

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 5월 11일 (11.05.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/078470 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 64/18 (2006.01) C08G 77/448 (2006.01)
C08G 64/22 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/012677
- (22) 국제출원일: 2016년 11월 4일 (04.11.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0156125 2015년 11월 6일 (06.11.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 황영영 (HWANG, Young Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 반형민 (BAHN, Hyong Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박정준 (PARK, Jung Jun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍무호 (HONG, Moo Ho); 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, DJ, 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, 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 (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))

(54) Title: COPOLYCARBONATE AND COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a copolycarbonate and a composition comprising the same, and the copolycarbonate according to the present invention has a structure in which a specific siloxane compound is introduced into a polycarbonate main chain, thereby having improved room-temperature impact strength, low-temperature impact strength and fluidity properties.

(57) 요약서: 본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 구조를 가져, 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성이 개선될 수 있다는 특징이 있다.



WO 2017/078470 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 11월 6일자 한국특허 출원번호 제10-2015-0156125호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- 10 본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 경제적으로 제조되고, 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성이 향상된 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

- 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 특별히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높고, 내화화성이나 충격강도, 특히 저온충격강도가 증가하면 반대로 유동성 등이 저하되는 단점이 있다.

- 30 이에 본 발명자들은, 상기의 단점을 극복하여 상온충격강도,

저온충격강도 및 유동성 물성이 개선된 코폴리카보네이트를 예의 연구한 결과, 후술할 바와 같이 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 코폴리카보네이트가 상기를 만족함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

5 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성이 개선된 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

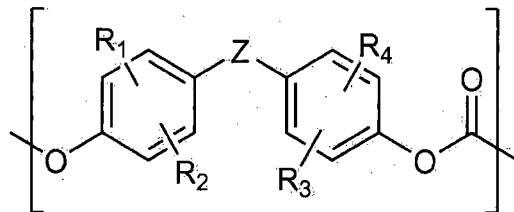
또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는 폴리카보네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

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

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위,
 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,
 중량평균분자량 1,000 내지 100,000 g/mol의 코폴리카보네이트를 제공한다:

20 【화학식 1】

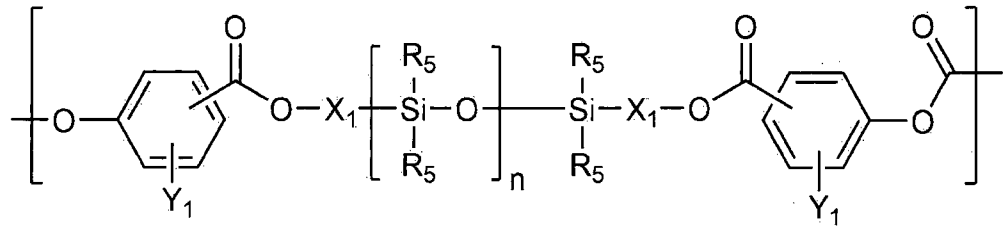


상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

25 Z 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이고,

【화학식 2】



상기 화학식 2에서,

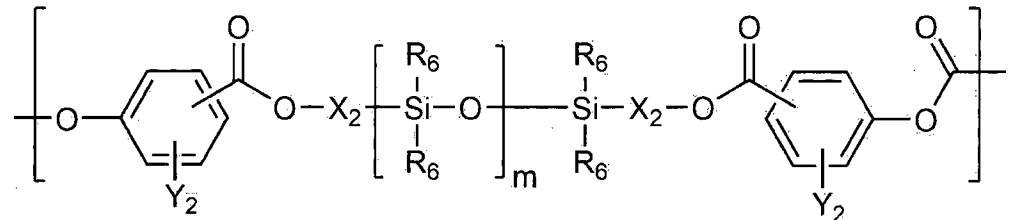
X_1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

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

R_5 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

n 은 1 내지 40의 정수이고,

10 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X_2 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_2 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; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

m 은 41 내지 200의 정수이다.

20

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위로 형성되는 폴리카보네이트 구조를 포함한다. 일반적으로, 폴리카보네이트는 전반적인 기계적 물성이 우수하지만, 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성이 떨어지기 때문에, 이를 개선하기 위하여

폴리카보네이트 구조 이외의 다른 구조가 도입될 필요가 있다.

이에 본 발명에서는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 외에, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복
5 단위가 형성하는 폴리실록산이 폴리카보네이트에 공중합된 구조를 가지고 있으며, 이를 통하여 종래의 폴리카보네이트에 비하여 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성을 크게 개선한다는 특징이 있다.

특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로
10 표시되는 반복 단위는 각 화학식 내의 실리콘 옥사이드의 반복 단위 수(n 및 m)가 서로 상이하다. 후술할 비교예 및 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 중 어느 하나 만을 포함하는 경우에 비하여, 이를 모두 포함하는 경우 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성의 개선 정도가 현저히 증가함을 확인할 수
15 있었으며, 이는 각각의 반복 단위에 의하여 물성 개선 정도가 상호 보완적으로 작용한 결과에 기인한다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

20 화학식 1로 표시되는 반복 단위

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

상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로
25 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

또한 바람직하게는, Z 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-10} 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는
30 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z 는 사이클로헥산-1,1-디일, O, S,

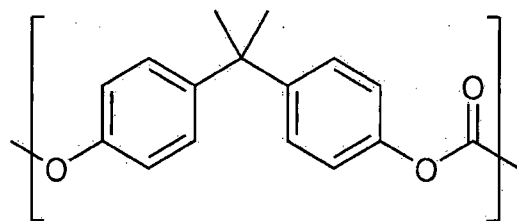
SO, SO₂, 또는 CO이다.

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)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 a, ω-비스[3-(o-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

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

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

[화학식 1-1]



상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸

카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 5 트리포스젠 또는 포스젠을 사용할 수 있다.

화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위

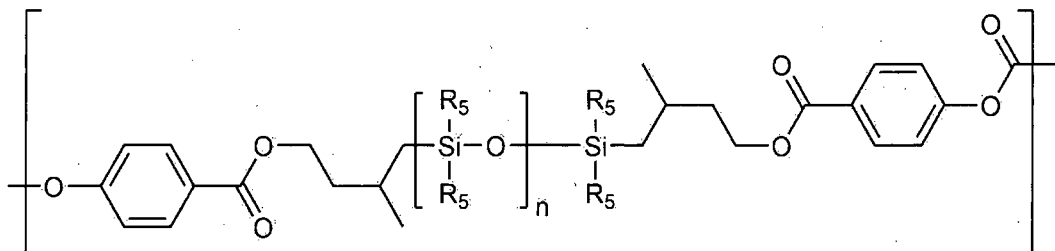
10 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 각각 실록산 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다.

상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X_1 은 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 15 이소부틸렌이다.

또한 바람직하게는, Y_1 은 수소이다.

20 상기 화학식 2의 대표적인 예는 다음과 같다:

[화학식 2-1]



또한 바람직하게는, R_5 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 25 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_5 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

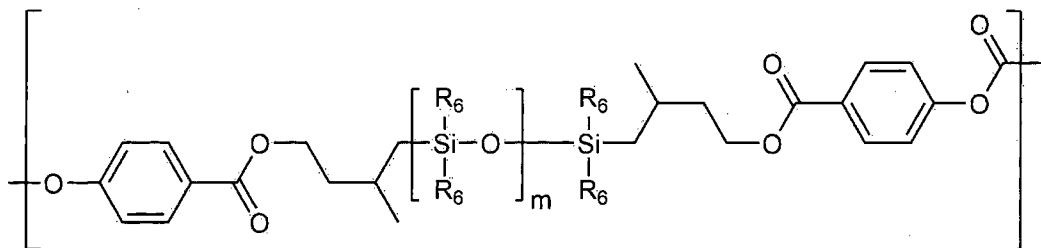
- 5 상기 화학식 3에서, 바람직하게는 X_2 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

또한 바람직하게는, Y_2 은 수소이다.

10

상기 화학식 3의 대표적인 예는 다음과 같다:

[화학식 3-1]



- 15 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_6 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, X_1 및 X_2 가 서로 동일하다. 또한 바람직하게는, Y_1 및 Y_2 가 서로 동일하다. 또한 바람직하게는, R_5 및 R_6 가 서로 동일하다.

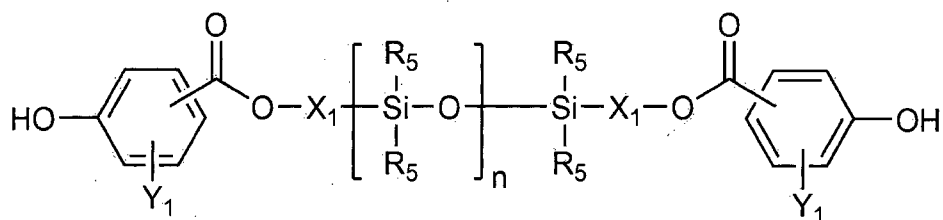
25

또한 바람직하게는, 상기 화학식 2에서 n 은 10 이상, 15 이상, 20 이상, 또는 25 이상이고, 35 이하의 정수이다. 또한 바람직하게는, 상기

화학식 3에서 m은 45 이상, 50 이상, 또는 55 이상이고, 100 이하, 95 이하, 90 이하, 85 이하, 80 이하, 75 이하, 70 이하, 또는 65 이하의 정수이다.

바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 각각 하기 화학식 2-2로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 화학식 3-2로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

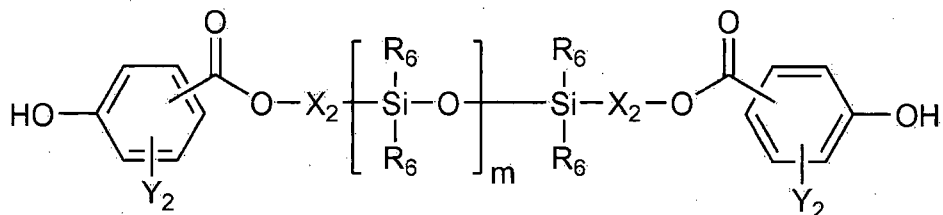
[화학식 2-2]



상기 화학식 2-2에서,

10 X₁, Y₁, R₅ 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[화학식 3-2]



상기 화학식 3-2에서,

X₂, Y₂, R₆ 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

15

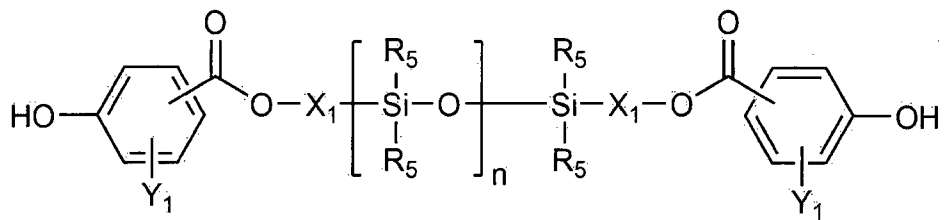
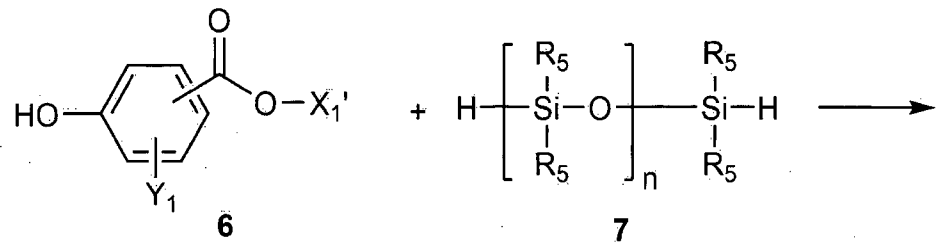
상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

20

상기 화학식 2-2로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-2로

표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

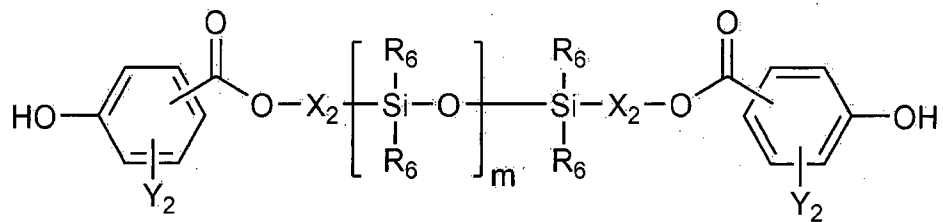
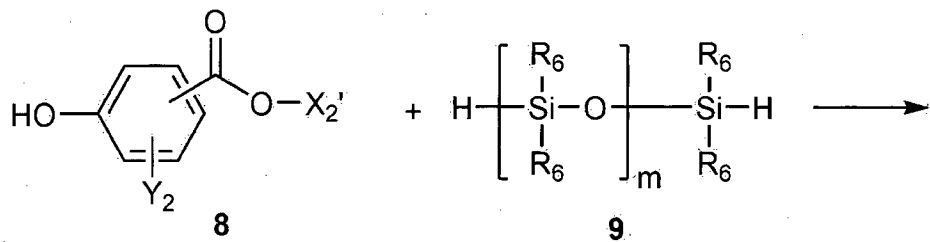
[반응식 1]



상기 반응식 1에서,

5 X_1' 은 C_{2-10} 알케닐이고, Y_1 , R_5 및 n 의 정의는 앞서 정의한 바와
같고,

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

10 X_2' 는 C_{2-10} 알케닐이고, Y_2 , R_6 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와
같다.

상기 반응식 1 및 반응식 2의 반응은, 금속 촉매 하에 수행하는

것이 바람직하다. 상기 금속 촉매로는 Pt 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, Pt 촉매로 애쉬바이(Ashby)촉매, 칼스테드(Karstedt)촉매, 라모레오(Lamoreaux)촉매, 스파이어(Speier)촉매, $\text{PtCl}_2(\text{COD})$, $\text{PtCl}_2(\text{벤조니트릴})_2$, 및 H_2PtBr_6 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 상기 화학식 7 또는 9로 표시되는 화합물 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 이상, 0.005 중량부 이상, 또는 0.01 중량부 이상이고, 1 중량부 이하, 0.1 중량부 이하, 또는 0.05 중량부 이하로 사용할 수 있다.

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

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

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

25 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.

30 상기 산 촉매로는 H_2SO_4 , HClO_4 , AlCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 및 산성

백토로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 상기 산 촉매는 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 0.5 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하로 사용할 수 있다.

5

특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 저온충격강도와 유동성을 동시에 개선할 수 있다. 상기 2종 이상의 반복단위 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 2-2로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-2로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

15

코폴리카보네이트

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하며, 바람직하게는 랜덤 공중합체이다.

20

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량(g/mol)이 15,000 내지 35,000이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 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, 32,000 이하, 31,000 이하, 또는 30,000 이하이다.

25

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정한 상온충격강도가, 500 J/m 이상, 510 J/m 이상, 520 J/m 이상, 530 J/m 이상, 540 J/m 이상, 550 J/m 이상, 560 J/m 이상, 570 J/m 이상, 또는 580 J/m 이상이다. 또한, 상기 상온충격강도는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은

30

없으나, 일례로 1000 J/m 이하, 950 J/m 이하, 900 J/m 이하, 또는 850 J/m 이하일 수 있다.

또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정된 저온충격강도가, 300 J/m 이상, 350 J/m 이상, 400 J/m 이상, 410 J/m 이상, 420 J/m 이상, 430 J/m 이상, 또는 440 J/m 이상이다. 또한, 상기 저온충격강도는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 1000 J/m 이하, 950 J/m 이하, 900 J/m 이하, 또는 850 J/m 이하일 수 있다.

또한 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트는 ASTM D1238(300, 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정된 유동성이 3 내지 20 g/10 min이다. 보다 바람직하게는, 상기 유동성(g/10 min)이 4 이상, 5 이상, 6 이상, 7 이상, 8 이상, 9 이상, 또는 10 이상이고, 19 이하, 18 이하, 17 이하, 16 이하, 15 이하, 14 이하, 13 이하, 또는 12 이하이다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 중량과, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 총 중량의 중량비(화학식 1:(화학식 2 + 화학식 3))는 1:0.04-0.07이 바람직하다.

본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 앞서 설명한 방향족 디올 화합물, 화학식 2-2로 표시되는 화합물, 화학식 3-2로 표시되는 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조할 수 있다.

상기 중합시, 상기 조성물 내 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물 및 화학식 3-2로 표시되는 화합물의 총량은, 상기 조성물 100 중량%에 대해 0.1 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 또는 1.5 중량% 이상이고,

20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하, 또는 4 중량% 이하가 바람직하다.

또한, 상기 방향족 디올 화합물은, 상기 조성물 100 중량%에 대해
5 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, 상기 조성물 100 중량%에 대해
10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 30 중량%이고, 60 중량% 이하, 50
10 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 사용할 수 있다.

또한, 상기 중합 방법으로는, 일례로 계면중합 방법을 사용할 수
있으며, 이 경우 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량
조절이 용이한 효과가 있다. 상기 계면중합은 산결합제 및 유기용매의 존재
15 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.

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

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

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

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

5

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

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

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

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

25 폴리카보네이트 조성물

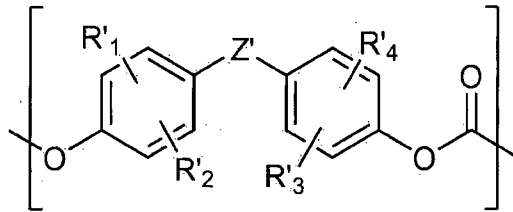
또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다. 상기 코폴리카보네이트를 단독으로도 사용할 수 있으나, 필요에 따라 폴리카보네이트를 함께 사용함으로써 코폴리카보네이트의 물성을 조절할 수 있다.

30

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

- 5 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

- 10 R'_1 내지 R'_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z' 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

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

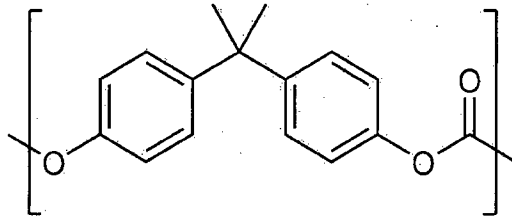
- 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복 단위에서
25 설명한 바와 동일하다.

바람직하게는, 상기 화학식 4의 R'_1 내지 R'_4 및 Z' 는, 각각 앞서

설명한 화학식 1의 R_1 내지 R_4 및 Z 와 동일하다.

또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 4-1로 표시된다.

5 [화학식 4-1]



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

또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트, 또는 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 코폴리카보네이트와 산화방지제 등과 같은 첨가제를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 상기 혼합물을 압출기로 압출성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

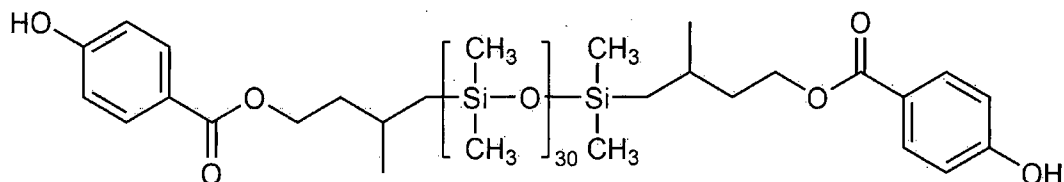
25 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 코폴리카보네이트는 상온충격강도, 저온충격강도 및 유동성 물성이 개선된다는 효과가 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

5

제조예 1: 폴리오르가노실록산(MB-30)의 제조



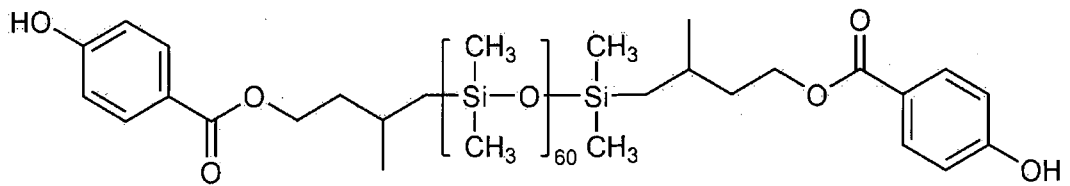
옥타메틸시클로테트라실록산 42.5 g(142.8 mmol), 테트라메틸디실록산 2.26 g(16.8 mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을 산성백토(DC-A3)를 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 1 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복 단위(n)는 ¹H NMR로 확인한 결과 30이었다.

15

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐 4-하이드록시벤조에이트(3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 14.7 g(71.3 mmol) 및 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 미반응 폴리오르가노실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산은 연황색 오일이며, 반복 단위(n)는 30이었고, 더 이상의 정제는 필요하지 않았으며, 이의 제조는 ¹H NMR을 통해 확인하였고, MB-30으로 명명하였다.

25

제조예 2: 폴리오르가노실록산(MB-60)의 제조



옥타메틸시클로테트라실록산 57.5 g(193.2 mmol),
 테트라메틸디실록산 2.26 g(16.8 mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을
 산성백토(DC-A3)를 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 1
 5 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다.
 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를
 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성
 폴리오르가노실록산의 반복 단위(m)는 ^1H NMR로 확인한 결과 60이었다.

10 상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐
 4-하이드록시벤조에이트 10.8 g 및 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's
 platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안
 반응시켰다. 반응 종료 후 미반응 폴리오르가노실록산은 120℃, 1 torr의
 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성
 15 폴리오르가노실록산은 연황색 오일이며, 반복 단위(m)는 60이었고, 더
 이상의 정제는 필요하지 않았으며, 이의 제조는 ^1H NMR을 통해 확인하였고,
 MB-60으로 명명하였다.

실시예 1

20 1) 코폴리카보네이트의 제조

20L 글라스(Glass) 반응기에 비스페놀 A(BPA) 978.4 g, NaOH 32%
 수용액 1,620 g, 증류수 7,500 g을 넣고 질소 분위기에서 BPA가 완전히
 녹은 것을 확인한 후, 메틸렌클로라이드 3,670 g, p-tert-부틸페놀 18.3 g,
 앞서 제조한 폴리오르가노실록산 55.2 g(제조예 1의
 25 폴리오르가노실록산(MB-30) 80 wt% 및 제조예 2의 폴리오르가노실록산(MB-
 60) 20 wt%의 혼합물)을 투입하여 혼합하였다. 여기에 트리포스젠 542.5
 g을 녹인 메틸렌클로라이드 3,850 g을 1시간 동안 적가하였다. 이때, NaOH
 수용액을 pH 12로 유지하였다. 적가 완료 후 15분간 숙성하였고,

트리에틸아민 195.7 g을 메틸렌클로라이드에 녹여 투입하였다. 10분 후, 1N 염산 수용액으로 pH를 3으로 맞춘 후, 증류수로 3회 수세하고 나서, 메틸렌클로라이드 상을 분리한 다음, 메탄올에 침전시켜 분말상의 코폴리카보네이트를 수득하였다. 수득한 코폴리카보네이트는 PC 스텐다드(Standard)를 이용한 GPC로 분자량을 측정하여 중량평균분자량이 27,700 g/mol인 것을 확인하였다.

2) 사출시편의 제조

상기 제조된 코폴리카보네이트에 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 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃에서 성형 시편을 사출 성형하였다.

실시예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 폴리오르가노실록산 55.2 g(제조예 1의 폴리오르가노실록산(MB-30) 20 wt% 및 제조예 2의 폴리오르가노실록산(MB-60) 80 wt%의 혼합물)을 사용하여, 코폴리카보네이트 및 이의 성형 시편을 각각 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 폴리오르가노실록산 55.2 g(제조예 1의 폴리오르가노실록산(MB-30) 100 wt%)을 사용하여, 코폴리카보네이트 및 이의 성형 시편을 각각 제조하였다.

비교예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 폴리오르가노실록산 55.2 g(제조예 2의 폴리오르가노실록산(MB-60) 100 wt%)을 사용하여,

코폴리카보네이트 및 이의 성형 시편을 각각 제조하였다.

비교예 3

상기 실시예 1에서 폴리오르가노실록산을 사용하지 않는 것을
5 제외하고는, 동일한 방법으로 폴리카보네이트 및 이의 성형 시편을 각각
제조하였다.

실험예: 물성 평가

상기 실시예에서 제조된 코폴리카보네이트 및 비교예에서 제조된
10 폴리카보네이트 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를
하기의 표 1에 나타내었다.

* 중량평균분자량(g/mol): Agilent 1200 series를 이용, PC
standard로 검량하여 측정하였다.

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

* 상온충격강도 및 저온충격강도(J/m): ASTM D256(1/8 inch,
Notched Izod)에 의거하여 23℃와 -30℃에서 각각 측정하였다.

* 반복 단위: Varian 500MHz을 이용하여 ¹H-NMR로 측정하였다.

20 【표 1】

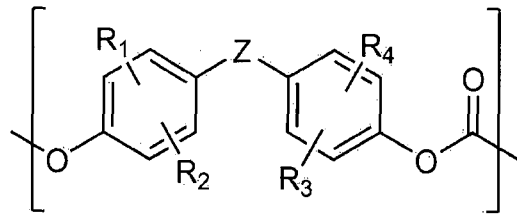
	상온충격강도 (23℃, J/m)	저온충격강도 (-30℃, J/m)	유동성(MI) (g/10 min)	중량평균분자량 (Mw, g/mol)
실시예 1	586	432	12	27,700
실시예 2	525	446	10	28,600
비교예 1	443	219	13	26,300
비교예 2	486	308	9	27,800
비교예 3	660	116	14	27,500

【청구범위】

【청구항 1】

- 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위,
 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,
 중량평균분자량 1,000 내지 100,000 g/mol의 코폴리카보네이트:

[화학식 1]

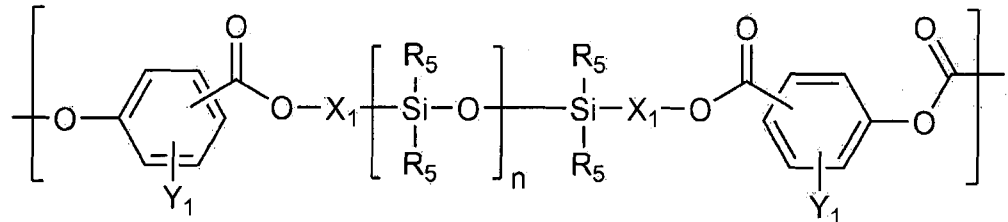


상기 화학식 1에서,

- R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

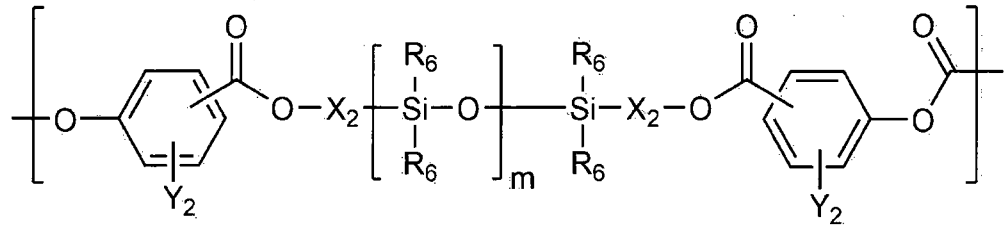
X_1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

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

- R_5 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아릴로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

n은 1 내지 40의 정수이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X_2 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y_2 은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로젠, 히드록시, C_{1-6}

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

m 은 41 내지 200의 정수이다.

10

【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 a, ω -비스[3-(4-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

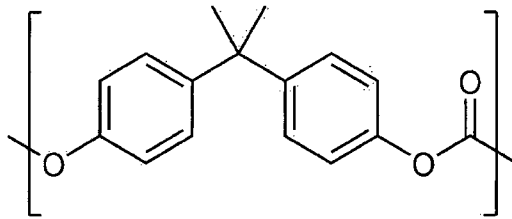
【청구항 3】

제1항에 있어서,

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

5 코폴리카보네이트:

[화학식 1-1]



【청구항 4】

10 제1항에 있어서,

X_1 은 각각 독립적으로 C_{2-6} 알킬렌인 것을 특징으로 하는,
코폴리카보네이트.

【청구항 5】

15 제1항에 있어서,

X_2 는 각각 독립적으로 C_{2-6} 알킬렌인 것을 특징으로 하는,
코폴리카보네이트.

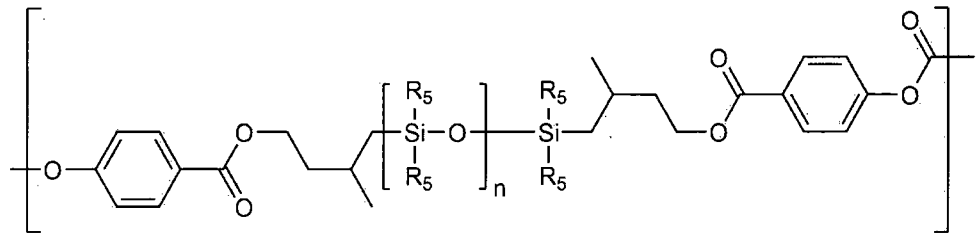
【청구항 6】

20 제1항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기의 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 2-1]

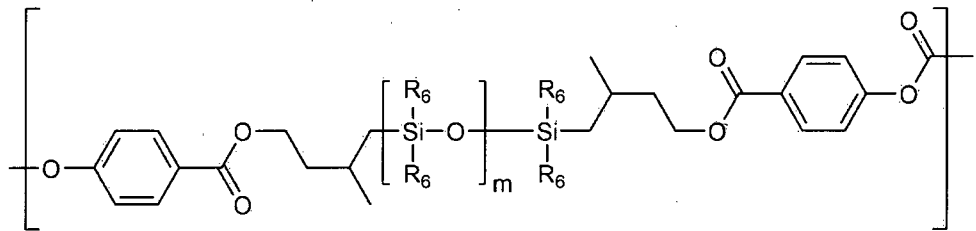


【청구항 7】

제1항에 있어서,
 5 상기 화학식 3은 하기의 화학식 3-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 3-1]



10

【청구항 8】

제1항에 있어서,
 R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 알킬인 것을 특징으로 하는,
 코폴리카보네이트.

15

【청구항 9】

제1항에 있어서,
 R₆는 각각 독립적으로 C₁₋₆ 알킬인 것을 특징으로 하는,
 코폴리카보네이트.

20

【청구항 10】

제1항에 있어서,
 R₅ 및 R₆가 서로 동일한 것을 특징으로 하는,
 코폴리카보네이트.

【청구항 11】

제1항에 있어서,
n은 10 내지 35의 정수인 것을 특징으로 하는,
5 코폴리카보네이트.

【청구항 12】

제1항에 있어서,
m은 45 내지 100의 정수인 것을 특징으로 하는,
10 코폴리카보네이트.

【청구항 13】

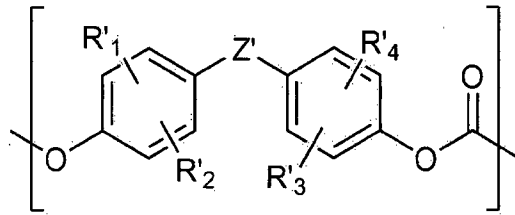
제1항에 있어서,
상기 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 15,000 내지 35,000
15 g/mol인 것을 특징으로 하는,
코폴리카보네이트.

【청구항 14】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트, 및
20 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물.

【청구항 15】

제14항에 있어서,
상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를
25 포함하는 것을 특징으로 하는,
폴리카보네이트 조성물:
[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R'_1 내지 R'_4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로젠이고,

- 5 Z' 는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C_{1-10} 알킬렌, 비치환되거나 또는 C_{1-10} 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이다.

【청구항 16】

제14항에 있어서,

- 10 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트의 중량비는 99:1 내지 1:99인 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물.

【청구항 17】

- 15 제14항에 있어서,

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

폴리카보네이트 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/012677**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08G 64/18(2006.01)i, C08G 64/22(2006.01)i, C08G 64/30(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i*

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 64/18; C08G 64/38; C08G 77/448; C08G 77/04; C08G 64/24; C08G 77/445; C08G 64/22; C08G 64/30; C08L 69/00

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), STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: polycarbonate, polysiloxane, aromatic thiol, carbonate precursor, weight-average molecular weight

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0119823 A (LG CHEM, LTD.) 26 October 2015 See claims 1-15; paragraphs [0026]-[0031], [0039]-[0045].	1-17
A	JP 2013-234298 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC. et al.) 21 November 2013 See claim 1; paragraph [0073].	1-17
A	WO 2015-041441 A1 (LG CHEM, LTD.) 26 March 2015 See claims 1-15.	1-17
A	KR 10-1563269 B1 (LG CHEM, LTD.) 26 October 2015 See claims 1, 6-8.	1-17
A	EP 0685507 B1 (BAYER CORPORATION) 14 October 1998 See claim 1.	1-17



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

13 FEBRUARY 2017 (13.02.2017)

Date of mailing of the international search report

13 FEBRUARY 2017 (13.02.2017)

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/KR2016/012677

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0119823 A	26/10/2015	NONE	
JP 2013-234298 A	21/11/2013	NONE	
WO 2015-041441 A1	26/03/2015	EP 2937373 A1	28/10/2015
		EP 2937373 A4	22/06/2016
		EP 2937373 B1	23/11/2016
		JP 2016-509106 A	24/03/2016
		JP 6049113 B2	21/12/2016
		KR 10-1579618 B1	22/12/2015
		KR 10-2015-0032173 A	25/03/2015
		US 2015-0344623 A1	03/12/2015
		US 9255179 B2	09/02/2016
KR 10-1563269 B1	26/10/2015	CN 104837895 A	12/08/2015
		EP 3018165 A1	11/05/2016
		JP 2016-190850 A	10/11/2016
		JP 2016-528327 A	15/09/2016
		KR 10-1566837 B1	06/11/2015
		KR 10-1637399 B1	07/07/2016
		KR 10-2015-0003677 A	09/01/2015
		US 2015-0315380 A1	05/11/2015
		US 2016-0145187 A1	26/05/2016
		US 9267034 B2	23/02/2016
		US 9452969 B2	27/09/2016
		WO 2015-002427 A1	08/01/2015
EP 0685507 B1	14/10/1998	CA 2146424 A1	02/12/1995
		CA 2146424 C	15/11/2005
		DE 69505305 T2	04/03/1999
		EP 0685507 A1	06/12/1995
		JP 08-165340 A	25/06/1996
		JP 3293726 B2	17/06/2002
		US 5414054 A	09/05/1995

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 64/18(2006.01)i, C08G 64/22(2006.01)i, C08G 64/30(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 69/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 64/18; C08G 64/38; C08G 77/448; C08G 77/04; C08G 64/24; C08G 77/445; C08G 64/22; C08G 64/30; C08L 69/00 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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리카보네이트, 폴리실록산, 방향족 디올, 카보네이트 전구체, 중량평균분자량																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2015-0119823 A (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1-15; 단락 [0026]-[0031], [0039]-[0045] 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-234298 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC. 등) 2013.11.21 청구항 1; 단락 [0073] 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015-041441 A1 ((주)엘지화학) 2015.03.26 청구항 1-15 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1563269 B1 (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1, 6-8 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0685507 B1 (BAYER CORPORATION) 1998.10.14 청구항 1 참조.</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2015-0119823 A (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1-15; 단락 [0026]-[0031], [0039]-[0045] 참조.	1-17	A	JP 2013-234298 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC. 등) 2013.11.21 청구항 1; 단락 [0073] 참조.	1-17	A	WO 2015-041441 A1 ((주)엘지화학) 2015.03.26 청구항 1-15 참조.	1-17	A	KR 10-1563269 B1 (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1, 6-8 참조.	1-17	A	EP 0685507 B1 (BAYER CORPORATION) 1998.10.14 청구항 1 참조.	1-17
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
A	KR 10-2015-0119823 A (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1-15; 단락 [0026]-[0031], [0039]-[0045] 참조.	1-17																		
A	JP 2013-234298 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC. 등) 2013.11.21 청구항 1; 단락 [0073] 참조.	1-17																		
A	WO 2015-041441 A1 ((주)엘지화학) 2015.03.26 청구항 1-15 참조.	1-17																		
A	KR 10-1563269 B1 (주식회사 엘지화학) 2015.10.26 청구항 1, 6-8 참조.	1-17																		
A	EP 0685507 B1 (BAYER CORPORATION) 1998.10.14 청구항 1 참조.	1-17																		
☐ 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 신구성 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 2017년 02월 13일 (13.02.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 02월 13일 (13.02.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0119823 A	2015/10/26	없음	
JP 2013-234298 A	2013/11/21	없음	
WO 2015-041441 A1	2015/03/26	EP 2937373 A1 EP 2937373 A4 EP 2937373 B1 JP 2016-509106 A JP 6049113 B2 KR 10-1579618 B1 KR 10-2015-0032173 A US 2015-0344623 A1 US 9255179 B2	2015/10/28 2016/06/22 2016/11/23 2016/03/24 2016/12/21 2015/12/22 2015/03/25 2015/12/03 2016/02/09
KR 10-1563269 B1	2015/10/26	CN 104837895 A EP 3018165 A1 JP 2016-190850 A JP 2016-528327 A KR 10-1566837 B1 KR 10-1637399 B1 KR 10-2015-0003677 A US 2015-0315380 A1 US 2016-0145187 A1 US 9267034 B2 US 9452969 B2 WO 2015-002427 A1	2015/08/12 2016/05/11 2016/11/10 2016/09/15 2015/11/06 2016/07/07 2015/01/09 2015/11/05 2016/05/26 2016/02/23 2016/09/27 2015/01/08
EP 0685507 B1	1998/10/14	CA 2146424 A1 CA 2146424 C DE 69505305 T2 EP 0685507 A1 JP 08-165340 A JP 3293726 B2 US 5414054 A	1995/12/02 2005/11/15 1999/03/04 1995/12/06 1996/06/25 2002/06/17 1995/05/09