

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 9일 (09.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/089170 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 69/00 (2006.01) C08G 77/448 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08G 64/38 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013245
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 4일 (04.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0173005 2014년 12월 4일 (04.12.2014) KR
10-2015-0171776 2015년 12월 3일 (03.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이무석 (LEE, Moo Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이룰 (LEE, Ryul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYCARBONATE-BASED RESIN COMPOSITION AND MOULDED ARTICLE FROM SAME

(54) 발명의 명칭 : 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 이의 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a flame retardant polycarbonate-based resin composition and to a moulded article from same. According to the present invention, a polycarbonate-based resin composition having improved flame retardancy while also having outstanding heat resistance and impact resistance and a moulded article formed from same are provided.

(57) 요약서: 본 발명은 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 내열성과 내충격성이 우수하면서도 향상된 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물과 이로부터 형성된 성형품이 제공된다.



WO 2016/089170 A1

【발명의 명칭】

난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 이의 성형품

【관련 출원(들)과의 상호 인용】

5 본 출원은 2014년 12월 4일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0173005 호 및 2015년 12월 3일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0171776 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 【기술분야】

본 발명은 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 이의 성형품에 관한 것이다. 보다 상세하게는 내열성과 내충격성이 우수하면서도 향상된 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물과 이로부터 형성된 성형품에 관한 것이다.

15 【발명의 배경이 되는 기술】

폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 같은 카보네이트 전구체의 축중합에 의해 형성되는 열가소성 수지로서, 우수한 충격 강도, 수치안정성, 내열성, 및 투명성 등을 가지며, 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한 분야에 적용된다.

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

특히, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도
25 진행되고 있다. 그러나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높아 경제적 효율성이 떨어질 뿐만 아니라, 폴리카보네이트 수지의 내화화성이나 충격 강도를 향상시키면 반대로 Yellowiness Index (이하 YI) 등이 저하되는 한계가 있었다.

한편, 일반적인 폴리카보네이트 수지는 UL 94 V Test (vertical burning test) 규격에 따른 V-2 등급의 열악한 난연성을 갖는다. 그런데, 전기전자 제품의
30 외장재, 자동차 부품 등에는 통상적으로 V-0 등급의 높은 난연성이 요구된다.

그리하여, V-0 등급의 난연성을 만족하는 폴리카보네이트계 수지 제품을 제조하기 위해서는 난연제가 사용되어야 한다.

일반적으로 폴리카보네이트계 수지에 적용되는 난연제로는 브롬계 난연제, 금속염 난연제, 인계 난연제 등이 있다. 그런데, 브롬계 난연제는 환경 호르몬
5 또는 발암 물질로 분류되어 사용이 규제되고 있으며, 가격 대비 난연 성능이 우수한 인계 난연제가 가장 많이 채택되고 있다.

하지만 난연제를 적용할 경우 상대적으로 폴리카보네이트계 수지의 내충격성과 내열성이 저하되기 때문에, 그 처방 함량이 제한적일 수 밖에 없다. 그에 따라, 지금까지는 폴리카보네이트계 수지의 난연성 확보와 함께 다른 물성과의
10 밸런스를 적정 수준에서 타협해야 하는 한계가 있었다.

이처럼 폴리카보네이트계 수지의 난연성은 다른 물성들과 트레이드-오프(trade-off)의 관계에 있어, 이들 물성을 동시에 향상시킬 수 있는 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

15 【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 내열성과 내충격성이 우수하면서도 향상된 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물로부터 형성된
20 성형품을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는,

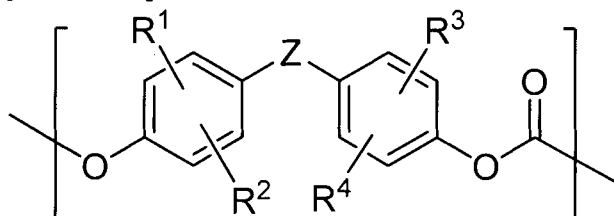
방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위로 이루어진 폴리카보네이트 수지,
25 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위와, 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함한 코폴리카보네이트 수지, 및

유기 금속염계 난연제를 포함하고;

상기 제1 반복 단위는 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 반복
30 단위를 포함하고;

상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물이 제공된다:

[화학식 1]

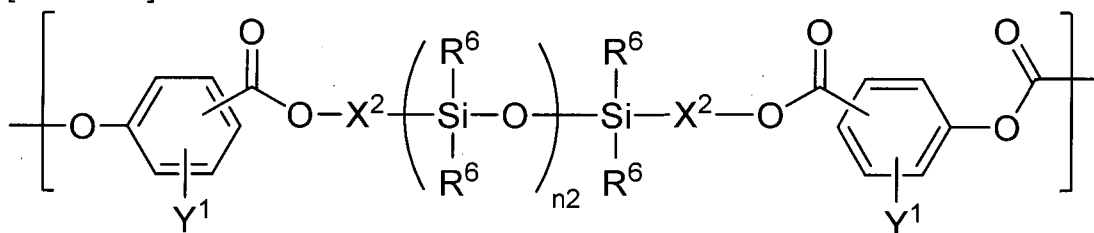


상기 화학식 1에서,

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, SO_2 , 또는 CO이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X^2 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^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,

n_2 는 10 내지 200의 정수이다.

본 명세서에서는 또한, 상기 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물로부터 형성된 성형품이 제공된다.

이하, 발명의 구체적인 구현 예들에 따른 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물 및 이의 성형품에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

그에 앞서, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

또한, 본 명세서에서 사용되는 '포함' 또는 '함유'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.

그리고, 본 명세서에서 '제1' 및 '제2' 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제1 구성요소는 제2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

I. 폴리카보네이트계 수지 조성물

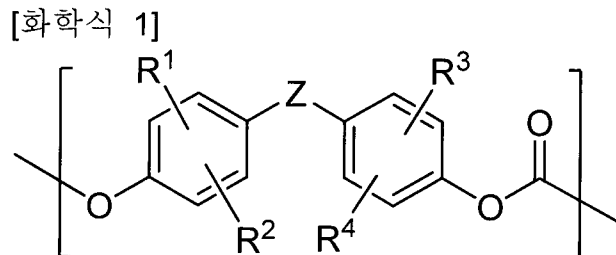
발명의 일 구현 예에 따르면,

방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위로 이루어진 폴리카보네이트 수지, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위와, 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함한 코폴리카보네이트 수지, 및

유기 금속염계 난연제를 포함하고;

상기 제1 반복 단위는 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하고;

상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물이 제공된다:

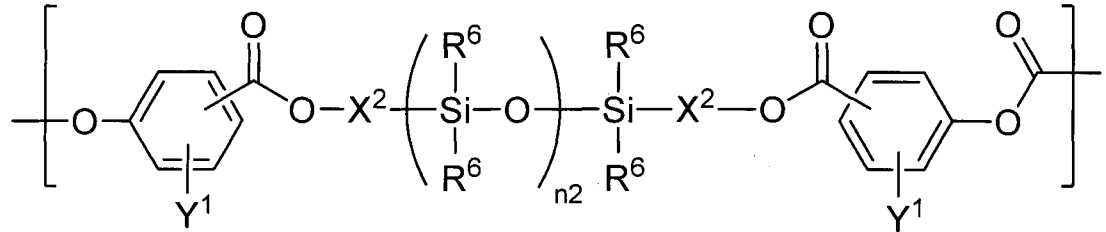


상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는 할로겐이고,

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 3]



상기 화학식 3에서,

X^2 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

Y^1 은 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, 할로겐, 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; 할로겐; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

$n2$ 는 10 내지 200의 정수이다.

본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 특정 실록산 결합을 폴리카보네이트 주쇄에 도입된 코폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지의 물성을 보완하여 특히 현저히 향상된 내열성과 충격 강도의 발현을 가능케 함이 확인되었다.

특히, 상기 코폴리카보네이트 수지는 유기 금속염계 난연제의 첨가로 인한 수지 조성물의 물성 저하를 최소화할 수 있어, 내열성과 내충격성이 우수하면서도 UL 94 V Test에 따른 V-0 등급의 높은 난연성을 갖는 폴리카보네이트계 수지 조성물의 제공을 가능케 함이 확인되었다.

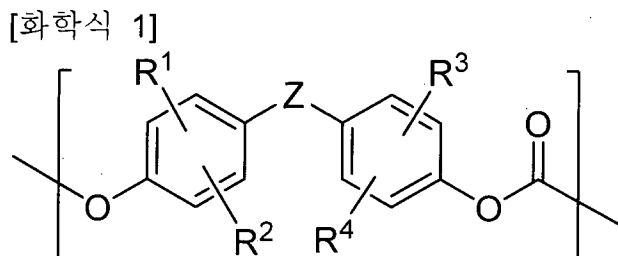
이하, 발명의 일 구현 예에 따른 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물에 포함될 수 있는 성분들에 대하여 상세히 설명한다.

(1) 폴리카보네이트 수지

상기 폴리카보네이트 수지는 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물에 포함되는 베이스 수지로서, 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위로 이루어진다.

구체적으로 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 디올 화합물 및 카보네이트 전구체의 반응에 의해 형성된 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 1로

5 표시되는 반복 단위를 포함할 수 있다:



상기 화학식 1에서,

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, SO_2 , 또는 CO이다.

바람직하게는 상기 R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

15 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 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z 는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이다.

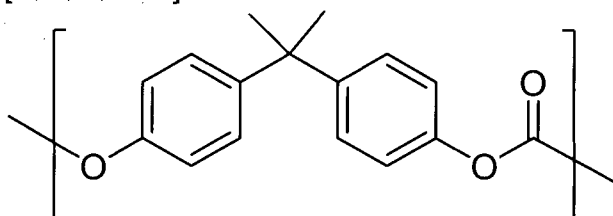
비 제한적인 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는 비스(4-20 히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hexan, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-25 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 알파,오메가-비스[3-(o-

히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래된 것일 수 있다.

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

비 제한적인 예로, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스겐이 중합된 경우, 상기 화학식 1의 반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다:

[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, 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐
15 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

상기 폴리카보네이트 수지는 1,000 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 50,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 보다 바람직하게는,
20 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 1,000 이상, 5,000 이상, 10,000 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 100,000 이하, 50,000 이하, 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

그리고, 상기 폴리카보네이트 수지는 ASTM D1238 (300℃ 및 1.2 kg 하중)에 따른 5 g/10분 내지 25 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는 것이 조성물이 갖는 물성의 안정적인 발현 측면에서 바람직할 수 있다.

특히, 상기 폴리카보네이트 수지는 서로 다른 용융지수(MI)를 갖는 2 종 이상의 폴리카보네이트 수지를 포함하는 것이 조성물이 갖는 물성의 안정적인 발현의 측면에서 보다 바람직할 수 있다. 예컨대, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물에 서로 다른 용융지수(MI)를 갖는 2 종의 폴리카보네이트 수지가 포함되는 경우, 5 g/10분 내지 15 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는 것과, 16 g/10분 내지 25 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는 것이 바람직하게 적용될 수 있다.

예컨대, 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물에 서로 다른 용융지수(MI)를 갖는 2 종의 폴리카보네이트 수지가 포함되는 경우, 상기 폴리카보네이트 수지는 제1 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 상기 제1 폴리카보네이트 수지보다 큰 용융지수를 갖는 제2 폴리카보네이트 수지 150 내지 350 중량부를 포함하는 것이 상술한 효과의 발현에 유리하다.

바람직하게는, 상기 제2 폴리카보네이트 수지의 함량은 상기 제1 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 150 중량부 이상, 또는 160 중량부 이상, 또는 170 중량부 이상이다. 또한, 상기 제2 폴리카보네이트 수지의 함량은 상기 제1 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 350 중량부 이하, 또는 300 중량부 이하, 또는 290 중량부 이하, 또는 285 중량부 이하이다.

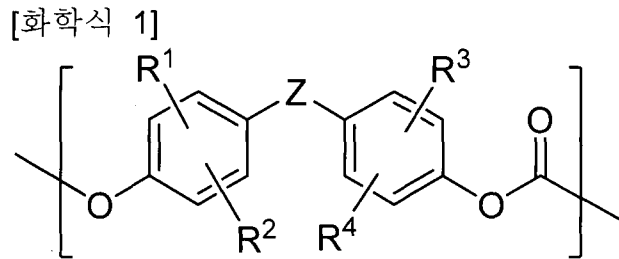
(2) 코폴리카보네이트 수지

상기 코폴리카보네이트 수지는, 상술한 폴리카보네이트 수지가 갖는 물성의 개선, 특히 내열성과 충격 강도의 개선을 위해 첨가되는 성분으로서, 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위와, 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함한다.

즉, 상기 코폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있다는 점에서 상술한 폴리카보네이트 수지와 구분될 수 있다.

[제 1 반복 단위]

구체적으로, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 디올 화합물 및 카보네이트 전구체의 반응에 의해 형성된 것으로, 바람직하게는 상술한 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함할 수 있다.



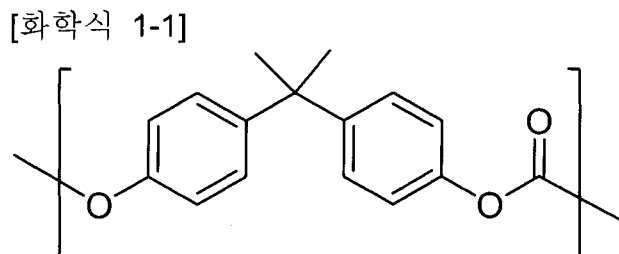
상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 또는
5 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, SO_2 , 또는 CO이다.

여기서, 상기 R^1 내지 R^4 와 Z 는 상술한 폴리카보네이트 수지를 이루는 반복 단위에 대응하는 그룹과 같거나 다른 구조를 가질 수 있다.

10 비 제한적인 예로, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스젠이 중합된 경우, 상기 화학식 1의 반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다:

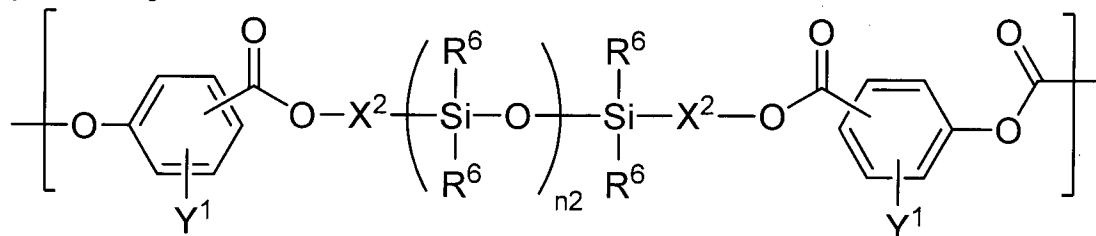


15 상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-*m*-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수
20 있으며, 바람직하게는, 트리포스젠 또는 포스젠을 사용할 수 있다.

[제2 반복 단위]

한편, 상기 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 폴리카보네이트계 제2 반복 단위는, 하나 이상의 실록산 화합물과 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는
25 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함할 수 있다:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X^2 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^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,

n_2 는 10 내지 200의 정수이다.

상기 화학식 3에서, 바람직하게는, 상기 X^2 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌일 수 있다.

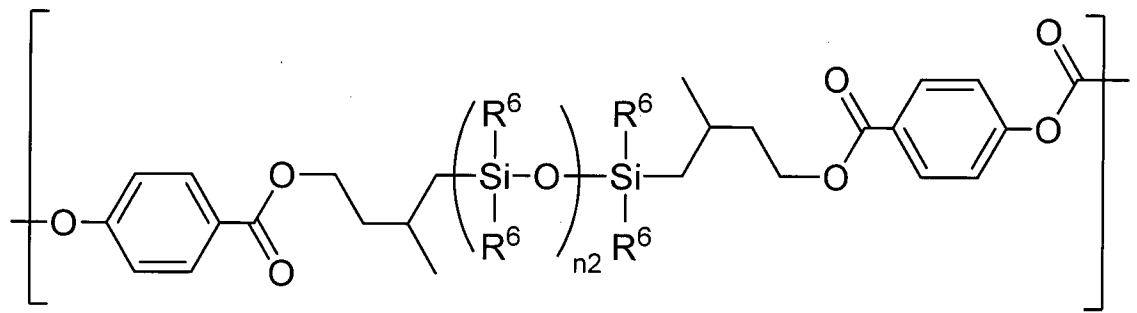
바람직하게는, 상기 화학식 3에서 상기 Y^1 은 수소일 수 있다.

상기 화학식 3에서 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸일 수 있다. 또한 바람직하게는, 상기 R^6 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸일 수 있다.

상기 화학식 3에서 상기 n_2 는 10 내지 200의 정수로서, 바람직하게는 i) 30 내지 60의 정수이거나, ii) 20 이상, 25 이상, 또는 30 이상이고, 40 이하, 또는 35 이하의 정수이거나, 또는 iii) 50 이상, 또는 55 이상이고, 70 이하, 65 이하, 또는 60 이하의 정수일 수 있다.

예컨대, 상기 화학식 3의 반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다:

[화학식 3-1]

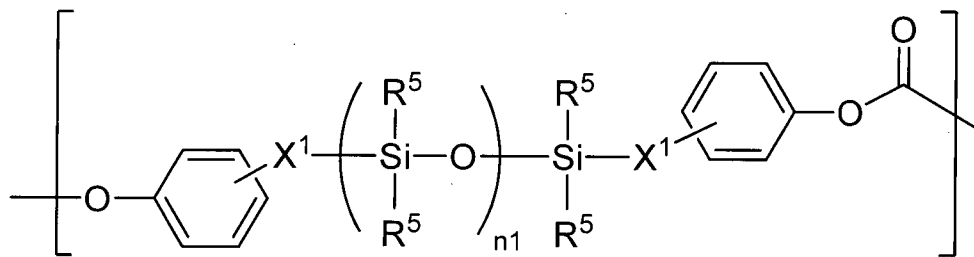


상기 화학식 3-1에서,

상기 R^6 및 n_2 는 각각 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

- 5 그리고, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 더욱 포함할 수 있다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

- 10 X^1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

R^5 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C_{1-10} 알콕시, 또는 C_{6-20} 아틸로 치환된 C_{1-15} 알킬; 할로젠; C_{1-10} 알콕시; 알릴; C_{1-10} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아틸이고,

n_1 은 10 내지 200의 정수이다.

- 15 상기 화학식 2에서, 상기 X^1 은 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌일 수 있고, 바람직하게는 C_{2-4} 알킬렌, 보다 바람직하게는 프로판-1,3-디일일 수 있다.

상기 제2 반복 단위로써 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 더욱 포함하는 코폴리카보네이트는 이를 포함하는 폴리카보네이트계 수지 조성물이 보다
20 향상된 내열성과 내충격성을 갖도록 한다.

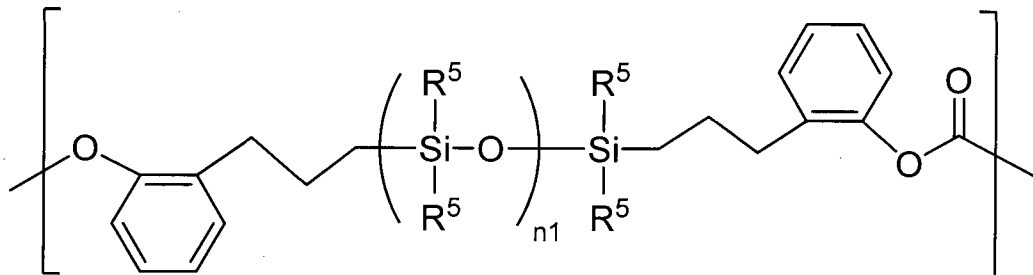
상기 화학식 2에서, 상기 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필,

3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸일 수 있다. 또한 바람직하게는, 상기 R^5 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

상기 화학식 2에서 상기 $n1$ 은 10 내지 200의 정수로서, 바람직하게는 i) 30 내지 60의 정수이거나, ii) 20 이상, 25 이상, 또는 30 이상이고, 40 이하, 또는 35 이하의 정수이거나, 또는 iii) 50 이상, 또는 55 이상이고, 70 이하, 65 이하, 또는 60 이하의 정수일 수 있다.

예컨대, 상기 화학식 2의 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다:

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서,

상기 R^5 및 $n1$ 은 각각 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

바람직하게는, 상기 제2 반복 단위는 상기 화학식 2 및 상기 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상의 반복 단위를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 제2 반복 단위는 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것이다.

상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 반복 단위 가운데 2종 이상을 포함하는 경우 상온 충격 강도, 저온 충격 강도 및 유동성의 개선 정도가 현저히 증가함을 확인할 수 있었으며, 이는 각각의 반복 단위에 의하여 물성 개선 정도가 상호 보완적으로 작용한 결과에 기인한다.

본 발명에서 의미하는 '2종 이상의 반복 단위'란, 구조가 상이한 반복 단위를 2종 이상 포함하거나 또는 구조는 동일하나 화학식 2 및 3의 구조 내 실리콘 옥사이드의 반복단위 수($n1$ 또는 $n2$)가 상이한 2종 이상을 포함하는 것을

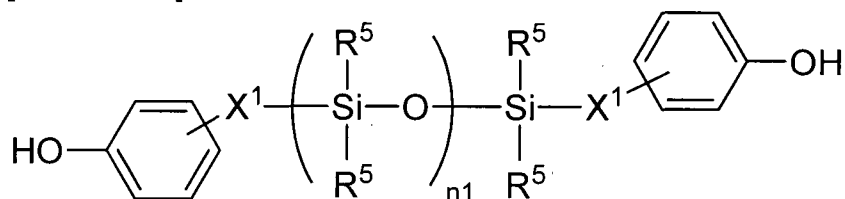
의미한다.

예컨대, 본 발명에서 의미하는 '2종 이상의 반복 단위'란, i) 상기 화학식 2로 표시되는 하나의 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 하나의 반복 단위, ii) 상기 화학식 2로 표시되는 하나의 반복 단위와 상기 화학식 2로 표시되는 다른 하나의 반복 단위, 또는 iii) 상기 화학식 3으로 표시되는 하나의 반복 단위와 화학식 3으로 표시되는 다른 하나의 반복 단위를 포함하는 것을 의미한다. 상기 예들 중 i) 상기 화학식 2로 표시되는 하나의 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 하나의 반복 단위를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

상기 2종의 반복 단위를 포함하는 각각의 경우에서, 2종의 반복 단위 간의 중량비는 1:99 내지 99:1가 될 수 있다. 바람직하게는 3:97 내지 97:3, 5:95 내지 95:5, 10:90 내지 90:10, 또는 15:85 내지 85:15 일 수 있고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 80:20 일 수 있다.

상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 각각 하기 화학식 2-2로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 화학식 3-2로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한 것일 수 있다:

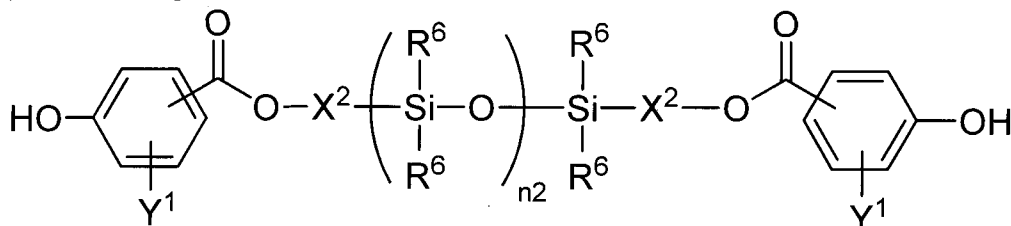
[화학식 2-2]



상기 화학식 2-2에서,

상기 X^1 , R^5 및 $n1$ 은 각각 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같고;

[화학식 3-2]



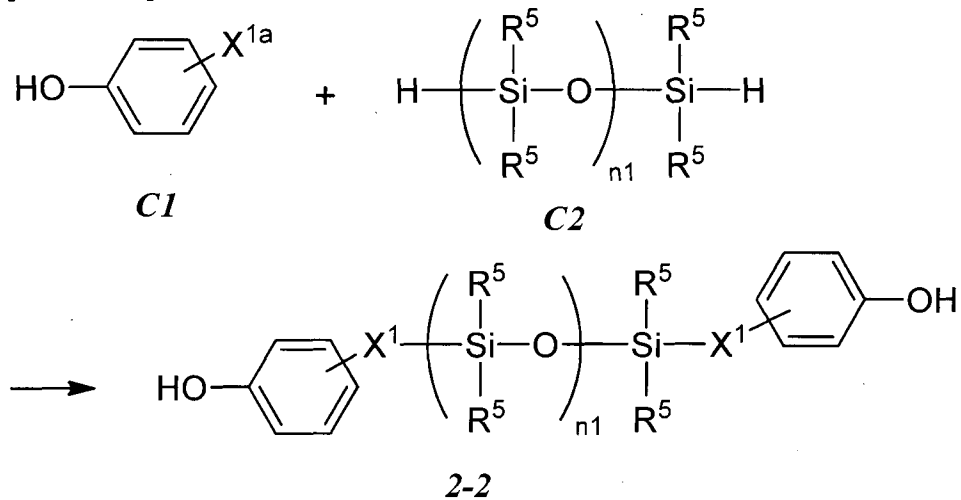
상기 화학식 3-2에서,

상기 X^2 , Y^1 , R^6 및 $n2$ 는 각각 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

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

또한, 상기 화학식 2-2 및 3-2으로 표시되는 화합물은 각각 하기 반응식 1 및 2의 방법으로 제조할 수 있다:

[반응식 1]

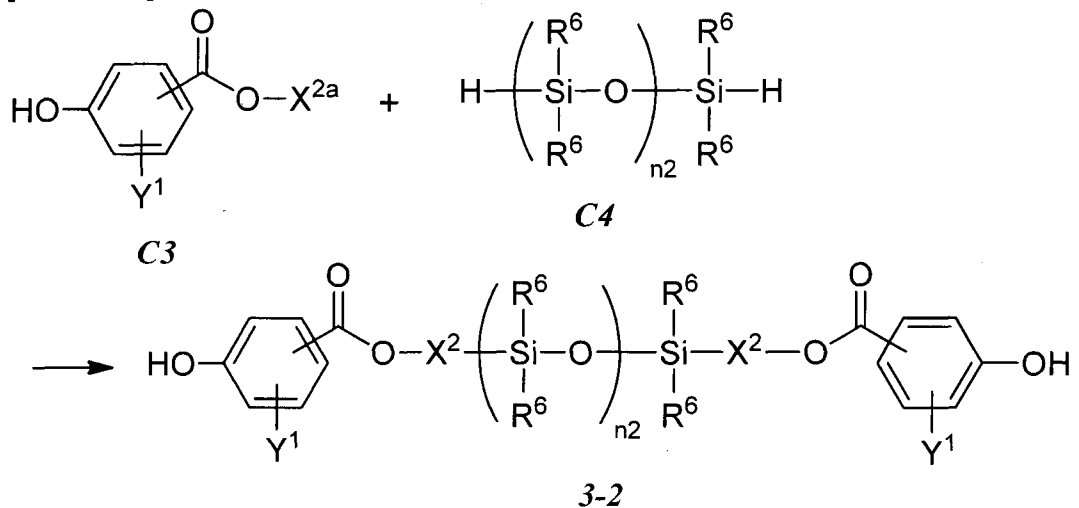


상기 반응식 1에서,

X^{1a} 는 C_{2-10} 알케닐이고,

상기 X^1 , R^5 및 $n1$ 은 각각 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같고;

[반응식 2]



상기 반응식 2에서,

X^{2a} 는 C_{2-10} 알케닐이고,

상기 X^2 , Y^1 , R^6 및 $n2$ 는 각각 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

5 상기 반응식 1 및 2의 반응은, 금속 촉매 하에 수행하는 것이 바람직하다.
상기 금속 촉매로는 Pt 촉매를 사용하는 것이 바람직하며, Pt 촉매로
애쉬바이(Ashby)촉매, 칼스테드(Karstedt)촉매, 라모레오(Lamoreaux)촉매,
스파이어(Speier)촉매, $PtCl_2(COD)$, $PtCl_2$ (벤조니트릴) $_2$, 및 H_2PtBr_6 로 이루어진
군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 상기 화학식 11,
10 13 또는 15로 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.

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

15 또한, 상기 반응식 1 및 2에서, 상기 화학식 C2 또는 C4로 표시되는
화합물은 오르가노디실록산과 오르가노시클로실록산을 산 촉매 하에서 반응시켜
제조할 수 있으며, 상기 반응 물질의 함량을 조절하여 $n1$ 및 $n2$ 를 조절할 수 있다.
상기 반응 온도는 50 내지 70℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지
20 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
25 옥타메틸시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산 등을 들 수 있다.

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.

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

상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트 수지의 물성을 개선할 수 있다. 여기서, 상기 반복 단위의 중량비는 코폴리카보네이트 중합에 사용되는 실록산 화합물, 예컨대 상기 화학식 2-2 및 3-2로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

[코폴리카보네이트 수지의 조성 및 제조 방법]

상기 코폴리카보네이트 수지에서, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 몰비는 1:0.0001 내지 1:0.01, 또는 1:0.0005 내지 1:0.008, 또는 1:0.001 내지 1:0.006일 수 있으며, 중량비는 1:0.001 내지 1:1, 또는 1:0.005 내지 1:0.1, 또는 1:0.01 내지 1:0.03일 수 있다.

또한, 상기 코폴리카보네이트 수지는 90 내지 99.999 중량%의 상기 제1 반복 단위와 0.001 내지 10 중량%의 상기 제2 반복 단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 제2 반복 단위의 함량이 지나치게 감소할 경우, 상기 제2 반복단위에 의한 상온 충격 강도, 저온 충격 강도 및 유동성 물성의 개선이 충분히 구현되기 어려울 수 있다. 반면, 상기 제2 반복 단위 함량이 지나치게 증가할 경우, 상기 코폴리카보네이트 수지의 분자량이 과도하게 증가하면서 흐름성 및 성형 가공성이 감소할 수 있다.

그리고, 상기 코폴리카보네이트 수지는 1,000 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 50,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 중량 평균 분자량 범위 내에서 상기 코폴리카보네이트 수지의 적절한 연성(ductility)과 YI가 확보될 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 1,000 이상, 5,000 이상, 10,000 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 100,000 이하, 50,000 이하, 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

상기 코폴리카보네이트 수지의 함량은 조절하고자 하는 조성물의 물성에

따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 코폴리카보네이트 수지는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 10 내지 100 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트 수지의 함량은 10 중량부 이상, 또는 15 중량부 이상, 또는 18 중량부 이상이다. 또한, 상기 코폴리카보네이트 수지의 함량은 100 중량부 이하, 또는 75 중량부 이하, 또는 60 중량부 이하, 또는 55 중량부 이하, 또는 45 중량부 이하, 또는 30 중량부 이하이다.

즉, 물성 향상 효과의 발현을 위하여 상기 코폴리카보네이트 수지는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상, 또는 15 중량부 이상, 또는 18 중량부 이상 포함되는 것이 바람직하다. 다만, 상기 코폴리카보네이트 수지가 과량으로 첨가될 경우 조성물의 투명성이 저하될 수 있고 내열성과 충격 강도의 향상 효과가 임계치에 다다르거나 오히려 저하될 수 있다. 그러므로, 상기 코폴리카보네이트 수지는 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하, 또는 75 중량부 이하, 또는 60 중량부 이하, 또는 55 중량부 이하, 또는 45 중량부 이하, 또는 30 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

한편, 발명의 구현 예에 따르면, 상기 코폴리카보네이트 수지는 상술한 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체, 및 하나 이상의 실록산 화합물을 사용하여 제조될 수 있다.

상기 화합물들의 중합시, 상기 하나 이상의 실록산 화합물은, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 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, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하를 사용할 수 있다. 또한, 상기 방향족 디올 화합물은, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 55 중량% 이상이고, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 65 중량% 이하로 사용할 수 있다. 또한, 상기 카보네이트 전구체는, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물 총합 100 중량%에 대해 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 또는 30 중량%이고, 60 중량% 이하, 50 중량% 이하, 또는 40 중량% 이하로 사용할 수 있다.

또한, 상기 중합 방법으로는, 일례로 계면중합 방법을 사용할 수 있으며, 이

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

5 고분자량의 코폴리카보네이트를 얻을 수 있다.

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 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

10 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

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

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.

20 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 모노-알킬페놀은 일례로 *p*-*tert*-부틸페놀, *p*-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀,

25 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 및 트리아콘틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 바람직하게는 *p*-*tert*-부틸페놀이며, 이 경우 분자량 조절 효과가 크다.

상기 분자량 조절제는 일례로 방향족 디올 화합물 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 6

30 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하로 포함되고, 이 범위 내에서 원하는 분자량을

얻을 수 있다.

(3) 난연제

발명의 구현 예에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물에는 난연제가
5 포함된다.

바람직하게는, 상기 난연제는 유기 금속염계 난연제일 수 있다.

구체적으로, 상기 유기 금속염계 난연제는 술폰산 알칼리 금속 염 및
술폰산 알칼리 토금속 염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수
있다.

10 예를 들어, 알칼리 금속으로는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘을 들 수
있고; 알칼리 토금속으로는 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 및 바륨을 들 수 있다.

비제한적인 예로, 바람직한 유기 금속계 난연제는
퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염일 수 있다. 구체적으로, 상기
퍼플루오로알킬술폰산알칼리 금속염은 트리플루오로메탄술폰산칼슘,
15 퍼플루오로부탄술폰산칼륨, 퍼플루오로헥산술폰산칼륨, 퍼플루오로옥탄술폰산칼륨,
펜타플루오로에탄술폰산나트륨, 퍼플루오로부탄술폰산나트륨,
퍼플루오로옥탄술폰산나트륨, 트리플루오로메탄술폰산리튬,
퍼플루오로부탄술폰산리튬, 퍼플루오로헥탄술폰산리튬, 트리플루오로메탄술폰산세슘,
퍼플루오로부탄술폰산세슘, 퍼플루오로옥탄술폰산세슘, 퍼플루오로헥산술폰산세슘,
20 퍼플루오로부탄술폰산루비듐, 및 퍼플루오로헥산술폰산루비듐으로 이루어진 군에서
선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다. 이들 중에서 특히
퍼플루오로부탄술폰산칼륨이 바람직하게 사용될 수 있다.

한편, 상기 난연제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.01
25 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는, 상기 난연제의 함량은 상기
폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 또는 0.05 중량부
이상, 또는 0.1 중량부 이상이다. 또한, 상기 난연제의 함량은 상기
폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하,
또는 3 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하이다.

30 즉, 난연성의 발현을 위하여 상기 난연제는 상기 폴리카보네이트 수지 100

중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 또는 0.05 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상으로 포함되는 것이 바람직하다. 다만, 난연제가 과량으로 첨가될 경우 수지 조성물의 내열성과 기계적 물성의 급격한 저하가 유발될 수 있으므로, 상기 인산에스테르계 난연제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 10
5 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

나아가, 상기 난연제의 함량은 상기 코폴리카보네이트 수지의 첨가에 따른 내열성과 충격 강도의 향상 효과를 저해하지 않는 범위에서 조절되는 것이
10 바람직하다.

구체적으로, 상기 난연제는 상기 코폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는, 상기 난연제의 함량은 상기 코폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상, 또는 0.5 중량부 이상이다. 또한, 상기 난연제의 함량은 상기 코폴리카보네이트 수지
15 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하이다.

(4) 그 밖의 성분

발명의 구현 예에 따른 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물에는, 필요에
20 따라 methacrylate/butadiene/styrene (MBS) copolymer, acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) copolymer와 같은 충격 보강제(impact modifier); polytetrafluoroethylene (PTFE)와 같은 적하 억제제(drip inhibitor); 계면활성제; 핵제; 커플링제; 충전제; 가소제; 활제; 항균제; 이형제; 열 안정제; 산화 방지제; UV 안정제; 상용화제; 착색제; 정전기 방지제; 안료; 염료; 방염제 등의 첨가제가 추가로 포함될 수 있다.

이러한 첨가제의 함량은 조성물에 부여하고자 하는 물성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 각각 0.01 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
25

다만, 상기 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물이 갖는 내열성, 충격 강도, 난연성 등이 상기 첨가제의 적용에 의해 저하되는 것을 방지하기 위하여,
30 상기 첨가제의 총 함량은 상기 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여 20

중량부 이하, 또는 15 중량부 이하, 또는 10 중량부 이하인 것이 바람직하다.

II. 폴리카보네이트계 수지 성형품

본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 상술한 난연성 폴리카보네이트계 수지
5 조성물로부터 형성된 성형품이 제공된다.

상기 성형품은 상술한 폴리카보네이트계 수지 조성물을 원료로 사용하여
압출, 사출, 또는 캐스팅 등의 방법으로 성형하여 얻어지는 물품이다. 상기 성형
방법 및 그 조건은 성형품의 종류에 따라 적절히 선택 및 조절될 수 있다.

비 제한적인 예로, 상기 성형품은 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물을
10 혼합 및 압출 성형하여 펠릿으로 제조한 후, 상기 펠릿을 건조하여 사출하는
방법으로 얻어질 수 있다.

특히, 상기 성형품은 상기 폴리카보네이트계 수지 조성물로부터 형성됨에
따라 내열성과 충격 강도가 우수하면서도 UL 94 V Test에 따른 V-0 등급의 높은
난연성을 가질 수 있다.

15 【발명의 효과】

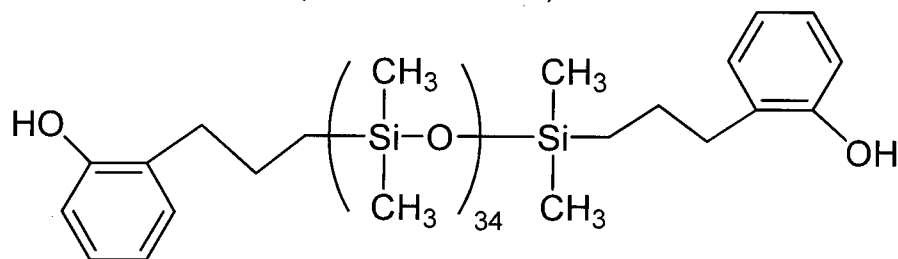
본 발명에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물과 이의 성형품은 내열성과
충격 강도가 우수하면서도 특히 UL 94 V Test에 따른 V-0 등급의 높은 난연성을
가질 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

제조예 1

25 폴리오르가노실록산(AP-PDMS, n=34)의 제조



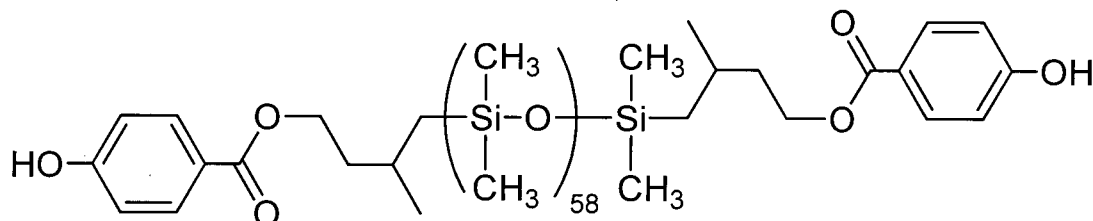
: 옥타메틸시클로테트라실록산 47.6 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 2.4

g(17.8 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n1)는 ¹H NMR로 확인한 결과 34이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81 g(35.9 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 AP-PDMS(n1=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n1)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

제조예 2

폴리오르가노실록산(MBHB-PDMS, n2=58)의 제조



:옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.5 g(11 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n2)는 ¹H NMR로 확인한 결과 58이었다.

상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐 4-하이드록시벤조에이트(3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 6.13 g(29.7 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성

폴리오르가노실록산을 MBHB-PDMS($n_2=58$)로 명명하였다. MBHB-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ^1H NMR을 통해 반복단위(n_2)는 58임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

5 제조예 3

코폴리카보네이트 수지의 제조

: 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N_2 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g과 제조예 1에 따른 AP-PDMS($n_1=34$) 4.72 g 및 제조예 2에 따른 MBHB-PDMS($n_2=58$) 0.52 g의 혼합액을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120°C 에서 건조하여 최종적으로 코폴리카보네이트 수지($M_w=30,500$)를 얻었다.

제조예 4

(1) 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N_2 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120°C 에서 건조하여 최종 폴리카보네이트 수지 ($M_w= 31000$; 300°C 의 온도 및 1.2kg의 하중 하에서 $\text{MI} = 10 \text{ g/10분}$)를 얻었다.

(2) 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N_2 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128 g을 MC에

녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46 g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 pH를 4로 낮추어 TEA를 제거하였고, 증류수로 3회 세척하여 생성된 중합체의 pH를 6~7 중성으로 맞추었다. 이렇게 얻은 중합체를 메탄올과 헥산 혼합용액에서 재침전시켜 수득한 다음, 이를 120℃에서 건조하여 최종 폴리카보네이트 수지 (Mw= 26000; 300℃의 온도 및 1.2kg의 하중 하에서 MI = 22 g/10분)를 얻었다.

실시에 및 비교예

하기 표 1의 조성으로 각 성분을 첨가한 후 용융 및 혼련 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 70℃에서 6 시간 건조한 후, 이를 사출하여 물성 평가를 위한 시편을 제조하였다.

각 실시에 및 비교예에서 사용된 성분들은 다음과 같다.

(A-1) 상기 제조예 4에 따른 폴리카보네이트 수지 (MI 10 g/10분)

(A-2) 상기 제조예 4에 따른 폴리카보네이트 수지 (MI 22 g/10분)

(B-1) 상기 제조예 3에 따른 코폴리카보네이트 수지 (PC 8000-05, LG Chem.)

(C-1) 유기 금속염계 난연제 (HX98, MITENI S.p.A.)

(C-2) 유기 인계 난연제 (FP-600, ADEKA Co.)

(C-3) 유기 인계 난연제 (PX-200, DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.)

(D-1) 충격 보강제 (MBS copolymer, EM505, LG Chem.)

(D-2) 충격 보강제 (ABS copolymer, AT-05, NIPPON A&L)

(D-3) 적하 억제제 (PTFE, XFLON-G, POCERA Co.)

(D-4) 산화 방지제 (SONGNOX 1076, SONGWON Co.)

(D-5) 산화 방지제 (PEP-36, ADEKA Co.)

(D-6) 활제 (Licowax E, CLARIANT)

(D-7) UV 안정제 (TINUVIN 329, BASF)

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
A-1	30	29.85	20	20	40	40	40	30	20
A-2	52	52	57	56.85	52.4	57	56.85	33.1	53.4
B-1	15	15	20	20	-	-	-	30	20
C-1	0.1	0.15	0.1	0.15	-	0.1	0.15	-	-
C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2
C-3	-	-	-	-	3.2	-	-	2.5	-
D-1	2	2	2	2	3	2	2	-	2
D-2	-	-	-	-	-	-	-	3	
D-3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.7	0.2	0.3	0.7	0.7
D-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D-7	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

시험예

상기 실시예 및 비교예의 조성물로부터 형성된 각각의 시편에 대하여

5 아래와 같은 방법으로 물성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

(1) 충격 강도(IZOD): ASTM D256에 의거하여 23℃ 하에서 1/4 inch (Notched Izod, kg·cm/cm) 및 1/8 inch (Notched Izod, kg·cm/cm)로 측정하였다.

(2) 용융 지수(MI): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

10 (3) 인장 강도(TS) 및 인장 신율(TE): ASTM D638(50 mm/min)에 의거하여 측정하였다.

(4) 굴곡 탄성율(FM) 및 굴곡 강도(FS): ASTM D790(10 mm/min)에 의거하여 측정하였다.

(5) 열변형 온도(HDT): ASTM D648(18.5kgf, 120℃/h)에 의거하여 측정하였다.

15 (6) 난연 등급: UL 94 V Test (vertical burning test, 1.6mm) 규격에 의거하여 측정하였다.

【표 2】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
IZOD (1/4")	62.2	59.0	65.0	59.1	14.7	15.3	14.6	12.2	14.0
IZOD	87.2	82.3	84.6	82.6	78.0	80.6	80.3	79.0	81.2

(1/8")									
MI	17.7	17.6	18.4	18.3	17.1	19.2	18.9	13.7	17.8
TS	607	599	603	599	630	615	612	637	636
TE	129.9	120.5	114.0	118.5	125.0	117.1	120.4	142.5	123.2
FM	23848	23789	23563	23512	25435	25395	25800	25725	25536
FS	971	970	973	972	1026	1007	1018	1038	1022
HDT	127.1	127.1	126.8	126.9	118.4	128.2	128.6	116.6	117.4
난연 등급	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2에 따른 폴리카보네이트계 수지 조성물은 UL 94 V Test에 따른 V-0 등급의 난연성을 가지면서도 우수한 내열성과 충격 강도를 나타내는 것으로 확인되었다.

【청구범위】

【청구항 1】

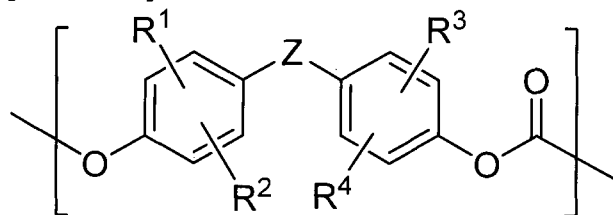
방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위로 이루어진 폴리카보네이트 수지,
 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위와, 하나 이상의 실록산
 5 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함한 코폴리카보네이트
 수지, 및

유기 금속염계 난연제를 포함하고;

상기 제1 반복 단위는 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 반복
 단위를 포함하고;

10 상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,
 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물:

[화학식 1]

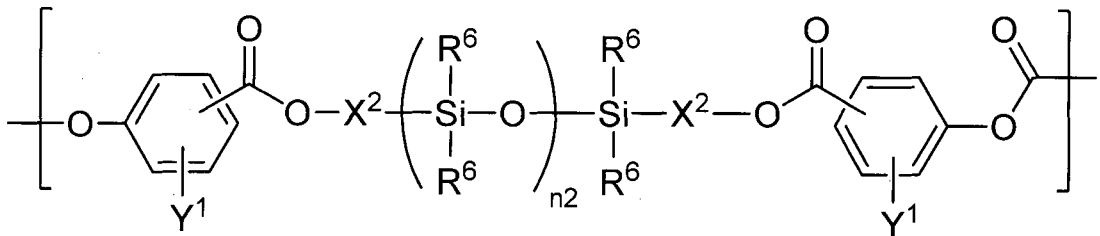


상기 화학식 1에서,

15 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}
 10 알킬로 치환된 C_{3-15} 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO_2 , 또는 CO이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X^2 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^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,

n_2 는 10 내지 200의 정수이다.

5

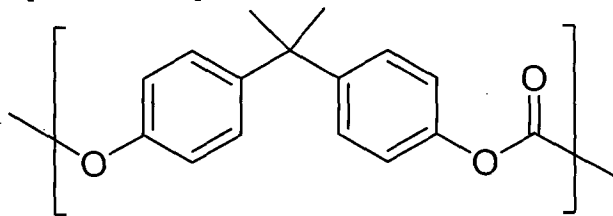
【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 반복 단위는 하기 화학식 1-1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물:

10

【화학식 1-1】



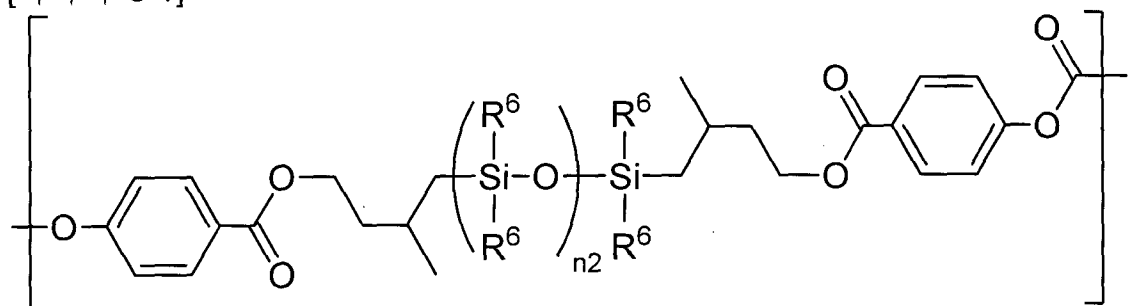
【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

15

상기 화학식 3의 반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물:

【화학식 3-1】



상기 화학식 3-1에서,

20

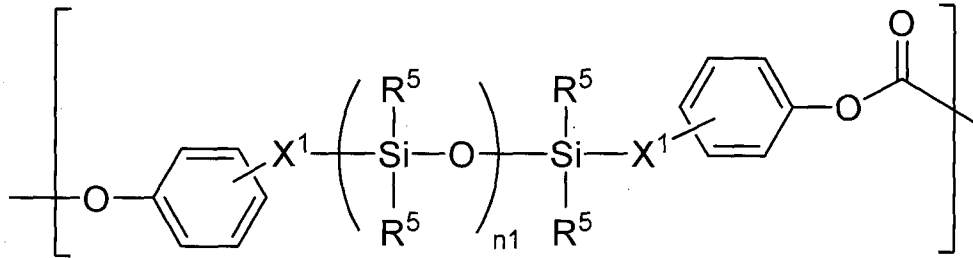
상기 R^6 및 n_2 는 각각 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 제2 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X^1 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬렌이고,

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,

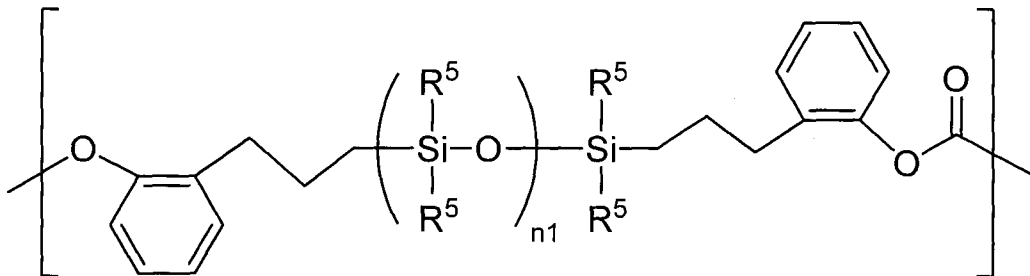
n_1 은 10 내지 200의 정수이다.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 화학식 2의 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물:

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에서,

상기 R^5 및 n_1 은 각각 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트 수지는 300℃의 온도 및 1.2kg의 하중 하에서 5

g/10분 내지 25 g/10분의 용융지수(MI)를 갖는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물.

【청구항 7】

5 제 1 항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 수지는 서로 다른 용융지수(MI)를 갖는 2 종 이상의 폴리카보네이트 수지를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물.

【청구항 8】

10 제 1 항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 수지는 제1 폴리카보네이트 수지 100 중량부에 대하여, 상기 제1 폴리카보네이트 수지보다 큰 용융지수를 갖는 제2 폴리카보네이트 수지 150 내지 350 중량부를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트 수지 조성물.

15 【청구항 9】

제 1 항에 있어서,
상기 코폴리카보네이트 수지는 90 내지 99.999 중량%의 상기 제1 반복 단위와 0.001 내지 10 중량%의 상기 제2 반복 단위를 포함하는, 난연성 폴리카보네이트계 수지 조성물.

20

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,
상기 폴리카보네이트 수지 및 상기 코폴리카보네이트 수지는 각각 1,000 내지 100,000 g/mol의 중량 평균 분자량을 갖는, 난연성 폴리카보네이트계 수지
25 조성물.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서,
상기 유기 금속염계 난연제는 술폰산 알칼리 금속 염 및 술폰산 알칼리
30 토금속 염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인, 난연성

폴리카보네이트계 수지 조성물.

【청구항 12】

- 제 1 항에 있어서,
5 100 중량부의 상기 폴리카보네이트 수지에 대하여,
10 내지 100 중량부의 상기 코폴리카보네이트 수지, 및
0.01 내지 10 중량부의 상기 유기 금속염계 난연제
를 포함하는, 폴리카보네이트계 수지 조성물.

10 【청구항 13】

제 1 항의 폴리카보네이트계 수지 조성물로부터 형성된 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013245**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 69/00(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i, C08G 64/38(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08J 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; C08J 5/04; C08K 7/02; C08K 5/5399; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 5/42; C08G 64/38; C08G 77/448; C08J 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, copolycarbonate, organic metallic salts-based flame retardant, sulfonic-acid alkali metallic salt, melting index(MI)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0027199 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 06 March 2014 See abstract; paragraphs [0075]-[0169], [0200]-[0202], [0221], [0233], [0234] and [0241]; claims 1-4, 14 and 23; and table 2.	1-13
X	JP 2012-116915 A (TELJIN CHEM. LTD.) 21 June 2012 See paragraphs [0006]-[0018] and [0082]; and claim 1.	1-13
A	WO 2013-175445 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 28 November 2013 See abstract; paragraphs [0013], [0014], [0067], [0071], [0072], [0087] and [0201]; and claims 1 and 2.	1-13
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 20 October 2003 See paragraphs [0006]-[0032]; and claims 1 and 2.	1-13
A	KR 10-2012-0089436 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 10 August 2012 See abstract; paragraphs [0012]-[0019], [0047]-[0071]; and claim 1.	1-13



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

07 MARCH 2016 (07.03.2016)

Date of mailing of the international search report

07 MARCH 2016 (07.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0027199 A	06/03/2014	CN 103443201 A EP 2691459 A1 US 2012-0252985 A1 US 9115283 B2 WO 2012-134837 A1	11/12/2013 05/02/2014 04/10/2012 25/08/2015 04/10/2012
JP 2012-116915 A	21/06/2012	JP 5684548 B2	11/03/2015
WO 2013-175445 A2	28/11/2013	CN 104271672 A CN 104321382 A CN 104334638 A CN 104350098 A CN 104350104 A CN 104364313 A CN 104395402 A CN 104395403 A CN 104428354 A CN 104583316 A CN 104704059 A EP 2855570 A1 EP 2855575 A2 EP 2855581 A1 EP 2855582 A1 EP 2855585 A1 EP 2855586 A1 EP 2855587 A1 EP 2855588 A1 EP 2855589 A1 EP 2855593 A2 JP 2015-517605 A KR 10-1578732 B1 KR 10-2015-0013758 A KR 10-2015-0013814 A KR 10-2015-0013897 A KR 10-2015-0023341 A KR 10-2015-0023453 A KR 10-2015-0023463 A US 2013-313493 A1 US 2013-317141 A1 US 2013-317143 A1 US 2013-317144 A1 US 2013-317145 A1 US 2013-317146 A1 US 2013-317147 A1 US 2013-317148 A1 US 8841367 B2 US 8895649 B2 US 8927661 B2 WO 2013-175445 A3	07/01/2015 28/01/2015 04/02/2015 11/02/2015 11/02/2015 18/02/2015 04/03/2015 04/03/2015 18/03/2015 29/04/2015 10/06/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 08/04/2015 22/06/2015 18/12/2015 05/02/2015 05/02/2015 05/02/2015 05/03/2015 05/03/2015 05/03/2015 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 28/11/2013 23/09/2014 25/11/2014 06/01/2015 28/11/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		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	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
JP 3457805 B2	20/10/2003	JP 10-007897 A	13/01/1998
KR 10-2012-0089436 A	10/08/2012	CN 102471569 A	23/05/2012
		EP 2459647 A1	06/06/2012
		US 2011-0028615 A1	03/02/2011
		US 8552096 B2	08/10/2013
		WO 2011-014778 A1	03/02/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 69/00(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i, C08G 64/38(2006.01)i, C08G 77/448(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 69/00; C08J 5/04; C08K 7/02; C08K 5/5399; C08L 83/10; C08K 5/521; C08K 5/42; C08G 64/38; C08G 77/448; C08J 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, 코폴리카보네이트, 유기 금속염계 난연제, 술폰산 알칼리 금속염, 용융지수(MI)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0027199 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2014.03.06 요약; 단락 [0075]-[0169], [0200]-[0202], [0221], [0233], [0234] 및 [0241]; 청구항 1-4, 14 및 23; 및 표 2 참조.	1-13
X	JP 2012-116915 A (TEIJIN CHEM. LTD.) 2012.06.21 단락 [0006]-[0018] 및 [0082]; 및 청구항 1 참조.	1-13
A	WO 2013-175445 A2 (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2013.11.28 요약; 단락 [0013], [0014], [0067], [0071], [0072], [0087] 및 [0201]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1-13
A	JP 3457805 B2 (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 2003.10.20 단락 [0006]-[0032]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0089436 A (사빅 이노베이티브 플라스틱스 IP B.V.) 2012.08.10 요약; 단락 [0012]-[0019], [0047]-[0071]; 및 청구항 1 참조.	1-13

☐ 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

2016년 03월 07일 (07.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 07일 (07.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0027199 A	2014/03/06	CN 103443201 A	2013/12/11
		EP 2691459 A1	2014/02/05
		US 2012-0252985 A1	2012/10/04
		US 9115283 B2	2015/08/25
		WO 2012-134837 A1	2012/10/04
JP 2012-116915 A	2012/06/21	JP 5684548 B2	2015/03/11
WO 2013-175445 A2	2013/11/28	CN 104271672 A	2015/01/07
		CN 104321382 A	2015/01/28
		CN 104334638 A	2015/02/04
		CN 104350098 A	2015/02/11
		CN 104350104 A	2015/02/11
		CN 104364313 A	2015/02/18
		CN 104395402 A	2015/03/04
		CN 104395403 A	2015/03/04
		CN 104428354 A	2015/03/18
		CN 104583316 A	2015/04/29
		CN 104704059 A	2015/06/10
		EP 2855570 A1	2015/04/08
		EP 2855575 A2	2015/04/08
		EP 2855581 A1	2015/04/08
		EP 2855582 A1	2015/04/08
		EP 2855585 A1	2015/04/08
		EP 2855586 A1	2015/04/08
		EP 2855587 A1	2015/04/08
		EP 2855588 A1	2015/04/08
		EP 2855589 A1	2015/04/08
		EP 2855593 A2	2015/04/08
		JP 2015-517605 A	2015/06/22
		KR 10-1578732 B1	2015/12/18
		KR 10-2015-0013758 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0013814 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0013897 A	2015/02/05
		KR 10-2015-0023341 A	2015/03/05
		KR 10-2015-0023453 A	2015/03/05
		KR 10-2015-0023463 A	2015/03/05
		US 2013-313493 A1	2013/11/28
		US 2013-317141 A1	2013/11/28
		US 2013-317143 A1	2013/11/28
		US 2013-317144 A1	2013/11/28
		US 2013-317145 A1	2013/11/28
		US 2013-317146 A1	2013/11/28
		US 2013-317147 A1	2013/11/28
		US 2013-317148 A1	2013/11/28
		US 8841367 B2	2014/09/23
		US 8895649 B2	2014/11/25
		US 8927661 B2	2015/01/06
		WO 2013-175445 A3	2013/11/28

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

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 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

JP 3457805 B2 2003/10/20

JP 10-007897 A 1998/01/13

KR 10-2012-0089436 A 2012/08/10

CN 102471569 A 2012/05/23
EP 2459647 A1 2012/06/06
US 2011-0028615 A1 2011/02/03
US 8552096 B2 2013/10/08
WO 2011-014778 A1 2011/02/03