

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 11월 28일 (28.11.2013)



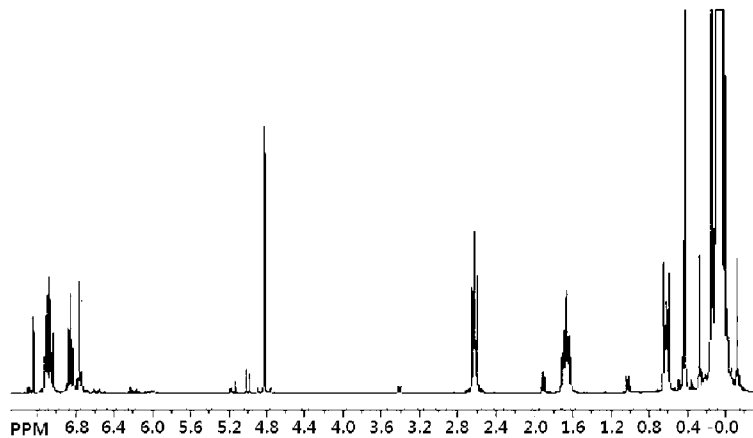
(10) 국제공개번호
WO 2013/176349 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 77/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08G 77/448 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/008882
 - (22) 국제출원일: 2012년 10월 26일 (26.10.2012)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2012-0053916 2012년 5월 21일 (21.05.2012) KR
 - (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 공단동 290, Gyeongsangbuk-do (KR).
 - (72) 발명자: 박정우 (PARK, Jung Woo); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김정곤 (KIM, Jeung Gon); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김미옥 (KIM, Mie Ock); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 배진용 (BAE, Jin Yong); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 고창홍 (KO, Chang Hong); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 세인트하이얀 빌딩 12-13층, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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.
 - (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).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL POLYSILOXANE, METHOD FOR PREPARING SAME AND POLYCARBONATE-POLYSILOXANE COPOLYMER COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to novel polysiloxane, to a method for preparing same and to a polycarbonate-polysiloxane copolymer comprising same. The polysiloxane is represented by the chemical formula 1 of Claim 1. The polysiloxane has an end group with reduced electron density, thus improving low temperature shock resistance and yellowness index.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 관한 것이다. 상기 폴리실록산은 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리실록산은 전자 밀도를 감소시킨 말단기를 적용하여 저온 내충격성 및 황색도(yellowness index)를 개선할 수 있다.

WO 2013/176349 A1

명세서

발명의 명칭: 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체

기술분야

- [1] 본 발명은 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 전자 밀도를 감소시킨 말단기를 적용하여 저온 내충격성 및 황색도(yellowness index)를 개선한 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리카보네이트는 방향족 폴리탄산에스테르 결합을 갖는 열가소성 수지로서, 기계적 성질, 자기소화성, 치수안정성, 내열성 등이 우수하여, 전기전자 제품 외장재, 자동차 부품 등 그 활용 범위가 날로 증가하고 있는 대표적인 엔지니어링 플라스틱이다. 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 이용한 공중합 방법과 구조가 다른 폴리머를 폴리카보네이트 주쇄에 포함시킴으로써 다양한 특성을 조절하는 방법에 대한 연구의 예가 많이 보고되고 있다.
- [4] 일본 등록특허 제3350617호에는 10 내지 100개의 디오르가노실록시 단위가 화학적으로 결합된 폴리디오르가노실록산을 갖는 실리콘-폴리카보네이트 블록공중합체가 개시되어 있다. 일본 등록특허 제3337040호에는 폴리카보네이트 및 한쪽 말단이 알킬기 또는 아릴기인 폴리오르가노실록산을 공중합한 이형성, 내충격성 등이 우수한 폴리카보네이트-폴리오르가노실록산 공중합체(AB형 블록공중합체)가 개시되어 있다. 한국 공개특허 제10-2007-0071446호에는 폴리카보네이트 수지에 폴리에테르술폰 수지와 코어-셸 형태의 충격보강재를 포함시켜 내충격성을 유지하면서 내화학적 및 내열성을 개선한 폴리카보네이트 수지 조성물이 개시되어 있으며, 한국 공개특허 제10-2009-0035031호에는 3개 이상의 다른 디하이드록시기로부터 유래된 구조를 포함하는 폴리카보네이트 3량체(terpolymer), 강도 보강제 및 그래프트되지 않은 경질 공중합체를 포함하는 내화학적 및 내스크래치성이 개선된 열가소성 조성물이 개시되어 있다.
- [5] 특히, 미국 특허 제6,657,018호 등에 개시된 유게놀(eugenol) 폴리실록산을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 투명성과 성형성 등이 우수하여 널리 사용되고 있으나, 유게놀의 메톡시기가 전자 밀도를 증가시켜 방향족 고리의 산화를 촉진함으로써, 공중합체의

황색도(yellowness index)를 높이기 쉽다는 단점이 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 저온 내충격성이 우수하고, 황색도(yellowness index)를 개선시킬 수 있는 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 내열성, 내충격성, 투명성, 성형성, 외관 등의 물성이 우수한 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 제공하기 위한 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

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

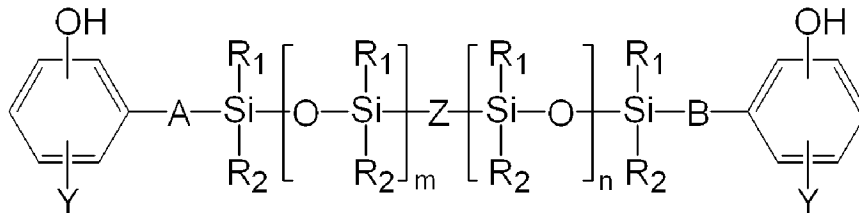
[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 하나의 관점은 폴리실록산에 관한 것이다. 상기 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시된다:

[13] [화학식 1]

[14]

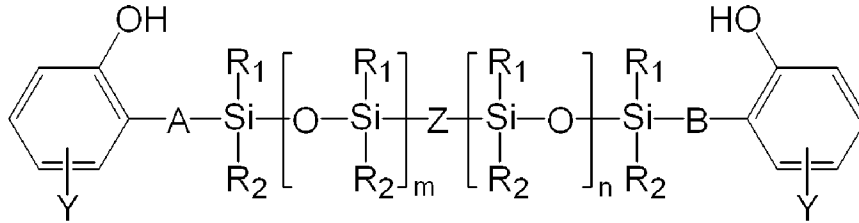


[15] (상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기, 또는 에스테르기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임).

[16] 구체예에서, 상기 폴리실록산은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[17] [화학식 2]

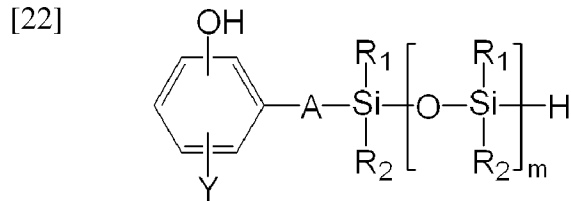
[18]



[19] (상기 화학식 2에서, R_1 , R_2 , A, B, Z, Y, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같음).

[20] 본 발명의 다른 관점은 상기 폴리실록산의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 하기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산과 다이엔을 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 제조하는 단계를 포함한다:

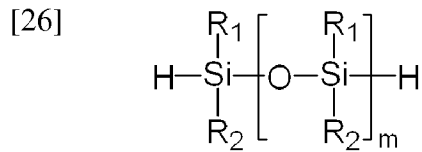
[21] [화학식 6]



[22] (상기 화학식 6에서, R_1 , R_2 , A, Y 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같음).

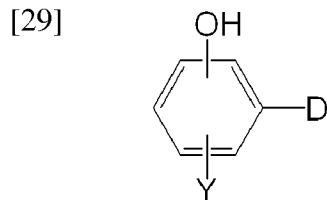
[23] 구체예에서, 상기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산은 하기 화학식 4로 표시되는 하이드라이드로 중결된 실록산을 하기 화학식 5로 표시되는 페놀 유도체와 반응시켜 제조될 수 있다:

[24] [화학식 4]



[25] (상기 화학식 4에서, R_1 , R_2 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같음);

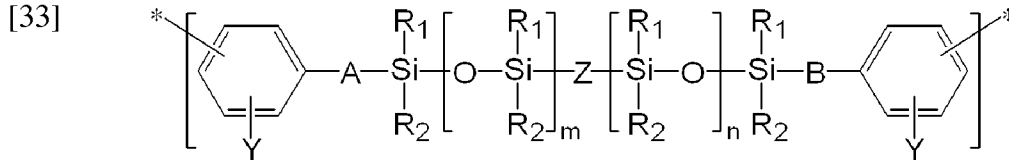
[26] [화학식 5]



[27] (상기 화학식 5에서, Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, D는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기임).

[28] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 폴리실록산을 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 관한 것이다. 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 하기 화학식 7로 표시되는 폴리실록산 단위를 포함한다:

[32] [화학식 7]



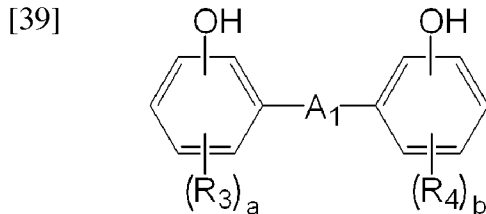
[34] (상기 화학식 7에서, R₁, R₂, A, B, Z, Y, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, *는 폴리카보네이트 단위 연결기임).

[35] 구체예에서, 상기 폴리실록산 단위는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 주쇄에 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[36] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 상기 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산, 방향족 디히드록시 화합물, 및 포스젠계 화합물을 중합하는 단계를 포함한다.

[37] 구체예에서, 상기 방향족 디히드록시 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 방향족 디히드록시 화합물일 수 있다:

[38] [화학식 8]



[40] (상기 화학식 8에서, A₁은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C3-C6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알킬리덴기, -CO-, -S-, 또는 -SO₂-이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임).

[41]

발명의 효과

[42] 본 발명은 황색도 개선에 효과를 줄 수 있는 새로운 말단 작용기를 갖는 폴리실록산을 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 도입함으로써, 저온 내충격성이 우수하고, 황색도(yellowness index)를 개선시킬 수 있으며, 내열성, 내충격성, 투명성, 성형성, 외관 등의 물성이 우수한 신규 폴리실록산, 그 제조방법 및 이를 포함하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[43]

도면의 간단한 설명

[44] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 폴리실록산에 대한 NMR

스펙트럼이다.

[45] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 폴리실록산에 대한 NMR 스펙트럼이다.

[46] 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 대한 NMR 스펙트럼이다.

[47]

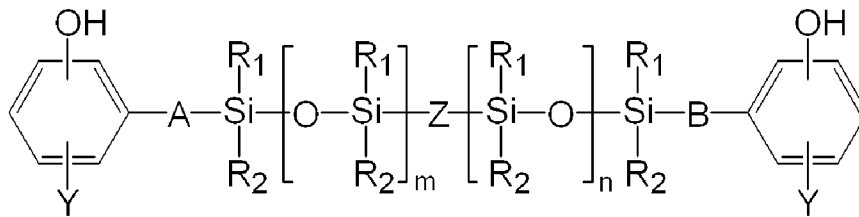
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[48] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[49] 본 발명에 따른 폴리실록산은 하기 화학식 1로 표시된다.

[50] [화학식 1]

[51]



[52] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C10(탄소수 1 내지 10)의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기, 바람직하게는 C1-C6의 알킬기, 더욱 바람직하게는 C1-C3의 알킬기, 예를 들면, 메틸기이다.

[53] 본 발명의 명세서에서, "알킬기"는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다.

[54] A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 (2가) 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 (2가) 탄화수소기이다.

예를 들면, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기, 바람직하게는 C2-C10의 알킬렌기, 더욱 바람직하게는 C2-C6의 알킬렌기, 가장 바람직하게는, 프로필렌기이다.

[55] 본 발명의 명세서에서, "탄화수소기"는 선형, 분지형 또는 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미한다. 또한, 본 발명의 명세서에서, "치환"은 수소 원자가 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 할로젠, 이들의 조합 등의 치환기에 의해 치환된 것을 의미한다. 상기 치환기는 바람직하게는 C1-C6의 알킬기, 더욱 바람직하게는 C1-C3의 알킬기일 수 있다.

[56] Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 (2가) 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 (2가) 탄화수소기이다. 예를 들면, 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하거나 포함하지 않는, 치환 또는 비치환된 C4-C24의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C10-C24의 시클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C10-C24의 아릴렌기, 바람직하게는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을

포함하거나 포함하지 않는, 치환 또는 비치환된 C4-C14의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C10-C14의 시클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C10-C14의 아릴렌기이다.

[57] 본 발명의 화학식의 Si-Z-Si 결합에 있어서, Si는 Z기 자체 또는 Z의 치환기와 결합될 수 있다.

[58] Y는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기(-CN), 또는 에스테르기, 바람직하게는 수소 원자, 시아노기(-CN), 또는 에스테르기, 더욱 바람직하게는 수소 원자이다.

[59] 본 발명에서, Y는 각각의 벤젠 모이어티(moiety)에 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 2개 존재할 수 있다.

[60] m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수, 바람직하게는 10 내지 50의 정수, 보다 바람직하게는 20 내지 40의 정수이다. 예를 들면, m+n은 10 내지 100의 정수일 수 있다.

[61]

[62] 본 발명에 따른 폴리실록산은 실록산 블록 사이에 에스테르 결합, 우레탄 결합 등을 포함하거나 포함하지 않는, 알킬기, 아릴기 또는 시클로알킬기 등을 포함하는 작용기가 첨가된 구조를 갖고 있다. 또한, 상기 실록산 블록에는 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리포스포네이트 등의 고분자와 중합 가능한 히드록시기 말단을 포함하고 있다. 따라서, 실록산-고분자의 중합체의 제조를 위한 실록산 모노머로 사용될 수 있고, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리포스포네이트 등의 축합형 고분자에 알킬기, 아릴기, 시클로알킬기 등의 작용기 자체 또는 이들의 첨가 구조로부터 유래되는 실록산-고분자 공중합체의 물성 조절(tuning)을 가능하게 하거나 새로운 물성의 첨가를 가능하게 할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 폴리실록산은 실록산-고분자 중합체의 모노머로서 새로운 물성의 발현이나 기존 물성의 향상에 기여할 수 있다. 상기 물성으로는 내열성, 내가수분해성, 내화학적성, (저온) 내충격성, 난연성 등을 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

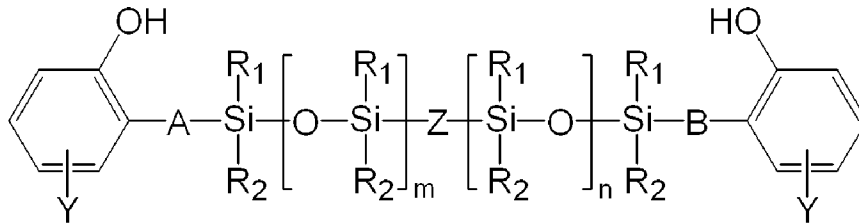
[63] 특히, 폴리실록산에 유게놀(eugenol) 형태의 말단기를 사용할 경우, 유게놀(eugenol)의 메톡시기(MeO-)는 전자 밀도를 증가시켜 방향족 고리의 산화를 촉진하고, 황변 현상을 촉진(황색도(yellowness index) 증가)시키는 반면, 본 발명에 따른 폴리실록산의 말단기는 전자 밀도를 줄여주며, 방향족 고리의 산화를 억제할 수 있는 것으로서, 황색도를 개선할 수 있다.

[64]

[65] 일 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[66] [화학식 2]

[67]



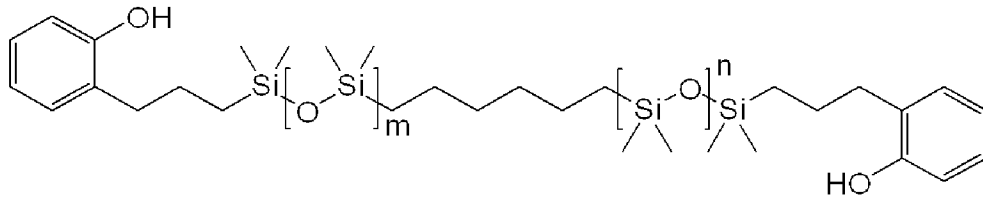
[68] 상기 화학식 2에서, R_1 , R_2 , A, B, Z, Y, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[69]

[70] 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산의 구체적인 예로는 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리실록산을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[71] [화학식 3]

[72]



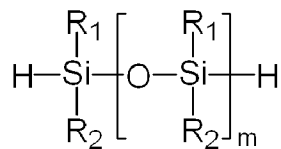
[73] 상기 화학식 3에서, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[74]

[75] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 폴리실록산의 제조방법은, 예를 들면, 하기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산과 다이엔을 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 제조하는 단계(제2 단계)를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산은 하기 화학식 4로 표시되는 하이드라이드로 중결된 실록산을 하기 화학식 5로 표시되는 페놀 유도체와 반응시켜 제조(제1 단계)할 수 있다.

[76] [화학식 4]

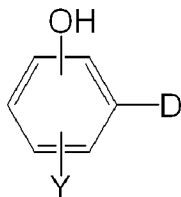
[77]



[78] 상기 화학식 4에서, R_1 , R_2 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[79] [화학식 5]

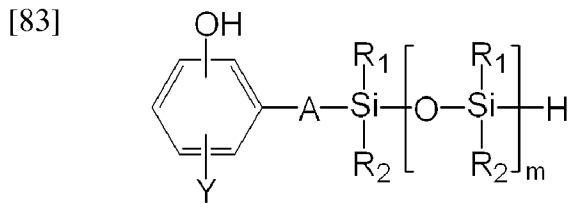
[80]



[81] 상기 화학식 5에서, Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, D는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이다. 예를 들면,

말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬기, 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬기 또는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴기, 바람직하게는 말단이 이중결합인 C2-C10의 알킬기, 더욱 바람직하게는 말단이 이중결합인 C2-C6의 알킬기, 가장 바람직하게는 알릴기이다. 여기서, 상기 페놀 유도체의 D는 하이드라이드로 종결된 실록산과 반응하여 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산의 A를 형성할 수 있는 것이다.

[82] [화학식 6]



[84] 상기 화학식 6에서, R₁, R₂, A, Y 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[85] 여기서, 상기 화학식 4 내지 6로 표시되는 화합물로는, 각각 R₁, R₂, A, D, Y 및 m이 다른 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있으며, A, m 등이 서로 다른 상기 화학식 6로 표시되는 화합물은 다이엔과 반응하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 A, B, m, n 등을 나타낼 수 있다.

[86] 일 구체예에서, 상기 화학식 5 및 6의 수산화기(-OH)기는 벤젠 모이어티의 2번 위치에 결합될 수 있다.

[87]

[88] 제1 단계

[89] 상기 제1 단계는 상기 화학식 4로 표시되는 하이드라이드로 종결된 실록산과 화학식 5로 표시되는 페놀 유도체를 촉매 존재 하에서 반응시켜 상기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산을 합성하는 단계이다.

[90] 상기 촉매로는 백금을 포함하는 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 촉매는 백금 원소 자체 또는 백금을 포함하는 화합물일 수 있고, 바람직하게는, H₂PtCl₆, Pt₂[(CH₂=CH)Me₂Si]₂O₃, Rh[(cod)₂]BF₄, Rh(PPh₃)₄Cl, Pt/C 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 바람직하게는, Pt/C, 예를 들면 10% Pt/C을 사용할 수 있다. 상기 촉매의 사용량은 반응물 전체에 대하여, 예를 들면, 10 내지 500 ppm, 바람직하게는 50 내지 150 ppm일 수 있다.

[91] 상기 반응은 유기 용매에서 수행될 수 있으며, 상기 유기 용매로는 1,2-디클로로에탄, 톨루엔, 자일렌, 디클로로벤젠, 이들의 혼합 용매 등을 예시할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 톨루엔에서 수행될 수 있다.

[92] 상기 반응은 반응물(화학식 4와 화학식 5)의 반응성에 따라 반응 온도와 반응 시간을 조절할 수 있다. 예를 들면, 상기 반응은 반응 온도 60 내지 140°C,

바람직하게는 110 내지 120°C에서, 2 내지 12시간 바람직하게는 3 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

[93] 상기 제1 단계에서 제조된 화학식 4의 화합물은 정제시켜 다음 단계에 사용하거나 또는 추가적인 정제없이 다음 단계에서 인 시투(in situ)로 사용될 수 있다.

[94]

[95] 제2 단계

[96] 제2 단계는 상기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산과 다이엔을 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 제조하는 단계이다.

[97] 상기 다이엔은 상기 화학식 6로 표시되는 화합물과 반응하여, 상기 화학식 1의 Z를 나타낼 수 있는 것으로서, 상기 다이엔의 비한정적인 예로는, 양 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 양 말단이 이중결합이며, 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기를 예시할 수 있으며, 예를 들면, 양 말단이 이중결합이며, 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하거나 포함하지 않는, 치환 또는 비치환된 C4-C24의 선형 또는 분지형의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C10-C24의 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 바람직하게는 양 말단이 이중결합이며, 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하거나 포함하지 않는, 치환 또는 비치환된 C4-C14의 선형 또는 분지형의 포화 또는 불포화 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 C10-C14의 환형의 포화 또는 불포화 탄화수소기일 수 있다.

[98] 예를 들면, 상기 제1 단계를 완료한 후, 상기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산을 정제하지 않고 상기 다이엔을 첨가하여 인 시투로 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 제조할 수 있다.

[99] 모노하이드록시아릴실록산과 다이엔의 반응 시, 반응 온도와 반응 시간은 적절하게 조절할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 단계에서 사용된 반응 온도와 반응 시간을 그대로 사용할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

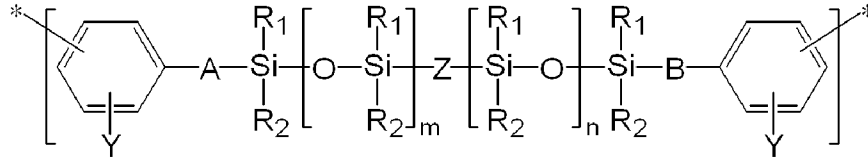
[100] 제조된 폴리실록산은 통상의 방법을 통하여 정제 및 수득될 수 있다. 예를 들면, 제2 단계 완료 후 반응물을 여과하여 촉매를 제거한 후, 얻은 여과액을 농축하여 반응 용매와 저 분자량의 부산물을 제거함으로써 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 얻을 수 있다. 폴리실록산의 순도에 따라 추가적인 정제 과정을 수행할 수 있다.

[101]

[102] 본 발명에 따른 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 하기 화학식 7로 표시되는 폴리실록산 단위를 포함한다.

[103] [화학식 7]

[104]



[105] 상기 화학식 7에서, R_1 , R_2 , A , B , Z , Y , m 및 n 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, *는 폴리카보네이트 단위 연결기이다.

[106] 상기 폴리실록산 단위는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 주쇄에 포함되며, 예를 들면, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 저온 내충격성이 우수하고, 황색도(yellowness index: YI)가 개선될 수 있다.

[107] 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 예를 들면, 실리콘 함량이 1 내지 4 중량% 기준에서, 2.5 mm 두께 시편의 헤이즈가 11% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10.5%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3%일 수 있다.

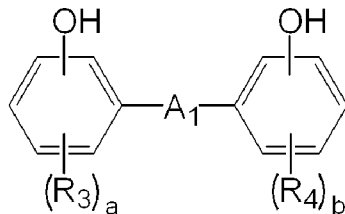
[108] 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 중량평균분자량은 예를 들면, 8,000 내지 100,000 g/mol일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[109]

[110] 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산, 방향족 디히드록시 화합물, 예를 들면, 하기 화학식 8로 표시되는 방향족 디히드록시 화합물 및 포스젠계 화합물을 중합하여 제조될 수 있다.

[111] [화학식 8]

[112]



[113] 상기 화학식 8에서, A_1 은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C3-C6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알킬리덴기, $-CO-$, $-S-$, 또는 $-SO_2-$ 이고, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이며, a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[114] 여기서, 상기 치환은 수소 원자가 할로젠기, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 할로알킬기, C6-C30의 아릴기, C2-C30의 헤테로아릴기, C1-C20의 알콕시기, 이들의 조합 등의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[115] 상기 방향족 디히드록시 화합물의 구체적인 예로는, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산,

- 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판,
 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등을 예시할 수 있다.
 바람직하게는 상기 방향족 디히드록시 화합물로서,
 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판,
 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 또는
 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로hex산을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는
 비스페놀-A 라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판을 사용할 수 있다.
- [116] 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산 및 방향족 디히드록시 화합물 100
 중량부에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산의 함량은 예를 들면, 0.1
 내지 20 중량부, 바람직하게는 5 내지 15 중량부이고, 상기 방향족 디히드록시
 화합물의 함량은 예를 들면, 80 내지 99.9 중량부, 바람직하게는 85 내지 95
 중량부이다. 상기 범위에서 저온 내충격성이 우수하고, 황색도(yellowness index:
 YI)가 개선될 수 있다.

[117]

- [118] 본 발명에 사용되는 포스겐계 화합물로는 예를 들면, 포스겐, 트리포스겐,
 디포스겐 등을 예시할 수 있으며, 상기 포스겐계 화합물의 사용량은 통상적인
 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체 제조 시의 사용량과 동일하게 사용할 수
 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [119] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법은 염기성
 수용액에 방향족 디히드록시 화합물을 투입한 후, 유기용매, 상기 화학식 1로
 표시되는 폴리실록산을 투입 및 혼합하고, 포스겐계 화합물을 투입하여
 계면중합으로 제조할 수 있다. 이와 같이 계면중합을 적용함으로써 용융중합에
 비해 현저히 우수한 투명성을 확보할 수 있다.

[120]

발명의 실시를 위한 형태

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

[122]

[123] 실시예

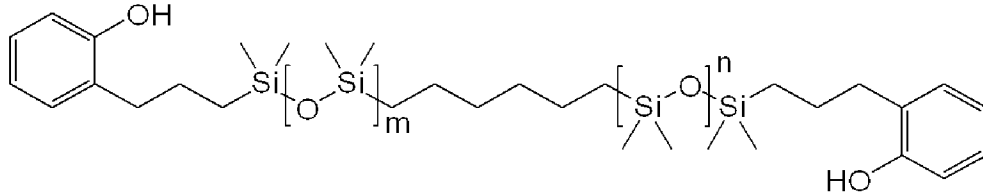
[124] 실시예 1: 폴리실록산의 제조

- [125] 반응 용기에 옥타메틸시클로테트라실란 344.5 g(1.16 mol), 테트라메틸디실란
 52.0 g(0.375 mol) 및 트리플루오르메탄술폰산 500.0 ml을 첨가하고 25°C에서
 24시간 동안 교반시켰다. MgO 14 g을 첨가하여 1시간 교반시켰다. 교반시킨
 반응물은 여과한 후, 미반응물을 고온 진공 하에서 제거하여
 올리고디메틸실록산 300 g을 얻었다. 상기 올리고디메틸실록산 300 g과 톨루엔
 270 ml에 Pt/C 0.5 g을 첨가한 후 교반시키며 110°C로 가열하였다. 다음으로,

2-알릴페놀 28.2 g(0.21 mol)과 톨루엔 30 ml의 혼합 용액을 천천히 적가하였다. 2-알릴페놀을 적가한 후, 1,5-헥사디엔 9 g(0.11 mol)을 적가하였고, 110°C에서 1시간 교반시킨 후, 25°C로 냉각시켰다. 반응물을 여과한 후, 미반응물을 고온 진공 하에서 제거하여, 오일 상태의 하기 화학식 3a로 표시되는 폴리실록산 A 320 g을 얻었다. 제조된 폴리실록산에 대한 NMR(Briker AVANCE III & Ultrashield Magnet사, 300MHz) 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[126] [화학식 3a]

[127]



[128] (상기 화학식 3a에서, m+n은 40임)

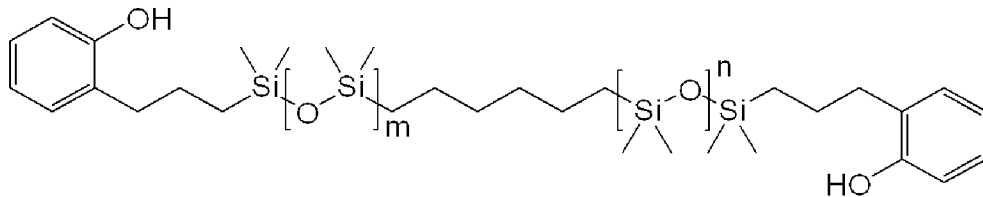
[129]

[130] 실시예 2: 폴리실록산의 제조

[131] 상기 테트라메틸디실란 52.0 g(0.375 mol) 대신에, 테트라메틸디실란 26.0 g(0.129 mol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 오일 상태의 하기 화학식 3b로 표시되는 폴리실록산 B 290 g을 얻었다. 제조된 폴리실록산에 대한 NMR(Briker AVANCE III & Ultrashield Magnet사, 300MHz) 스펙트럼을 도 2에 나타내었다.

[132] [화학식 3b]

[133]



[134] (상기 화학식 3b에서, m+n은 60임)

[135]

[136] 실시예 3: 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조

[137] 유리 교반 반응기에 H₂O 7,000 ml, 50% NaOH 수용액 2,000 ml, 및 2,2-비스(4-히드록시 페닐)프로판(BPA) 1,500 g(6570.6 mmol)를 첨가한 후, 강하게 교반하고 용액 온도를 20 내지 25°C로 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 t-부틸 페놀 41.5 g(275.9 mmol), 메틸렌 클로라이드 3000 ml, 및 상기 폴리실록산 A(실시예 1) 112.4 g(34.2 mmol)을 첨가한 후, 트리포스젠 974.91 g(9855.9 mmol)이 녹아 있는 메틸렌 클로라이드 용액 3,000 ml를 1시간 동안 천천히 반응기에 투입하고, 용액 온도를 20 내지 25°C로 유지하면서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 트릴에틸아민 7.8 g(77.1 mmol)을 투입하고, 용액 온도를 30 내지 35°C로 유지하면서 2시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후,

유기층을 분리하고 10% HCl 용액 7,000 ml를 가하여 중화한 다음, pH가 중성에 도달할 때까지 물로 여러 번에 걸쳐 세정하였다. 세정 후 유기층의 용매를 내려 받고 트리믹서(제조사: Inoue사, 장치명: TX-15)를 사용하여 건조함으로써, 분말 상태의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 DOSY(Diffusion Ordered Spectroscopy) 분석 결과, 폴리실록산이 폴리카보네이트의 주쇄 안에 결합되어 존재함을 확인하였으며, $^1\text{H NMR}$ 로 분석한 결과 Si 함량은 2.1 중량%이었다. GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)은 20,846 g/mol이었다. 제조된 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체에 대한 NMR(Bruker AVANCE III & Ultrashield Magnet사, 300MHz) 스펙트럼을 도 3에 나타내었다.

[138]

[139] 실시예 4: 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조

[140] 상기 폴리실록산 A 대신에, 폴리실록산 B(실시예 2) 109.9 g(26.3 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 분말 상태의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 DOSY 분석 결과 실록산 폴리머가 폴리카보네이트의 주쇄안에 결합되어 존재함을 확인하였으며, $^1\text{H NMR}$ 로 분석한 결과 Si 함량은 2.1 중량%이었다. GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)은 20,235 g/mol이었다.

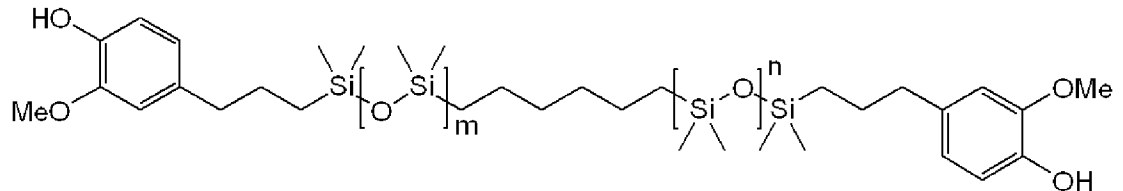
[141]

[142] 비교예 1: 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조

[143] 상기 폴리실록산 A 대신에, 하기 화학식 9a로 표시되는 폴리실록산 C 114.5 g(34.2 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 분말 상태의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체의 DOSY 분석 결과 실록산 폴리머가 폴리카보네이트의 주쇄안에 결합되어 존재함을 확인하였으며, $^1\text{H NMR}$ 로 분석한 결과 Si 함량은 2.1 중량%이었다. GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)은 20,750 g/mol이었다.

[144] [화학식 9a]

[145]



[146] (상기 화학식 9a에서, m+n은 40이다.)

[147]

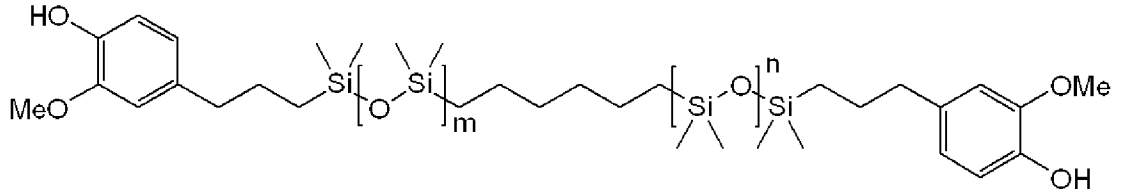
[148] 비교예 2: 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조

[149] 상기 폴리실록산 A 대신에, 하기 화학식 9b로 표시되는 폴리실록산 D 110.1 g(22.8 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 분말 상태의 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체를 얻었다. 얻어진

공중합체의 DOSY 분석 결과 실록산 폴리머가 폴리카보네이트의 주쇄안에 결합되어 존재함을 확인하였으며, $^1\text{H NMR}$ 로 분석한 결과 Si 함량은 2.0 중량%이었다. GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)는 20,142 g/mol이었다.

[150] [화학식 9b]

[151]



[152] (상기 화학식 9b에서, m+n은 60이다.)

[153]

[154] 물성 측정 방법

[155] 실시예 3 및 4와 비교예 1 및 2에서 제작한 공중합체를 120°C에서 4시간 건조 후, 10 Oz. 사출기에서 성형 온도 270 내지 290°C, 금형 온도 70°C 조건으로 사출하여 2.5mm 두께의 시편을 제조하고 하기 방법으로 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[156]

[157] (1) 황색도(Yellowness Index: YI) 평가: YI는 KONIKA MINOLTA사의 Spectrophotometer(CM-3600d)를 사용하여 2.5mm 두께의 시편에 대해 측정하였다.

[158]

[159] (2) Haze(%) 및 투과도(%) 평가: Haze 및 투과도는 NIPPON DENSHOKU사의 Haze Meter(NDH-5000)를 사용하여 2.5mm 두께의 시편에 대해 측정하였다.

[160]

[161] 표 1

[Table 1]

	Si No.	Si 함량(wt%)	분자량(Mw)	YI	Haze(%)	투과도(%)
실시예 3	40	2.1	20,846	20.8	1.8	85.8
실시예 4	60	2.1	20,235	16.7	2.5	83.8
비교예 1	40	2.1	20,750	31.7	1.8	82.8
비교예 2	60	2.0	20,142	32.1	4.2	81.3

[162]

[163] 상기 표 1의 결과로부터, 본 발명에 따른 말단기를 포함하는 폴리실록산(실시예 1 및 2)으로부터 제조된 폴리카보네이트-폴리실록산

공중합체(실시예 3 및 4)는, 유게놀(eugenol) 형태의 말단기를 포함하는 폴리실록산으로부터 제조된 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체(비교예 1 및 2)에 비하여, 황색도(YI)가 월등히 개선되고, 투과도가 우수함을 알 수 있다. 또한, 실리콘 수(m+n)가 높은 실시예 4의 경우, 비교예 2에 비해 헤이즈가 현저히 감소한 것을 알 수 있다.

[164]

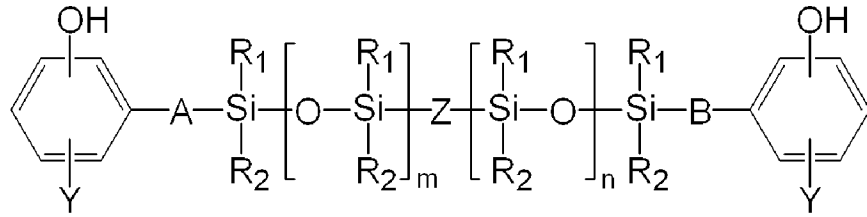
[165] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산:

[화학식 1]

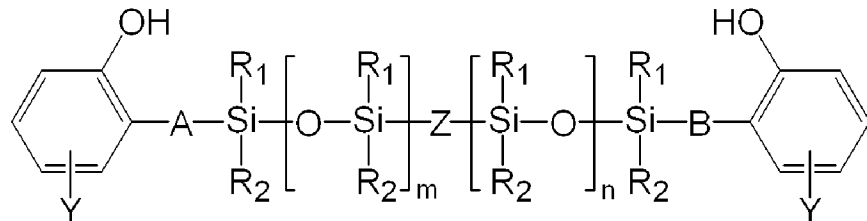


(상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기, 또는 에스테르기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임).

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 폴리실록산은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리실록산:

[화학식 2]

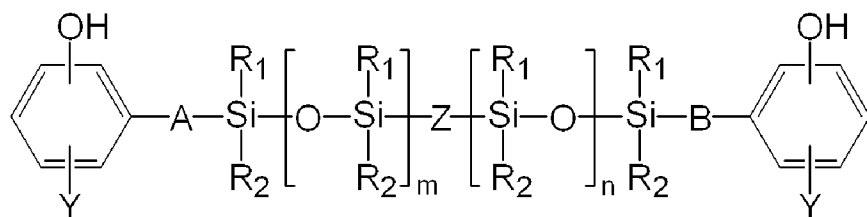


(상기 화학식 2에서, R_1 , R_2 , A, B, Z, Y, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[청구항 3]

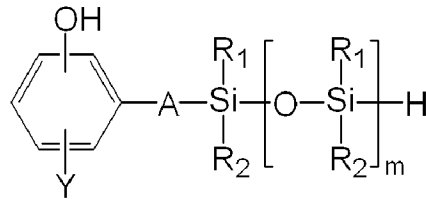
하기 화학식 6으로 표시되는 모노하이드록시실록산과 다이엔을 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실록산의 제조방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기, 또는 에스테르기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임);

[화학식 6]

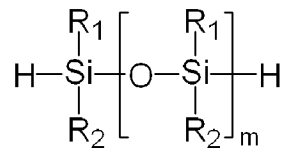


(상기 화학식 6에서, R_1 , R_2 , A, Y 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

[청구항 4]

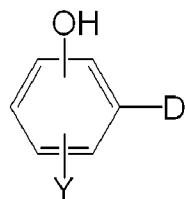
제3항에 있어서, 상기 화학식 6으로 표시되는
 모노하이드록시실록산은 하기 화학식 4로 표시되는
 하이드라이드로 종결된 실록산을 하기 화학식 5로 표시되는 페놀
 유도체와 반응시켜 제조된 것을 특징으로 하는
 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체:

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, R_1 , R_2 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같음);

[화학식 5]



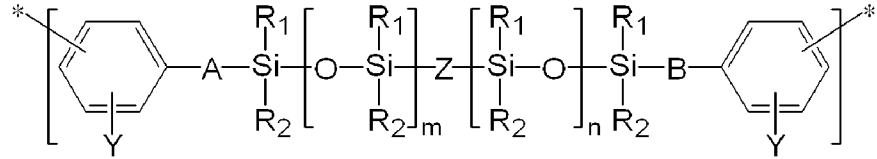
(상기 화학식 5에서, Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, D는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 말단이 이중결합인 치환 또는 비치환된

C2-C20의 탄화수소기임).

[청구항 5]

하기 화학식 7로 표시되는 폴리실록산 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체:

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄 결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기, 또는 에스테르기이고, m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수이며, *는 폴리카보네이트 단위 연결기임).

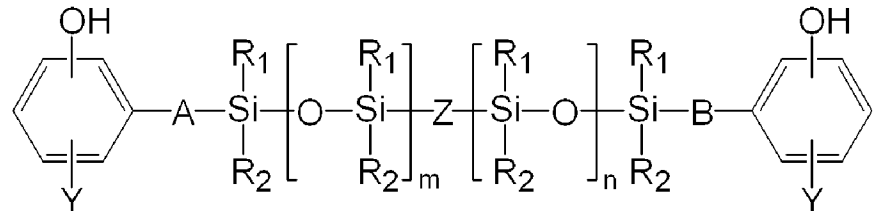
[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 폴리실록산 단위는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 주쇄에 0.1 내지 20 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체.

[청구항 7]

하기 화학식 1로 표시되는 폴리실록산, 방향족 디히드록시 화합물, 및 포스젠계 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



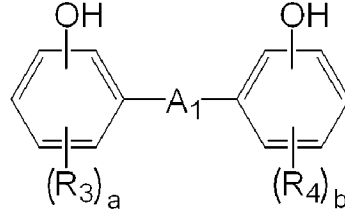
(상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로젠 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A 및 B는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Z는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기, 또는 에스테르 결합, 우레탄

결합 또는 이들의 조합을 포함하는 치환 또는 비치환된 C1-C24의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠, C1-C18의 할로젠화 알킬기, 시아노기, 또는 에스테르기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 4 내지 100의 정수임).

[청구항 8]

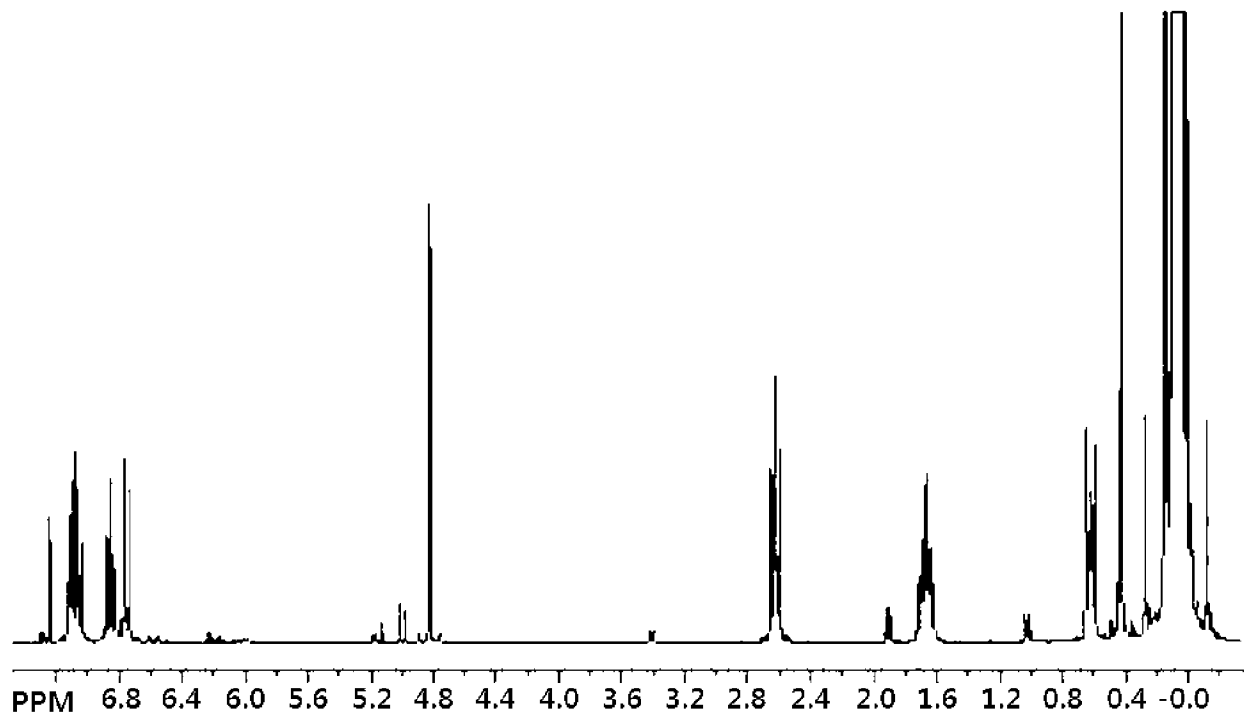
제7항에 있어서, 상기 방향족 디히드록시 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체의 제조방법:

[화학식 8]

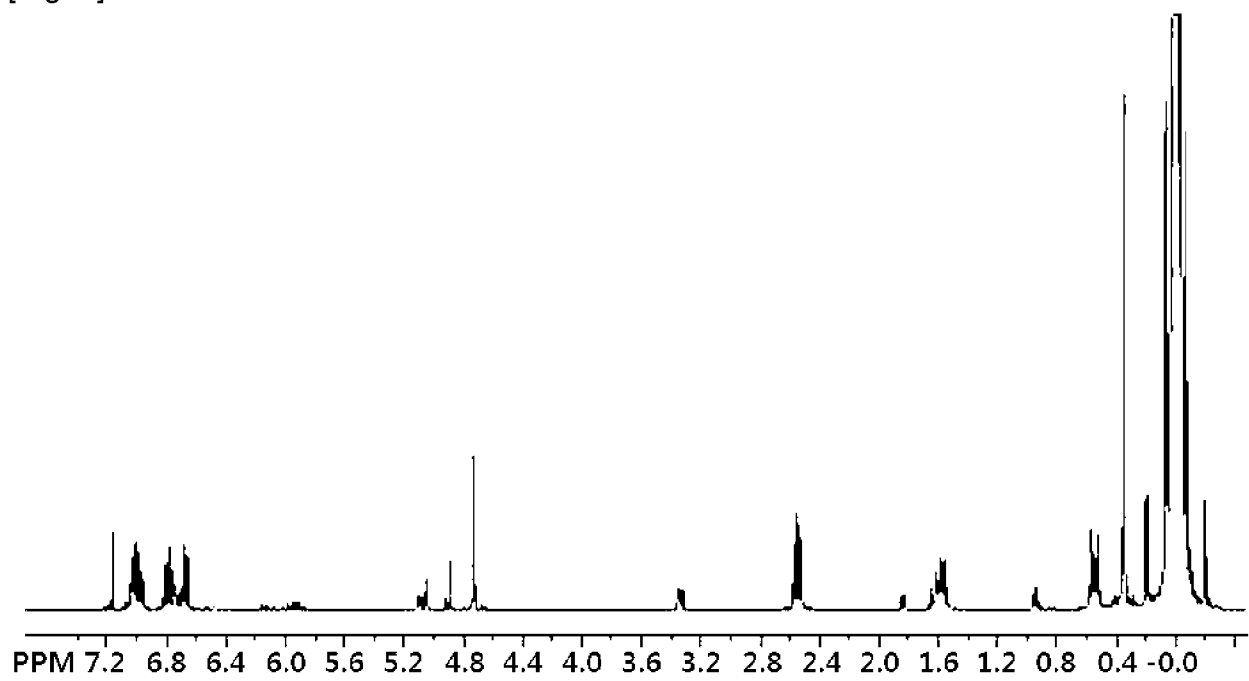


(상기 화학식 8에서, A₁은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1-C5의 알킬리덴기, 치환 또는 비치환된 C3-C6의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5-C6의 시클로알킬리덴기, -CO-, -S-, 또는 -SO₂-이고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기이며, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수임).

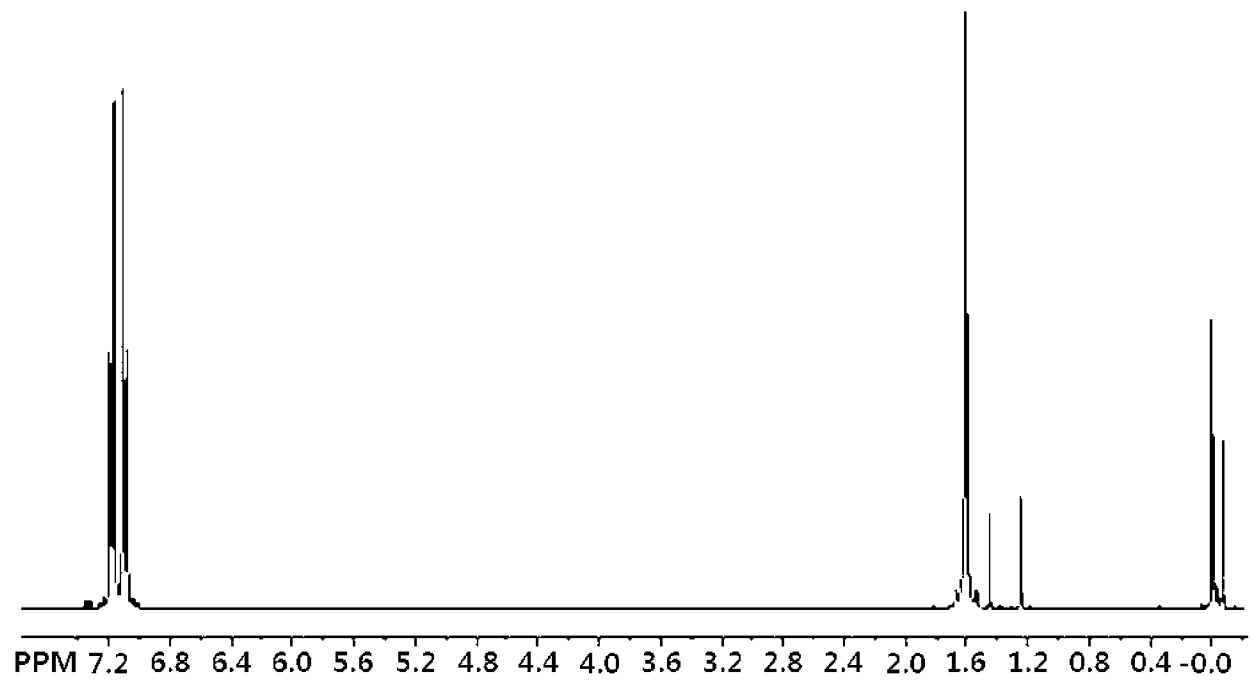
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/008882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 77/04; C08G 77/42; C08G; C08L 69/00; C08G 64/14; C08L 83/04; C08G 64/08; C08G 65/331

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: polysiloxane, polycarbonate, copolymer, eugenol, phosgene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004-076512 A2 (GENERAL ELECTRIC COMPANY et al.) 10 September 2004 See abstract; claims 1,49	1-8
A	JP 07-002999 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 06 January 1995 See claim 1	1-8
A	US 2007-0208144 A1 (DELSMAN, Erik, R. et al.) 06 September 2007 See abstract; claim 1	1-8
A	KR 10-0814362 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 18 March 2008 See abstract; claim 1	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 MARCH 2013 (22.03.2013)

Date of mailing of the international search report

25 MARCH 2013 (25.03.2013)

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/KR2012/008882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2004-076512 A2	10.09.2004	CN 100469838 C0	18.03.2009
		CN 100551948 C	21.10.2009
		CN 101121789 A	13.02.2008
		CN 101121789 C0	13.02.2008
		CN 102161753 A	24.08.2011
		CN 1751096 A	22.03.2006
		CN 1798791 A	05.07.2006
		CN 1798791 C0	05.07.2006
		EP 1597317 A2	23.11.2005
		EP 1611176 A2	04.01.2006
		JP 04-620657 B2	05.11.2010
		JP 2006-518803 A	17.08.2006
		JP 2006-518803 T	17.08.2006
		JP 2006-523243 A	12.10.2006
		JP 4620657 B2	26.01.2011
		KR 10-1102637 B1	04.01.2012
		KR 10-2005-0107583 A	14.11.2005
		WO 2004-076512 A3	10.11.2005
		WO 2004-076512 A3	10.09.2004
		WO 2004-076512 A8	21.10.2004
WO 2004-076541 A2	10.09.2004		
WO 2004-076541 A3	10.09.2004		
JP 07-002999 A	06.01.1995	DE 69413878 D1	19.11.1998
		DE 69413878 T2	12.05.1999
		EP 0626416 A2	30.11.1994
		EP 0626416 A3	28.12.1994
		EP 0626416 B1	14.10.1998
		ES 2122170 T3	16.12.1998
		JP 03-111135 B2	14.09.2000
		JP 3111135 B2	20.11.2000
		US 05932677A A	03.08.1999
		US 2007-0208144 A1	06.09.2007
JP 2009-528428 A	06.08.2009		
US 2007-0208145 A1	06.09.2007		
US 2007-0208159 A1	06.09.2007		
US 2008-0275185 A1	06.11.2008		
WO 2007-106296 A2	20.09.2007		
WO 2007-106296 A3	20.09.2007		
KR 10-0814362 B1	18.03.2008		
		CN 101583668 B	16.11.2011
		JP 2010-514892 A	06.05.2010
		US 2009-0253856 A1	08.10.2009
		US 8293839 B2	23.10.2012
		WO 2008-082223 A1	10.07.2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 77/04; C08G 77/42; C08G; C08L 69/00; C08G 64/14; C08L 83/04; C08G 64/08; C08G 65/331

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: 폴리실록산, 폴리카보네이트, 공중합체, 유계놀, 포스젠

C. 관련 문헌

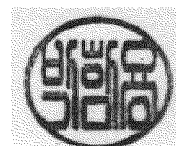
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 2004-076512 A2 (GENERAL ELECTRIC COMPAGNY 외 6명) 2004.09.10 요약; 청구항1,49 참조	1-8
A	JP 07-002999 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1995.01.06 청구항1 참조	1-8
A	US 2007-0208144 A1 (ERIK, R. DELSMAN 외3명) 2007.09.06 요약; 청구항1 참조	1-8
A	KR 10-0814362 B1 (제일모직주식회사) 2008.03.18 요약; 청구항1 참조	1-8

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2013년 03월 22일 (22.03.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 03월 25일 (25.03.2013)
--	--

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 2004-076512 A2	2004.09.10	CN 100469838 C0	2009.03.18
		CN 100551948 C	2009.10.21
		CN 101121789 A	2008.02.13
		CN 101121789 C0	2008.02.13
		CN 102161753 A	2011.08.24
		CN 1751096 A	2006.03.22
		CN 1798791 A	2006.07.05
		CN 1798791 C0	2006.07.05
		EP 1597317 A2	2005.11.23
		EP 1611176 A2	2006.01.04
		JP 04-620657 B2	2010.11.05
		JP 2006-518803 A	2006.08.17
		JP 2006-518803 T	2006.08.17
		JP 2006-523243 A	2006.10.12
		JP 4620657 B2	2011.01.26
		KR 10-1102637 B1	2012.01.04
		KR 10-2005-0107583 A	2005.11.14
		WO 2004-076512 A3	2005.11.10
		WO 2004-076512 A3	2004.09.10
		WO 2004-076512 A8	2004.10.21
WO 2004-076541 A2	2004.09.10		
WO 2004-076541 A3	2004.09.10		
JP 07-002999 A	1995.01.06	DE 69413878 D1	1998.11.19
		DE 69413878 T2	1999.05.12
		EP 0626416 A2	1994.11.30
		EP 0626416 A3	1994.12.28
		EP 0626416 B1	1998.10.14
		ES 2122170 T3	1998.12.16
		JP 03-111135 B2	2000.09.14
		JP 3111135 B2	2000.11.20
		US 05932677A A	1999.08.03
US 2007-0208144 A1	2007.09.06	EP 2032628 A2	2009.03.11
		JP 2009-528428 A	2009.08.06
		US 2007-0208145 A1	2007.09.06
		US 2007-0208159 A1	2007.09.06
		US 2008-0275185 A1	2008.11.06
		WO 2007-106296 A2	2007.09.20
		WO 2007-106296 A3	2007.09.20
KR 10-0814362 B1	2008.03.18	CN 101583668 A	2009.11.18
		CN 101583668 B	2011.11.16
		JP 2010-514892 A	2010.05.06
		US 2009-0253856 A1	2009.10.08
		US 8293839 B2	2012.10.23
		WO 2008-082223 A1	2008.07.10