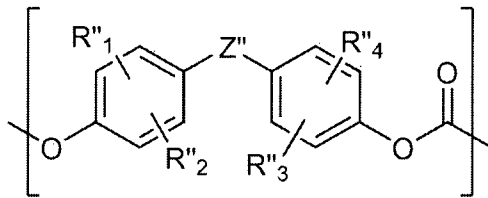
【청구항 17】

제1항에 있어서,  
 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않고,  
 분지형 반복 단위를 포함하지 않는 비분지형 폴리카보네이트를 추가로  
 10 포함하는 것을 특징으로 하는,  
 폴리카보네이트 조성물.

【청구항 18】

제17항에 있어서,  
 15 상기 비분지형 폴리카보네이트는 하기 화학식 6으로 표시되는 반복  
 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,  
 폴리카보네이트 조성물:

[화학식 6]



20 상기 화학식 6에서,  
 R''<sub>1</sub> 내지 R''<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는  
 할로젠이고,  
 Z''는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나  
 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/013243**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08G 64/38(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 64/38; C08K 7/02; C08G 64/00; C08G 64/04; C08K 5/5399; C08L 69/00; C08L 83/10; C08G 64/30; C08K 5/521; C08G 64/18; C08G 77/448

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: branched polycarbonate, polysiloxane-polycarbonate, polycarbonate composition, bisphenol A, trishydroxyphenylethane

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013-175445 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 28 November 2013 See paragraphs [0011]-[0014], [0037]-[0042], [0054]-[0057], [0067]-[0071] and [0138].	1-18
X	KR 10-2014-0027199 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 06 March 2014 See paragraphs [0005]-[0019], [0039], [0086]-[0096], [0164]-[0166] and [0181]-[0182].	1-18
A	KR 10-2014-0075516 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 19 June 2014 See paragraphs [0053]-[0056] and [0078].	1-18
A	KR 10-2014-0086774 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 08 July 2014 See paragraphs [0009]-[0023].	1-18
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORPORATION) 20 October 2003 See paragraphs [0006]-[0015] and [0032]-[0035].	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 MARCH 2016 (24.03.2016)

Date of mailing of the international search report

**28 MARCH 2016 (28.03.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/013243**



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2013-175445 A2	28/11/2013	CN 104271672 A	07/01/2015
		CN 104321382 A	28/01/2015
		CN 104334638 A	04/02/2015
		CN 104350098 A	11/02/2015
		CN 104350104 A	11/02/2015
		CN 104364313 A	18/02/2015
		CN 104395402 A	04/03/2015
		CN 104395403 A	04/03/2015
		CN 104428354 A	18/03/2015
		CN 104583316 A	29/04/2015
		CN 104704059 A	10/06/2015
		EP 2855570 A1	08/04/2015
		EP 2855575 A2	08/04/2015
		EP 2855581 A1	08/04/2015
		EP 2855582 A1	08/04/2015
		EP 2855585 A1	08/04/2015
		EP 2855586 A1	08/04/2015
		EP 2855587 A1	08/04/2015
		EP 2855588 A1	08/04/2015
		EP 2855589 A1	08/04/2015
		EP 2855593 A2	08/04/2015
		JP 2015-517605 A	22/06/2015
		KR 10-1578732 B1	18/12/2015
		KR 10-2015-0013758 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0013814 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0013897 A	05/02/2015
		KR 10-2015-0023341 A	05/03/2015
		KR 10-2015-0023453 A	05/03/2015
		KR 10-2015-0023463 A	05/03/2015
		US 2013-0313493 A1	28/11/2013
		US 2013-0317141 A1	28/11/2013
		US 2013-0317143 A1	28/11/2013
		US 2013-0317144 A1	28/11/2013
		US 2013-0317145 A1	28/11/2013
		US 2013-0317146 A1	28/11/2013
		US 2013-0317147 A1	28/11/2013
		US 2013-0317148 A1	28/11/2013
		US 8841367 B2	23/09/2014
		US 8895649 B2	25/11/2014
		US 8927661 B2	06/01/2015
		WO 2013-175445 A3	27/02/2014
		WO 2013-175448 A1	28/11/2013
		WO 2013-175450 A2	28/11/2013
		WO 2013-175450 A3	23/01/2014
		WO 2013-175451 A1	28/11/2013
		WO 2013-175453 A1	28/11/2013
		WO 2013-175454 A1	28/11/2013
WO 2013-175455 A1	28/11/2013		
WO 2013-175456 A1	28/11/2013		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2015/013243**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		WO 2013-177495 A1	28/11/2013
		WO 2013-177497 A1	28/11/2013
		WO 2013-177558 A1	28/11/2013
KR 10-2014-0027199 A	06/03/2014	CN 103443201 A	11/12/2013
		EP 2691459 A1	05/02/2014
		US 2012-0252985 A1	04/10/2012
		US 9115283 B2	25/08/2015
		WO 2012-134837 A1	04/10/2012
KR 10-2014-0075516 A	19/06/2014	WO 2014-092246 A1	19/06/2014
KR 10-2014-0086774 A	08/07/2014	US 2014-0187736 A1	03/07/2014
JP 3457805 B2	20/10/2003	JP 10-007897 A	13/01/1998

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08G 64/38(2006.01)i, C08G 64/18(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 64/38; C08K 7/02; C08G 64/00; C08G 64/04; C08K 5/5399; C08L 69/00; C08L 83/10; C08G 64/30; C08K 5/521; C08G 64/18; C08G 77/448 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: 분지형 폴리카보네이트, 폴리실록산 폴리카보네이트, 폴리카보네이트 조성물, 비스페놀 A, 트리스하이드록시페닐에테인		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2013-175445 A2 (사빅 이노베티브 플라스틱스 아이피 비.브이.) 2013.11.28 단락 [0011]-[0014], [0037]-[0042], [0054]-[0057], [0067]-[0071] 및 [0138] 참조.	1-18
X	KR 10-2014-0027199 A (사빅 이노베티브 플라스틱스 아이피 비.브이.) 2014.03.06 단락 [0005]-[0019], [0039], [0086]-[0096], [0164]-[0166] 및 [0181]-[0182] 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0075516 A (제일모직주식회사) 2014.06.19 단락 [0053]-[0056] 및 [0078] 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0086774 A (제일모직주식회사) 2014.07.08 단락 [0009]-[0023] 참조.	1-18
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORPORATION) 2003.10.20 단락 [0006]-[0015] 및 [0032]-[0035] 참조.	1-18
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2016년 03월 24일 (24.03.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 03월 28일 (28.03.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 특허청장 전화번호 +82-42-481-8112	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2013-175445 A2	2013/11/28	CN 104271672 A	2015/01/07
		CN 104321382 A	2015/01/28
		CN 104334638 A	2015/02/04
		CN 104350098 A	2015/02/11
		CN 104350104 A	2015/02/11
		CN 104364313 A	2015/02/18
		CN 104395402 A	2015/03/04
		CN 104395403 A	2015/03/04
		CN 104428354 A	2015/03/18
		CN 104583316 A	2015/04/29
		CN 104704059 A	2015/06/10
		EP 2855570 A1	2015/04/08
		EP 2855575 A2	2015/04/08
		EP 2855581 A1	2015/04/08
		EP 2855582 A1	2015/04/08
		EP 2855585 A1	2015/04/08
		EP 2855586 A1	2015/04/08
		EP 2855587 A1	2015/04/08
		EP 2855588 A1	2015/04/08
		EP 2855589 A1	2015/04/08
		EP 2855593 A2	2015/04/08
		JP 2015-517605 A	2015/06/22
		KR 10-1578732 B1	2015/12/18
		KR 10-2015-0013758 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0013814 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0013897 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0023341 A	2015/03/05
		KR 10-2015-0023453 A	2015/03/05
		KR 10-2015-0023463 A	2015/03/05
		US 2013-0313493 A1	2013/11/28
		US 2013-0317141 A1	2013/11/28
		US 2013-0317143 A1	2013/11/28
		US 2013-0317144 A1	2013/11/28
		US 2013-0317145 A1	2013/11/28
		US 2013-0317146 A1	2013/11/28
		US 2013-0317147 A1	2013/11/28
		US 2013-0317148 A1	2013/11/28
		US 8841367 B2	2014/09/23
		US 8895649 B2	2014/11/25
		US 8927661 B2	2015/01/06
		WO 2013-175445 A3	2014/02/27
		WO 2013-175448 A1	2013/11/28
		WO 2013-175450 A2	2013/11/28
		WO 2013-175450 A3	2014/01/23
		WO 2013-175451 A1	2013/11/28
		WO 2013-175453 A1	2013/11/28
		WO 2013-175454 A1	2013/11/28
		WO 2013-175455 A1	2013/11/28
		WO 2013-175456 A1	2013/11/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2013-177495 A1	2013/11/28
		WO 2013-177497 A1	2013/11/28
		WO 2013-177558 A1	2013/11/28
KR 10-2014-0027199 A	2014/03/06	CN 103443201 A	2013/12/11
		EP 2691459 A1	2014/02/05
		US 2012-0252985 A1	2012/10/04
		US 9115283 B2	2015/08/25
		WO 2012-134837 A1	2012/10/04
KR 10-2014-0075516 A	2014/06/19	WO 2014-092246 A1	2014/06/19
KR 10-2014-0086774 A	2014/07/08	US 2014-0187736 A1	2014/07/03
JP 3457805 B2	2003/10/20	JP 10-007897 A	1998/01/13