(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 11 월 7 일 (07.11.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/212171 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) *C08K 5/521* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08L 83/10 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/004612

(22) 국제출원일: 2019 년 4 월 17 일 (17.04.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0049555 2018 년 4 월 30 일 (30.04.2018) KR

(71) 출원인: 롯데첨단소재(주) (**LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.**) [KR/KR]; 59616 전라남도 여수시 여수산단로 334-27, Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자: 정혁진 (**JEONG, Hyuk Jin**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 구자관 (**KOO, Ja Kwan**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 이우진 (**LEE, Woo Jin**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 강태곤 (**KANG, Tae Gon**); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주 (**AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP**); 06253 서울시 강남구 강남대로 302, 동희빌딩 13-14층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2019/212171 A1

(54) **Title:** POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE FORMED THEREFROM

(54) **발명의 명칭:** 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품

(57) **Abstract:** A polycarbonate resin composition of the present invention is characterized by comprising a polycarbonate resin; a polysiloxane-polycarbonate copolymer resin; silicone gum; a metal inorganic compound; a phosphorus flame retardant; and an inorganic filler. The polycarbonate resin composition has excellent properties in terms of flame retardancy, low heat generation characteristics, flame propagation characteristics, low flammability, etc., and does not have smoke toxicity.

(57) **요약서:** 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지; 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지; 실리콘 검(gum); 금속 무기화합물; 인계 난연제; 및 무기 충진제;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등이 우수하고, 연기 독성이 없다.

명세서

발명의 명칭: 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품

기술분야

[1] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등이 우수하고, 연기 독성이 없는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 종래에는 자동차, 철도 차량과 같은 운송용 장비의 내장재 및 외장재로는 주로 금속(steel) 소재들이 사용되어 왔다. 그러나, 최근 연비 개선 요구가 증대됨에 따라 금속 소재를 경량의 플라스틱 소재로 대체하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 운송용 장비에 적용되는 소재의 경우, 승객의 안정성 등을 확보하기 위해 화재 발생 시 연기의 발생을 방지 또는 저감할 수 있는 저연성과 난연성, 저발열 특성, 연기 무독성 등이 엄격하게 요구된다.

[4] 폴리카보네이트 수지는 성형성과 내충격성, 인장 강도 등의 기계적 물성이 우수하고, 전기 특성, 투명성 등이 우수하여 자동차 및 전자 제품 등에 폭넓게 사용되고 있다. 종래에는 폴리카보네이트 수지에 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 수지를 블랜딩하고, 인계 난연제를 첨가한 폴리카보네이트 수지 조성물이 많이 사용되었다. 이러한 폴리카보네이트 수지 조성물은 성형성, 내열성, 방습성, 내충격성 및 방염성이 우수하다는 장점이 있으나, 연소 시에 연기가 과량으로 발생하기 때문에 운송용 장비의 소재로는 적합하지 않았다. 이 때문에 종래에는 운송 분야에서 폴리이미드 수지나 폴리아미드 수지와 같은 수지들이 주로 사용되어 왔다. 그러나, 상기 폴리이미드 수지 및 폴리아미드 수지는 가격이 고가일 뿐 아니라, 성형성이 나쁘고, 폴리카보네이트 수지에 비해 기계적 물성이 떨어진다는 단점이 있다.

[5] 따라서, 폴리카보네이트 수지 본래의 우수한 내충격성, 내열성, 성형성 등을 유지하면서, 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등이 우수하고, 연기 독성이 없는 폴리카보네이트 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

[6] 본 발명의 배경기술은 대한민국 공개특허 10-2012-0078559호 등에 개시되어 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등이 우수하고,

연기 독성이 없는 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[9] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.

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

[11]

과제 해결 수단

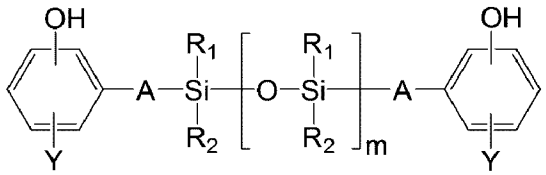
[12] 1. 본 발명의 하나의 관점은 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지;
폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지; 실리콘 검(gum); 금속 무기화합물; 인계 난연제; 및 무기 충진제;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[13] 2. 상기 1 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 약 70 내지 약 90 중량% 및 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지 약 10 내지 약 30 중량%를 포함하는 기초 수지 약 100 중량부; 상기 실리콘 검 약 1 내지 약 30 중량부; 상기 금속 무기화합물 약 1 내지 약 20 중량부; 상기 인계 난연제 약 5 내지 약 30 중량부; 및 상기 무기 충진제 약 10 내지 약 60 중량부;를 포함할 수 있다.

[14] 3. 상기 1 또는 2 구체예에서, 상기 실리콘 검 및 금속 무기화합물의 중량비(실리콘 검:금속 무기화합물)는 약 0.5 : 1 내지 약 1.5 : 1일 수 있다.

[15] 4. 상기 1 내지 3 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 실록산 화합물, 방향족 디히드록시 화합물 및 카보네이트 전구체를 반응시켜 제조한 것일 수 있다:

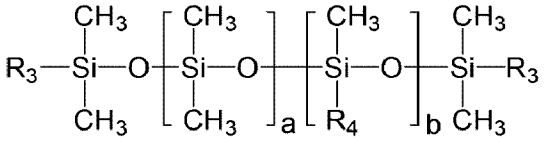
[16] [화학식 1]

[17] 

[18] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C1-C18의 할로겐화 알킬기, 시아노기(-CN), 또는 에스테르기이며, m은 약 2 내지 약 1,000이다.

[19] 5. 상기 1 내지 4 구체예에서, 상기 실리콘 검은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 수지이며, 중량평균분자량이 약 400,000 내지 약 1,000,000 g/mol이고, 25℃에서, 브룩필드 점도계로 측정한 점도가 약 10,000 내지 약 60,000 mm^2/s일 수 있다:

[20] [화학식 2]

[21] 

[22] 상기 화학식 2에서, R_3는 메틸기, 비닐기 또는 수산화기이고, R_4는 메틸기 또는 비닐기이며, a 및 b는 몰비로서, 각각 1 내지 99 및 1 내지 99이다.

[23] 6. 상기 1 내지 5 구체예에서, 상기 금속 무기화합물은 붕산아연, 붕산아연 수화물, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 황화아연, 산화아연, 산화티탄, 마그네슘칼슘카보네이트, 탄산마그네슘, 탄산칼슘 및 황산마그네슘 수화물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[24] 7. 상기 1 내지 6 구체예에서, 상기 인계 난연제는 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트) 약 50 내지 약 70 중량% 및 비페놀 비스(디페닐포스페이트) 약 30 내지 약 50 중량%를 포함할 수 있다.

[25] 8. 상기 1 내지 7 구체예에서, 상기 무기 충진제는 판상 무기 충진제를 포함할 수 있다.

[26] 9. 상기 1 내지 8 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정한 0.75 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있다.

[27] 10. 상기 1 내지 9 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5660-1 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 100 mm × 100 mm × 2 내지 4 mm 시편의 최대 평균열발열률 MARHE가 약 50 내지 약 90 kW/m^{2}일 수 있다.

[28] 11. 상기 1 내지 10 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5658-2 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 800 mm × 150 mm × 2 내지 4 mm 시편의 임계 연소 열량 CFE가 약 18 내지 약 30 kW/m^{2}일 수 있다.

[29] 12. 상기 1 내지 11 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분 비광학 밀도 Ds(4)가 약 90 내지 약 300일 수 있다.

[30] 13. 상기 1 내지 12 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분간의 축적 연기량 VOF(4)가 약 110 내지 약 600 분일 수 있다.

[31] 14. 상기 1 내지 13 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 연기 독성 CIT가 약 0.005 내지 약 0.9일 수 있다.

[32] 15. 본 발명의 다른 관점은 상기 1 내지 14 중 어느 하나에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

[33]

발명의 효과

[34] 본 발명은 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등이 우수하고, 연기

독성이 없는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 가진다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[37] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지; (B) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지; (C) 실리콘 검(gum); (D) 금속 무기화합물; (E) 인계 난연제; 및 (F) 무기 충진제;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[38] 본 명세서에서, 수치범위를 나타내는 "a 내지 b"는 "≥a 이고 ≤b"으로 정의한다.

[39]

[40] (A) 폴리카보네이트 수지

[41] 본 발명에 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다. 예를 들면, 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스겐, 할로겐 포르메이트, 탄산 디에스테르 등의 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

[42] 구체예에서, 상기 디페놀류로는 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판,
2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 또는
1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산을 사용할 수 있고, 구체적으로, 비스페놀-A라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[43] 구체예에서, 상기 카보네이트 전구체로는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 디시클로헥실카보네이트, 디페닐카보네이트, 디토릴카보네이트, 비스(클로로페닐)카보네이트, m-크레실카보네이트, 디나프틸카보네이트, 카보닐클로라이드(포스겐), 디포스겐, 트리포스겐, 카보닐브로마이드, 비스할로포르메이트 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[44] 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 예를 들면 중합에 사용되는 디페놀류 전체에 대하여, 약 0.05 내지 약 2 몰%의 3가 또는 그

이상의 다관능 화합물, 구체적으로, 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다.

[45] 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예를 들면, 2관능 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

[46] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 10,000 내지 약 200,000 g/mol, 예를 들면 약 15,000 내지 약 40,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 강성, 내열성 등이 우수할 수 있다.

[47] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 (A) 폴리카보네이트 수지 및 (B) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지(A+B) 100 중량% 중, 약 70 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 75 내지 약 85 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 내충격성, 내열성, 성형성(유동성) 등이 우수할 수 있다.

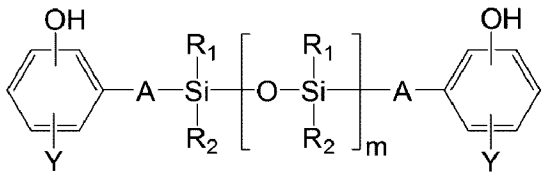
[48]

[49] (B) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지

[50] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지는 폴리카보네이트 수지 조성물의 내충격성, 난연성, 내후성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 폴리카보네이트 블록 및 폴리실록산 블록을 포함하는 것이다. 예를 들면, 폴리카보네이트 블록/폴리실록산 블록/폴리카보네이트 블록의 트리블록 공중합체(triblock copolymer) 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지로는 하기 화학식 1로 표시되는 실록산 화합물, 방향족 디히드록시 화합물 및 카보네이트 전구체를 반응시킴으로써 제조되는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지를 사용할 수 있다.

[51] [화학식 1]

[52]



[53] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C1-C18의 할로겐화 알킬기, 시아노기(-CN), 또는 에스테르기이며, m은 약 2 내지 약 1,000,

예를 들면 약 4 내지 약 120, 구체적으로 약 10 내지 약 100일 수 있다.

[54] 구체예에서, 상기 방향족 디히드록시 화합물(디페놀류)로는 통상적인 폴리카보네이트 수지 제조 시 사용되는 방향족 디히드록시 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는, 비스페놀 A라고도 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

[55] 구체예에서, 상기 카보네이트 전구체로는 포스겐, 트리포스겐, 디아릴 카보네이트, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 디아릴 카보네이트로는 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들은 단독 또는 2종 이상 사용될 수 있으며, 예를 들면 디페닐 카보네이트 등이 사용될 수 있다.

[56] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상기 방향족 디히드록시 화합물로부터 유도되는 폴리카보네이트 블록 약 10 내지 약 99 중량%, 예를 들면 약 50 내지 약 95 중량%, 및 상기 실록산 화합물로부터 유도되는 폴리실록산 블록 약 1 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 5 내지 약 50 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 난연성, 내후성 등이 우수할 수 있다.

[57] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 10,000 내지 약 50,000 g/mol, 예를 들면 약 15,000 내지 약 30,000 g/mol일 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 ISO 1133에 의거하여 300℃, 1.2 kg 하중 조건에서 측정한 용융흐름지수(melt-flow index: MI)가 약 5 내지 약 40 g/10분, 예를 들면 약 10 내지 약 30 g/10분일 수 있다. 상기 범위에서 우수한 기계적 물성, 사출 유동성, 이들의 물성 발란스를 갖는 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[58] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 계면 축중합, 유화 중합 방법 등을 사용하여, 상기 방향족 디히드록시 화합물, 카보네이트 전구체 및 실록산 화합물을 공중합할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트-폴리실록산 공중합체는 상업적으로 시판되는 제품을 사용할 수도 있다.

[59] 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지는 (A)

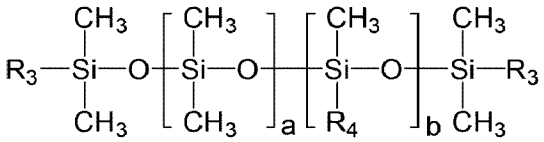
폴리카보네이트 수지 및 (B) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지를 포함하는 기초 수지(A+B) 100 중량% 중, 약 10 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 15 내지 약 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 내충격성, 난연성, 내후성 등이 우수할 수 있다.

[60]

[61] (C) 실리콘 검

[62] 본 발명의 일 구체예에 따른 실리콘 검(gum)은 금속 무기화합물과 함께 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 수지를 사용할 수 있다.

[63] [화학식 2]

[64] 

[65] 상기 화학식 2에서, R_3는 메틸기, 비닐기 또는 수산화기이고, R_4는 메틸기 또는 비닐기이며, a 및 b는 몰비로서, 각각 1 내지 99 및 1 내지 99, 예를 들면 10 내지 90 및 10 내지 90일 수 있다.

[66] 구체예에서, 상기 실리콘 검은 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 중량평균분자량(Mw)이 약 400,000 내지 약 1,000,000 g/mol, 예를 들면 약 450,000 내지 약 900,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등이 우수할 수 있다.

[67] 구체예에서, 상기 실리콘 검은 25℃에서, 브룩필드 점도계(Brookfield viscometer)로 측정한 점도가 약 10,000 내지 약 60,000 mm^2/s(centistoke), 예를 들면 약 30,000 내지 약 50,000 mm^2/s일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등이 우수할 수 있다.

[68] 구체예에서, 상기 실리콘 검은 상기 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 5 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등이 우수할 수 있다.

[69]

[70] (D) 금속 무기화합물

[71] 본 발명의 일 구체예에 따른 금속 무기화합물은 실리콘 검과 함께 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 화염전파 특성, 저연성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 붕산아연, 붕산아연 수화물, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 황화아연, 산화아연, 산화티탄, 마그네슘칼슘카보네이트, 탄산마그네슘, 탄산칼슘 및 황산마그네슘 수화물, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 붕산아연, 붕산아연 수화물, 이들의

조합 등을 사용할 수 있다.

[72] 구체예에서, 상기 금속 무기화합물은 다양한 형태 및 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 금속 무기화합물은 레이저 회절 입도 측정법으로 측정한 평균 입자 크기(D50)가 약 1 내지 약 150 ㎛, 예를 들면, 약 3 내지 약 15 ㎛인 입자 형태일 수 있다.

[73] 구체예에서, 상기 금속 무기화합물은 상기 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 1 내지 약 20 중량부, 예를 들면 약 5 내지 약 15 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등이 우수할 수 있다.

[74] 구체예에서, 상기 (C) 실리콘 검 및 (D) 금속 무기화합물의 중량비(C:D)는 약 0.5 : 1 내지 약 1.5 : 1일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성, 저연성, 화염전파 특성 등이 더 우수할 수 있다.

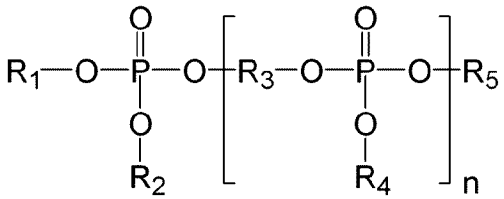
[75]

[76] (E) 인계 난연제

[77] 본 발명의 일 구체예에 따른 인계 난연제로는 난연성 열가소성 수지 조성물에 사용되는 통상의 인계 난연제가 사용될 수 있다. 예를 들면, 적인, 포스페이트(phosphate) 화합물, 포스포네이트(phosphonate) 화합물, 포스피네이트(phosphinate) 화합물, 포스핀옥사이드(phosphine oxide) 화합물, 포스파젠(phosphazene) 화합물, 이들의 금속염 등의 인계 난연제가 사용될 수 있다. 상기 인계 난연제는 단독으로 사용하거나 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 하기 화학식 3으로 표시되는 방향족 인산에스테르계 화합물을 사용할 수 있다.

[78] [화학식 3]

[79]



[80] 상기 화학식 3에서, R_1, R_2, R_4 및 R_5는 각각 독립적으로 수소 원자, C6-C20(탄소수 6 내지 20)의 아릴기, 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴기이고, R_3는 C6-C20의 아릴렌기 또는 C1-C10의 알킬기가 치환된 C6-C20의 아릴렌기, 예를 들면, 레조시놀, 하이드로퀴논, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이며, n은 0 내지 4의 정수이다.

[81] 구체예에서, 상기 방향족 인산에스테르계 화합물로는, n이 0인 경우, 디페닐포스페이트 등의 디아릴포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트 등을

예시할 수 있고, n이 1인 경우, 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트), 비페놀 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스(디페닐포스페이트), 레조시놀 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 레조시놀 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트], 하이드로퀴논 비스[비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트], 하이드로퀴논 비스[비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트] 등을 예시할 수 있다. 상기 방향족 인산에스테르계 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물의 형태로 적용될 수 있다.

[82] 구체예에서, 상기 인계 난연제는 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트) 약 50 내지 약 70 중량%, 예를 들면 약 55 내지 약 65 중량% 및 비페놀 비스(디페닐포스페이트) 약 30 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 35 내지 약 45 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 다른 물성의 저하 없이, 난연성 등을 향상시킬 수 있다.

[83] 구체예에서, 상기 인계 난연제는 상기 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 5 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 10 내지 약 25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 저발열 특성 등이 우수할 수 있다.

[84]

[85] (F) 무기 충진제

[86] 본 발명의 일 구체예에 따른 무기 충진제는 폴리카보네이트 수지 조성물의 연소 시, 가연성의 수지 분해물이 수지 표면으로 방출되는 것을 방지하여 난연성, 저발열 및 저연 특성 등을 향상시키고, 폴리카보네이트 수지 조성물의 강성을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 판상 무기 충진제를 포함할 수 있다.

[87] 구체예에서, 상기 판상 무기 충진제로는 탈크, 마이카 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 통상적인 판상형의 탈크를 사용할 수 있다. 상기 판상 무기 충진제의 평균 입자 크기는 약 2 내지 약 10 ㎛, 예를 들면 약 3 내지 약 7 ㎛일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 강성, 유동성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[88] 구체예에서, 상기 무기 충진제는 판상 무기 충진제 외에 규회석, 휘스커, 유리섬유, 현무암 섬유, 이들의 조합 등의 통상의 침상 무기 충진제를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 규회석 등을 사용할 수 있다.

[89] 구체예에서, 상기 침상 무기 충진제 사용 시, 그 함량은 상기 판상 무기 충진제 약 100 중량부에 대하여, 약 10 내지 약 50 중량부, 예를 들면 약 20 내지 약 40 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 치수 안정성 등이 우수할 수 있다.

[90] 구체예에서, 상기 무기 충진제는 상기 폴리카보네이트 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 10 내지 약 60 중량부, 예를 들면 약 15 내지 약 55 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 폴리카보네이트 수지 조성물의 난연성, 강성, 치수 안정성

등이 우수할 수 있다.

[91]

[92] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 필요에 따라, 통상적인 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 적하 방지제, 산화 방지제, 이형제, 활제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 기초 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 10 중량부일 수 있다.

[93]

[94] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 공지의 폴리카보네이트 수지 조성물 제조방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 구성 성분, 및 필요에 따라, 기타 첨가제를 혼합한 후에, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 200 내지 약 300℃, 예를 들면 약 250 내지 약 280℃에서 용융 압출하여 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

[95] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정한 0.75 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상일 수 있다.

[96] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5660-1 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 100 mm × 100 mm × 2 내지 4 mm 시편의 최대 평균열발열률 MARHE(maximum average rate of heat emission)가 약 50 내지 약 90 kW/m^2, 예를 들면 약 55 내지 약 85 kW/m^{2}일 수 있다.

[97] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5658-2 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 800 mm × 150 mm × 2 내지 4 mm 시편의 임계 연소 열량 CFE(critical heat flux at extinguishment)가 약 18 내지 약 30 kW/m^2, 예를 들면 약 20 내지 약 25 kW/m^{2}일 수 있다.

[98] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분 비광학 밀도 Ds(4)(specific optical density at 4 min)가 약 90 내지 약 300 (a.u.(임의단위)), 예를 들면 약 95 내지 약 250일 수 있다.

[99] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분간의 축적 연기량 VOF(4)(cumulative value of specific optical densities in the fires 4 min of the test)가 약 110 내지 약 600 분, 예를 들면 약 120 내지 약 400 분일 수 있다.

[100] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 연기 독성 CIT(conventional index of toxicity)가 약 0.005 내지 약 0.9 (a.u.(임의단위)), 예를 들면 약 0.01 내지 약 0.2일 수 있다.

[101] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정한 3.2 mm 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 2 내지 약 15 kgf·cm/cm, 예를 들면 약 4 내지 약 8 kgf·cm/cm일 수 있다.

[102]

[103] 본 발명에 따른 성형품은 상기 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된다. 예를 들면, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물을 이용하여, 사출 성형, 압출 성형, 진공 성형, 캐스팅 성형 등의 다양한 성형 방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조할 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 난연성, 저발열 특성, 저연성 등이 우수하고, 연기 독성이 없으며, 유럽 철도 차량용 화재 안전규격 EN45545-2 R1HL2를 만족하는 것으로서, 자동차 부품이나 철도 차량 부품과 같은 운송용 장비의 내장재 또는 외장재의 소재로 특히 유용하다.

[104]

발명의 실시를 위한 형태

[105] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[106]

[107] **실시예**

[108] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[109] (A) 폴리카보네이트 수지

[110] 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지(중량평균분자량(Mw): 28,000 g/mol)를 사용하였다.

[111] (B) 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지

[112] 폴리디메틸실록산(PDMS) 함량이 20 중량%이고, 유동흐름지수(MI, 300℃, 1.2 kgf, ISO 1133)가 25 g/10분인 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지를 사용하였다.

[113] (C1) 실리콘 검

[114] 브룩필드 점도계(Brookfield viscometer)로 측정한 점도가 10,000 내지 25,000 mm^2/s인 폴리디메틸실록산(PDMS) 실리콘 검(제조사: Momentive社, 제품명: SE-72)를 사용하였다.

[115] (C2) 실리콘계 코어-쉘 충격보강제

[116] 실리콘계 코어-쉘 충격보강제(제조사: MRC社, 제품명: SX-005)를 사용하였다.

[117] (D) 금속 무기화합물

[118] (D1) 붕산아연(무수물)(제조사: Rio Tinto Minerals社, 제품명: Firebrake 500)을 사용하였다.

[119] (D2) 붕산아연 수화물(제조사: Rio Tinto Minerals社, 제품명: Firebrake 415)를 사용하였다.

[120] (E) 난연제

[121] (E1) 인계 난연제로서, 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트)(제조사:

DAIHACHI社, 제품명: CR-741)를 사용하였다.

[122] (E2) 인계 난연제로서, 비페놀 비스(디페닐포스페이트)(제조사: ADEKA社, 제품명: FP-900)를 사용하였다.

[123] (E3) 할로겐계 난연제로서, 테트라브로모 비스페놀-A 카보네이트 올리고머(제조사: Great Lakes社, 제품명: BC-58)를 사용하였다.

[124] (F) 무기 충진제

[125] (F1) 탈크(제조사: Imi-Fabi社, 제품명: HTP05L)를 사용하였다.

[126] (F2) 규회석(제조사: Imerys社, 제품명: NYGLOS 4W)를 사용하였다.

[127]

[128] **실시예** 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3: 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조 및 평가

[129] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가하고, 기타 첨가제로서, 상기 구성 성분 100 중량부에 대하여, 적하 방지제(PTFE, GCC Korea, AD-541) 1 중량부, 산화 방지제(송원산업, SONGNOX-1076 및 미원상사, ALKANOX 240) 0.2 중량부 및 이형제(헨겔, LOXIOL EP-861) 0.3 중량부를 첨가한 후, 압출 온도 280℃에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80℃에서 4시간 이상 건조 후, 120톤 사출기(사출 온도 280℃, 금형 온도: 80℃)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[130]

[131] 물성 측정 방법

[132] (1) 난연도: UL-94 vertical test 방법으로 측정한 0.75 mm 두께 시편의 난연도를 측정하였다.

[133] (2) MARHE(단위: kW/m^2): ISO 5660-1 규격(콘칼로리미터법)에 의거하여, 열량 50 kW/m^2 조건에서, 100 mm × 100 mm × 2, 3 및 4 mm 시편의 최대 평균열발열률 MARHE를 측정하였다.

[134] (3) CFE(단위: kW/m^2): ISO 5658-2 규격(측면화염전파법)에 의거하여, 열량 50 kW/m^2 조건에서, 800 mm × 150 mm × 2, 3 및 4 mm 시편의 임계 연소 열량 CFE를 측정하였다.

[135] (4) Ds(4)(단위: 없음): ISO 5659-2 규격에 의거하여, 연기 밀도 챔버에서 열량 25 kW/m^2 조건으로 75 mm × 75 mm × 2, 3 및 4 mm 시편의 4분 비광학 밀도 Ds(4)를 측정하였다.

[136] $Ds(4) = (V/A \times L) \log(100/T)$

[137] (V: 시험 챔버의 부피, A: 시험 표본의 노출 면적, L: 광빔(light beam)의 길이, T: 4분에서의 빛의 상대적 투과도(%))

[138] (5) VOF(4)(단위: 분): ISO 5659-2 규격에 의거하여, 연기 밀도 챔버에서 열량 25 kW/m^2 조건으로 75 mm × 75 mm × 2, 3 및 4 mm 시편의 4분간의 축적 연기량

VOF(4)를 측정하였다.

[139] VOF(4) = [(Ds(1) + Ds(2) + Ds(3) + Ds(4))/2] × 1 분

[140] (6) CIT(단위: 없음): ISO 5659-2 규격에 의거하여, 연기 밀도 챔버에서 열량 25 kW/m^2 조건으로 75 mm × 75 mm × 2, 3 및 4 mm 시편의 연기 독성 CIT 를 측정하였다.

[141] (7) 노치 아이조드 충격 강도(단위: kgf·cm/cm): ASTM D256에 규정된 평가방법에 의거하여, 3.2 mm 두께 시편의 노치 아이조드 충격 강도를 측정하였다.

[142] (8) 유동흐름지수(MI, 단위: g/10분): ASTM D1238에 의거하여, 300℃, 1.2 kgf 조건에서, 유동흐름지수를 측정하였다.

[143] (9) 비캣연화온도(VST, 단위: ℃): ISO 306/B50에 의거하여, 하중 50 N, 승온 속도 120℃/hr 조건에서, 비캣연화온도(VST)를 측정하였다.

[144]

[145] [표1]

		실시예				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
(A) (중량%)		80	78	80	78	100	80	80	80
(B) (중량%)		20	22	20	22	-	20	20	20
(C1) (중량부)		8.5	9.3	8.5	9.3	8.5	-	8.5	8.5
(C2) (중량부)		-	-	-	-	-	8.5	-	-
(D)(중량부)	(D1)	8.5	9.3	-	-	8.5	8.5	-	8.5
	(D2)	-	-	8.5	9.3	-	-	-	-
(E)(중량부)	(E1)	10.2	11.1	10.2	11.1	10.2	10.2	10.2	-
	(E2)	5.9	6.5	5.9	6.5	5.9	5.9	5.9	-
	(E3)	-	-	-	-	-	-	-	16.1
(F)(중량부)	(F1)	33.9	46.3	33.9	27.8	33.9	33.9	33.9	33.9
	(F2)	-	-	-	18.5	-	-	-	-
난연도		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
MARHE	2 mm	75	70	85	80	95	101	142	91
	3 mm	70	67	81	78	102	115	158	104
	4 mm	68	55	82	81	111	121	174	113
CFE	2 mm	22	24	21	21	14	15	11	18
	3 mm	21	23	20	21	13	14	10	16
	4 mm	21	22	20	21	12	11	8	17

Ds(4)	2 mm	200	185	235	220	310	295	450	1,150
	3 mm	189	126	220	195	290	273	420	1,420
	4 mm	175	95	207	180	210	205	395	1,650
VOF(4)	2 mm	410	378	440	400	480	445	581	1,850
	3 mm	198	158	201	189	330	295	450	2,120
	4 mm	167	127	178	170	210	201	387	2,250
CIT	2 mm	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.05	0.15	3.5
	3 mm	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.1	0.14	4.1
	4 mm	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.12	0.18	5.5
노치 아이조드 충격 강도		6	5	5	5	3	5	6	8
MI		35	30	32	35	35	28	41	15
VST		102	98	102	102	103	102	101	125

[146] * 중량부: 기초 수지(A+B) 100 중량부에 대한 중량부

[147]

[148] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 난연성(난연도), 화염전파 특성(CFE), 저발열 특성(MARHE), 저연성(DS(4), VOF(4)), 연기 무독성(CIT) 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[149] 반면, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지(B)를 사용하지 않을 경우(비교예 1), 저발열 특성(MARHE), 화염전파 특성(CFE) 등이 저하됨을 알 수 있고, 본 발명의 실리콘 검(C1) 대신에 실리콘계 코어-쉘 충격보강제(C2)를 사용할 경우(비교예 2), 저발열 특성(MARHE), 화염전파 특성(CFE) 등이 저하됨을 알 수 있고, 금속 무기화합물(D)을 적용하지 않을 경우(비교예 3), 저발열 특성(MARHE), 화염전파 특성(CFE) 등이 저하됨을 알 수 있으며, 인계 난연제(E1, E2) 대신에 할로겐계 난연제(E3)를 사용할 경우(비교예 4), 저발열 특성(MARHE), 화염전파 특성(CFE), 4분 비광학 밀도(Ds(4), 4분간의

연기축적량(VOF(4)) 및 연기 독성(CIT) 등이 저하됨을 알 수 있다.

[150]

[151] 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

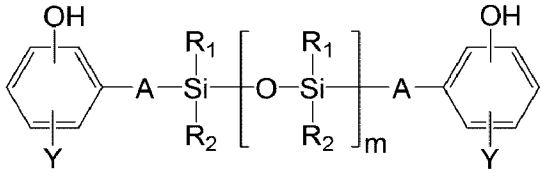
[청구항 1] 폴리카보네이트 수지;
폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지;
실리콘 검(gum);
금속 무기화합물;
인계 난연제; 및
무기 충진제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 상기 폴리카보네이트 수지 약 70 내지 약 90 중량% 및 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지 약 10 내지 약 30 중량%를 포함하는 기초 수지 약 100 중량부; 상기 실리콘 검 약 1 내지 약 30 중량부; 상기 금속 무기화합물 약 1 내지 약 20 중량부; 상기 인계 난연제 약 5 내지 약 30 중량부; 및 상기 무기 충진제 약 10 내지 약 60 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리콘 검 및 금속 무기화합물의 중량비(실리콘 검:금속 무기화합물)는 약 0.5 : 1 내지 약 1.5 : 1인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 실록산 화합물, 방향족 디히드록시 화합물 및 카보네이트 전구체를 반응시켜 제조한 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물:

[화학식 1]

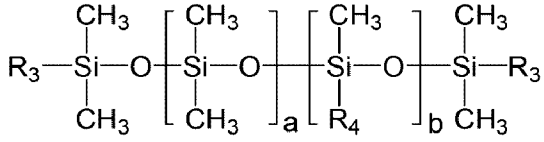


상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C1-C10의 알킬기, C6-C18의 아릴기, 또는 할로겐 원자 또는 알콕시기를 갖는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C18의 아릴기이고, A는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기, 또는 -O- 또는 -S-를 갖는 치환 또는 비치환된 C2-C20의 탄화수소기이고, Y는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C1-C18의 할로겐화 알킬기, 시아노기(-CN), 또는 에스테르기이며, m은 약 2 내지 약 1,000이다.

[청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리콘 검은 하기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 수지이며, 중량평균분자량이 약 400,000 내지 약 1,000,000 g/mol이고, 25℃에서, 브룩필드 점도계로 측정한 점도가

10,000 mm^2/s 에서 60,000 mm^2/s인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_3는 메틸기, 비닐기 또는 수산화기이고, R_4는 메틸기 또는 비닐기이며, a 및 b는 몰비로서, 각각 1 내지 99 및 1 내지 99이다.

[청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 무기화합물은 붕산아연, 붕산아연 수화물, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 황화아연, 산화아연, 산화티탄, 마그네슘칼슘카보네이트, 탄산마그네슘, 탄산칼슘 및 황산마그네슘 수화물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인계 난연제는 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트) 약 50 내지 약 70 중량% 및 비페놀 비스(디페닐포스페이트) 약 30 내지 약 50 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 충진제는 판상 무기 충진제를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 UL-94 vertical test 방법으로 측정한 0.75 mm 두께 시편의 난연도가 V-0 이상인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5660-1 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 100 mm × 100 mm × 2 내지 4 mm 시편의 최대 평균열발열률 MARHE가 약 50 내지 약 90 kW/m^2인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5658-2 규격에 따라, 열량 50 kW/m^2 조건에서 측정한 800 mm × 150 mm × 2 내지 4 mm 시편의 임계 연소 열량 CFE가 약 18 내지 약 30 kW/m^2인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분 비광학 밀도 Ds(4)가 약 90 내지 약 300인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 4분간의 축적 연기량 VOF(4)가 약 110

내지 약 600 분인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은 ISO 5659-2 규격에 따라, 열량 25 kW/m^2 조건에서 측정한 75 mm × 75 mm × 2 내지 4 mm 시편의 연기 독성 CIT가 약 0.005 내지 약 0.9인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물.

[청구항 15] 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/004612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, C08K 3/013(2018.01)i, C08K 5/00(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)

C08L 69/00; C08G 64/16; C08G 64/42; C08K 3/22; C08L 23/00; C08L 83/04; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 3/013; C08K 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polycarbonate, silicon gum, inorganic compound, flame retardant, polysiloxane-polycarbonate copolymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0013758 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 05 February 2015 See abstract; claims 1, 4, 5, 15, 20.	1-3
Y	WO 2017-042271 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 16 March 2017 See abstract; claims 1, 17, 21; paragraph [0024].	1-3
Y	KR 10-2016-0079786 A (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 06 July 2016 See abstract; claims 1, 3-5, 13, 18, 19.	1-3
Y	US 2017-0037245 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 09 February 2017 See abstract; claims 1, 10, 17, 19.	1-3
A	KR 10-2000-0060307 A (LG CABLE LTD.) 16 October 2000 See abstract; claims 1, 3, 6; page 2, bottom part.	1-3
A	KR 10-2014-0075517 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 19 June 2014 See abstract; claims 1, 2, 5, 6, 8, 12, 13.	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 AUGUST 2019 (06.08.2019)	**06 AUGUST 2019 (06.08.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/004612

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: **4-15**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/004612

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0013758 A	05/02/2015	CN 104271672 A	07/01/2015
		CN 104704059 A	10/06/2015
		EP 2855570 A1	08/04/2015
		EP 3202851 B1	17/04/2019
		JP 2015-517605 A	22/06/2015
		JP 5965543 B2	10/08/2016
		KR 10-1578732 B1	18/12/2015
		KR 10-2015-0023463 A	05/03/2015
		US 2013-0313493 A1	28/11/2013
		US 9394483 B2	19/07/2016
		WO 2013-175445 A2	28/11/2013
		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
		WO 2013-177495 A1	28/11/2013
		WO 2013-177497 A1	28/11/2013
		WO 2013-177558 A1	28/11/2013
WO 2017-042271 A1	16/03/2017	CN 107922736 A	17/04/2018
		EP 3347418 A1	18/07/2018
		JP 2018-523742 A	23/08/2018
		KR 10-2018-0048826 A	10/05/2018
		US 2018-0201781 A1	19/07/2018
KR 10-2016-0079786 A	06/07/2016	CN 105849192 A	10/08/2016
		CN 105849192 B	06/11/2018
		EP 3049480 A1	03/08/2016
		KR 10-2018-0081834 A	17/07/2018
		US 10030139 B2	24/07/2018
		US 2016-0312025 A1	27/10/2016
		US 2017-0313876 A1	02/11/2017
		US 9725594 B2	08/08/2017
		WO 2015-065611 A1	07/05/2015
US 2017-0037245 A1	09/02/2017	CN 106661317 A	10/05/2017
		EP 3137549 A1	08/03/2017
		WO 2015-166382 A1	05/11/2015
KR 10-2000-0060307 A	16/10/2000	None	
KR 10-2014-0075517 A	19/06/2014	WO 2014-092412 A1	19/06/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/004612

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i, C08K 5/521(2006.01)i, C08K 3/013(2018.01)i, C08K 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 69/00; C08G 64/16; C08G 64/42; C08K 3/22; C08L 23/00; C08L 83/04; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 3/013; C08K 5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리카보네이트(polycarbonate), 실리콘 검(silicon gum), 무기화합물(inorganic compound), 난연제(flame retardant), 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체(polysiloxane-polycarbonate copolymer)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0013758 A (사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.) 2015.02.05 요약; 청구항 1, 4, 5, 15, 20 참조.	1-3
Y	WO 2017-042271 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2017.03.16 요약; 청구항 1, 17, 21; 단락 [0024] 참조.	1-3
Y	KR 10-2016-0079786 A (사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.) 2016.07.06 요약; 청구항 1, 3-5, 13, 18, 19 참조.	1-3
Y	US 2017-0037245 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 2017.02.09 요약; 청구항 1, 10, 17, 19 참조.	1-3
A	KR 10-2000-0060307 A (엘지전선 주식회사) 2000.10.16 요약; 청구항 1, 3, 6; 페이지 2, 하단 참조.	1-3
A	KR 10-2014-0075517 A (제일모직 주식회사) 2014.06.19 요약; 청구항 1, 2, 5, 6, 8, 12, 13 참조.	1-3

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 08월 06일 (06.08.2019)	2019년 08월 06일 (06.08.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/004612

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☒ 청구항: 4-15
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/004612

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0013758 A	2015/02/05	CN 104271672 A	2015/01/07
		CN 104704059 A	2015/06/10
		EP 2855570 A1	2015/04/08
		EP 3202851 B1	2019/04/17
		JP 2015-517605 A	2015/06/22
		JP 5965543 B2	2016/08/10
		KR 10-1578732 B1	2015/12/18
		KR 10-2015-0023463 A	2015/03/05
		US 2013-0313493 A1	2013/11/28
		US 9394483 B2	2016/07/19
		WO 2013-175445 A2	2013/11/28
		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
		WO 2013-177495 A1	2013/11/28
		WO 2013-177497 A1	2013/11/28
		WO 2013-177558 A1	2013/11/28
WO 2017-042271 A1	2017/03/16	CN 107922736 A	2018/04/17
		EP 3347418 A1	2018/07/18
		JP 2018-523742 A	2018/08/23
		KR 10-2018-0048826 A	2018/05/10
		US 2018-0201781 A1	2018/07/19
KR 10-2016-0079786 A	2016/07/06	CN 105849192 A	2016/08/10
		CN 105849192 B	2018/11/06
		EP 3049480 A1	2016/08/03
		KR 10-2018-0081834 A	2018/07/17
		US 10030139 B2	2018/07/24
		US 2016-0312025 A1	2016/10/27
		US 2017-0313876 A1	2017/11/02
		US 9725594 B2	2017/08/08
		WO 2015-065611 A1	2015/05/07
US 2017-0037245 A1	2017/02/09	CN 106661317 A	2017/05/10
		EP 3137549 A1	2017/03/08
		WO 2015-166382 A1	2015/11/05
KR 10-2000-0060307 A	2000/10/16	없음	
KR 10-2014-0075517 A	2014/06/19	WO 2014-092412 A1	2014/06/19