



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0043684
(43) 공개일자 2018년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/18 (2006.01) C08G 64/04 (2006.01)
C08G 64/22 (2006.01) C08G 77/24 (2006.01)
C08G 77/448 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 64/186 (2013.01)
C08G 64/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0136729
(22) 출원일자 2016년10월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
박정준
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
황영영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

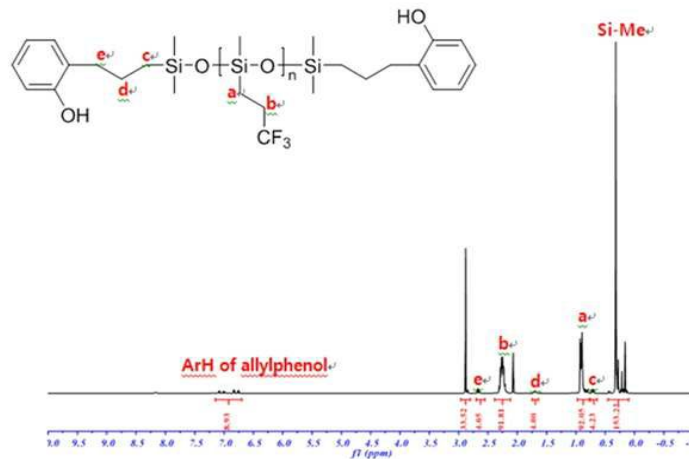
(54) 발명의 명칭 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 저온충격강도와 YI(Yellow Index)가 동시에 개선된 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 폴리카보네이트 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1

Si-F-PDMS .



(52) CPC특허분류

C08G 64/226 (2013.01)

C08G 77/24 (2013.01)

C08G 77/448 (2013.01)

C08L 69/00 (2013.01)

C08L 2205/025 (2013.01)

(72) 발명자

홍무호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

반형민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이기재

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 폴리카보네이트계 제 1 반복 단위; 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위; 및 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬을 포함하는 실록산 결합을 하나 이상 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 3 반복 단위를 포함하며,

ASTM D1925에 의거하여 측정된 YI(Yellow Index)가 1 내지 3.9이고,

ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정된 저온충격강도가 700 내지 1000 J/m인, 코폴리카보네이트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정된 상온충격강도가 800 내지 1100 J/m인 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol인 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

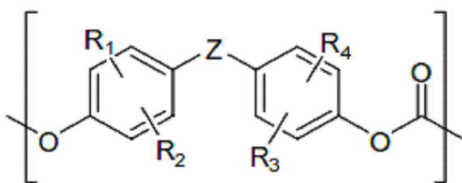
상기 제 2 반복 단위 및 제 3 반복 단위 간의 중량비는 99:1 내지 1:99인 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제 1 반복 단위는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로겐이고,

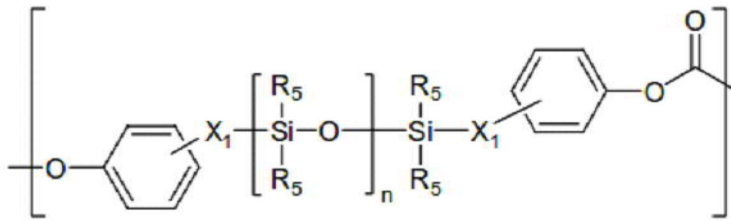
Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제 2 반복 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X₁은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

R₅는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로겐; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

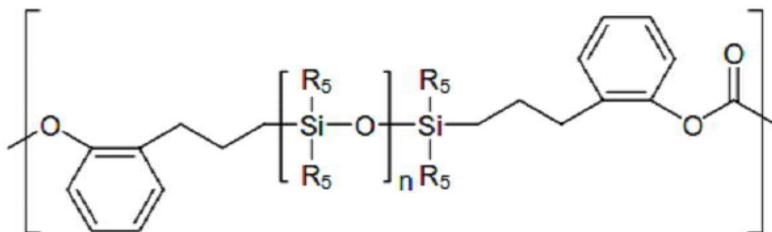
n은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트:

[화학식 2-2]



청구항 8

제6항에 있어서,

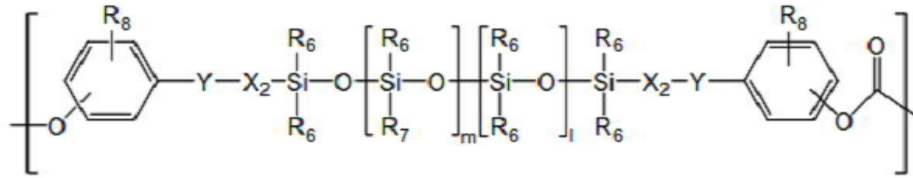
n은 10 내지 50의 정수인 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 9

제1항에 있어서,

제 3 반복 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X₂은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

Y는 각각 독립적으로 결합 또는 COO이고,

R₆는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

R₇은 1개 내지 3개의 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬이고,

R₈은 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, 히드록시, 또는 할로젠이고,

m 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 200의 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

R₇는 -(CH₂)_pCH_qF_r인 것을 특징으로 하며,

상기 화학식에서 p는 0 내지 10의 정수이고,

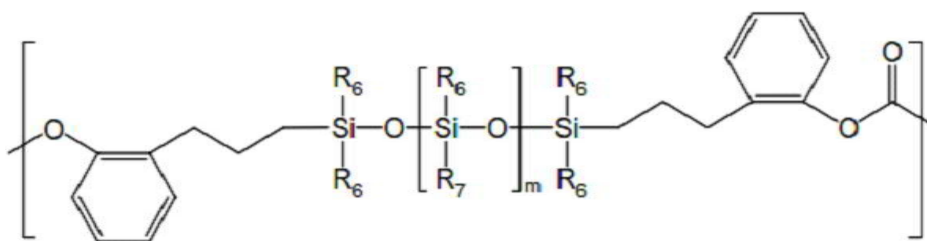
q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, q+r은 3인, 코폴리카보네이트.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트:

[화학식 3-2]



청구항 12

제9항에 있어서,

m 및 1의 합은 30 내지 70의 정수인 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트, 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않은 것을 특징으로 하는, 폴리카보네이트 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저온충격강도와 YI(Yellow Index)가 동시에 개선된 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스젠과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되고, 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등을 가지며, 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한 분야에 적용된다.

[0003] 이러한 폴리카보네이트 수지는 최근 보다 다양한 분야에 적용하기 위해 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올 화합물을 공중합하여 구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여 원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.

[0004] 특별히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높고, 충격강도, 특히 저온충격강도가 증가하면 YI(Yellow Index)과 같은 다른 물성 등이 저하되는 단점이 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은, 상기의 단점을 극복하여 저온충격강도와 YI(Yellow Index)가 동시에 향상된 코폴리카보네이트를 예의 연구한 결과, 후술할 바와 같이 폴리카보네이트의 주쇄에 특정 폴리실록산 구조를 도입한 코폴리카보네이트가 상기를 만족함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 저온충격강도와 YI(Yellow Index)가 동시에 개선된 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트를 포함하는 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

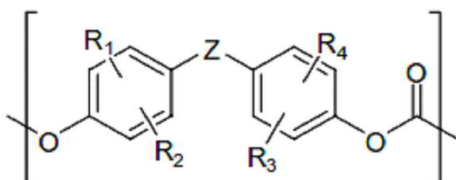
[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 방향족 폴리카보네이트계 제 1 반복 단위; 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위; 및 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬을 포함하는 실록산 결합을 하나 이상 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 3 반복 단위를 포함하며,

- [0009] ASTM D1925에 의거하여 측정된 YI(Yellow Index)가 1 내지 3.9이고,
- [0010] ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정된 저온충격강도가 700 내지 1000 J/m인 코폴리카보네이트를 제공한다.
- [0012] 바람직하게는, 상기 YI(Yellow Index)가 1 이상, 1.5 이상, 2 이상, 2.2 이상, 2.3 이상, 또는 2.5 이상이고, 3.9 이하, 3.8 이하, 또는 3.7 이하이다.
- [0013] 또한 바람직하게는, 상기 저온충격강도(J/m)는 700 이상, 710 이상, 720 이상, 730 이상, 740 이상, 또는 750 이상이다. 또한, 상기 저온충격강도는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 1000 이하, 990 이하, 980 이하, 970 이하, 960 이하, 또는 950 이하일 수 있다.
- [0014] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23에서 측정된 상온충격강도가 800 내지 1100 J/m이다. 보다 바람직하게는, 상기 상온충격강도(J/m)는 810 이상, 820 이상, 830 이상, 840 이상, 또는 850 이상이다. 또한, 상기 상온충격강도(J/m)는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 1050 이하, 1040 이하, 1030 이하, 1020 이하, 1010 이하, 1000 이하 또는 990 이하일 수 있다.
- [0015] 그리고, 상기 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량(g/mol)이 1,000 내지 100,000이고, 바람직하게는 10,000 내지 50,000 이고, 보다 바람직하게는 20,000 내지 40,000 이고, 더욱 바람직하게는 25,000 내지 35,000 이다.
- [0017] 폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되는 수지로서, 그 자체로 기계적 특성이 우수하나, 응용 분야에 따라 여러 물성을 동시에 충족할 필요가 있다. 특히 폴리카보네이트 수지는 일부 구조를 변경하여 특정 물성을 향상시킬 수 있으나, 대부분 어느 하나의 물성을 향상시키면 다른 물성은 저하되는 특성이 있다.
- [0018] 이에 본 발명에서는 저온충격강도와 YI(Yellow Index)를 향상시키기 위하여, 종래의 방향족 폴리카보네이트 구조 외에, 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 반복 단위와 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬을 포함하는 실록산 결합을 하나 이상 갖는 반복 단위를 도입한다. 상기 제 2 반복 단위 및 제 3 반복 단위를 도입하면 다른 물성의 저하 없이 폴리카보네이트의 여러 물성이 향상될 수 있다.
- [0019] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 수지 조성물에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0021] **제 1 반복 단위**

[0022] 방향족 폴리카보네이트계 제 1 반복 단위는 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 수지의 기본 골격을 형성하는 것으로, 방향족 디올 화합물과 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되며, 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0023] [화학식 1]



- [0024]
- [0025] 상기 화학식 1에서,
- [0026] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,
- [0027] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0028] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

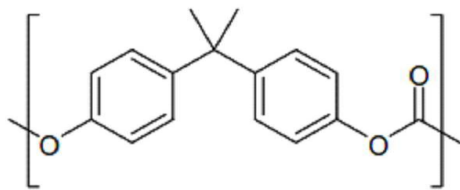
[0029] 또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁₋₁₀ 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0030] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설펜, 비스(4-히드록시페닐)설펜사이드, 비스(4-히드록시페닐)설펜아이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hexan, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 및 a, ω-비스[3-(o-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

[0031] 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

[0032] 예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스겐이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다.

[0033] [화학식 1-1]



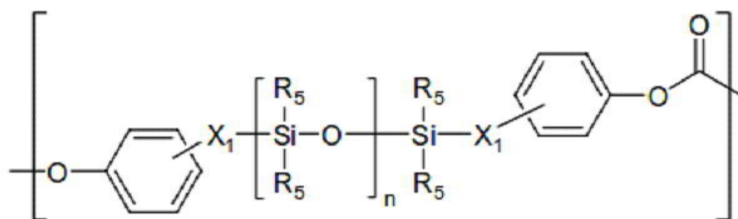
[0034]

[0035] 상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로hexyl 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-m-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐 및 비스할로포르메이트로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

[0037] 제 2 반복 단위

[0038] 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위는 코폴리카보네이트에 도입되어 여러 물성을 향상시킬 수 있으며, 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] 상기 화학식 2에서,

[0042] X₁은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0043] R₅는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치

환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0044] n은 10 내지 200의 정수이다.

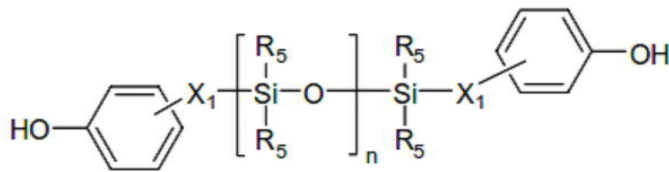
[0045] 상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X₁는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C₂₋₄ 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

[0046] 또한 바람직하게는, R₅은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로 에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R₅은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0047] 또한 바람직하게는, 상기 n은 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 31 이상, 또는 32 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 39 이하, 38 이하, 또는 37 이하의 정수이다.

[0048] 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

[0049] [화학식 2-1]



[0050]

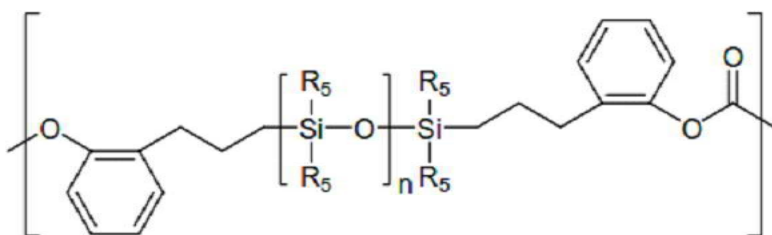
[0051] 상기 화학식 2-1에서,

[0052] X₁, R₅ 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0053] 상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 2의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 화학식 1의 반복 단위의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체에서 설명한 바와 같다.

[0054] 바람직하게는, 상기 화학식 2으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시된다:

[0055] [화학식 2-2]



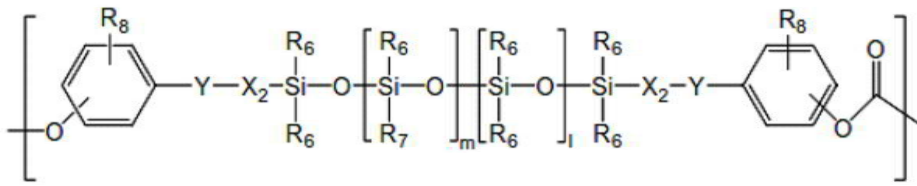
[0056]

[0057] 상기 화학식 2-2에서, R₅ 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₅는 메틸이다.

[0059] **제 3 반복 단위**

[0060] 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬을 포함하는 실록산 결합을 하나 이상 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 3 반복 단위는 코폴리카보네이트에 도입되어 YI를 개선시킬 수 있으며, 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0061] [화학식 3]



[0062]

[0063] 상기 화학식 3에서,

[0064] X₂은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0065] Y는 각각 독립적으로 결합 또는 COO이고,

[0066] R₆는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0067] R₇은 1개 내지 3개의 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬이고,

[0068] R₈은 각각 독립적으로, 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, C₆₋₂₀ 아릴, 히드록시, 또는 할로젠이고,

[0069] m 및 l은 각각 독립적으로, 1 내지 200의 정수이다.

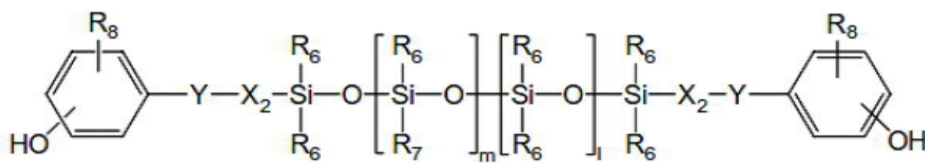
[0070] 상기 화학식 3에서, 바람직하게는, R₆은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R₆은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0071] 또한, 바람직하게는 R₇은 -(CH₂)_pCH₂F_r이고, 이 때, p는 0 내지 10의 정수이고, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, q+r은 3이다.

[0072] 바람직하게는, 상기 m 및 l의 합은 30 이상, 35 이상, 40 이상, 45 이상, 46 이상, 47 이상, 또는 48 이상이고, 70 이하, 65 이하, 60 이하, 55 이하, 54 이하, 또는 53 이하의 정수이다.

[0073] 그리고, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

[0074] [화학식 3-1]



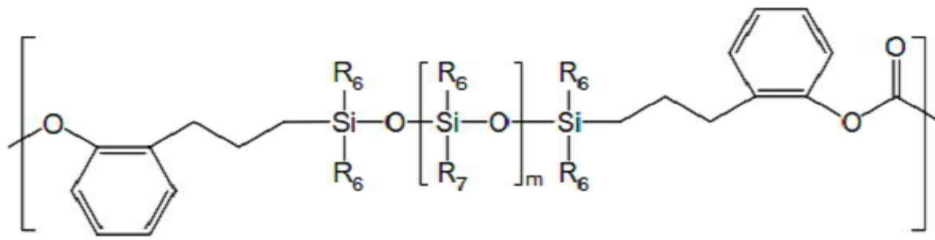
[0075]

[0076] 상기 화학식 3-1에서,

[0077] X₂, Y, R₆ 내지 R₈, m 및 l의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0078] 바람직하게는, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 3-2로 표시된다:

[0079] [화학식 3-2]



[0080]

[0081] 상기 화학식 3-2에서,

[0082] R₆ 내지 R₇, 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₆는 메틸이고, R₇는 -(CH₂)₂CF₃ 이다.

[0084] **코폴리카보네이트**

[0085] 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 상기 제 1 반복 단위, 상기 제 2 반복 단위, 및 제 3 반복 단위를 포함하고, 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함한다. 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트는 랜덤 공중합체이다.

[0086] 그리고, 상기 코폴리카보네이트는 각 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 여러 물성을 동시에 개선할 수 있다. 상기 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위 및 플루오로가 치환된 C₁₋₁₅ 알킬을 포함하는 실록산 결합을 하나 이상 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 3 반복 단위 간의 중량비는 99:1 내지 1:99가 될 수 있다. 바람직하게는 99:1 내지 70:30이고, 보다 바람직하게는 99:1 내지 80:20 이다. 상기 반복 단위의 중량비는 실록산 화합물, 예컨대 상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

[0088] 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 2종의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 제조 방법으로 제조될 수 있다.

[0089] 상기 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 실록산 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[0090] 또한, 상기 중합 방법으로는, 일례로 계면중합 방법을 사용할 수 있으며, 이 경우 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량 조절이 용이한 효과가 있다. 상기 계면중합은 산결합제 및 유기용매의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 계면중합은 일례로 선중합(pre-polymerization) 후 커플링제를 투입한 다음, 다시 중합시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 고분자량의 코폴리카보네이트를 얻을 수 있다.

[0091] 상기 계면중합에 사용되는 물질들은 폴리카보네이트의 중합에 사용될 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 그 사용량도 필요에 따라 조절할 수 있다.

[0092] 상기 산결합제로는 일례로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

[0093] 상기 유기 용매로는 통상 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다.

[0094] 또한, 상기 계면중합은 반응 촉진을 위해 트리에틸아민, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포늄브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.

[0095] 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.

[0096] 또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.

[0097] 상기 분자량 조절제로 모노-알킬페놀을 사용할 수 있으며, 상기 모노-알킬페놀은 일례로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 및 트리아콘틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 바람직하게는 p-tert-부틸페놀이며, 이 경우 분자량 조절 효과가 크다.

[0098] 상기 분자량 조절제는 일례로 방향족 디올 화합물 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 6 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하로 포함되고, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수 있다.

[0100] **폴리카보네이트 수지 조성물**

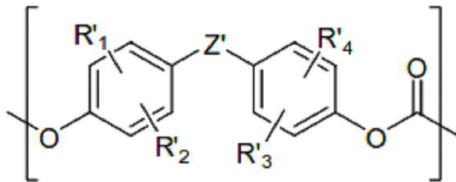
[0101] 또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다.

[0102] 상기 코폴리카보네이트를 단독으로도 사용할 수 있으나, 필요에 따라 폴리카보네이트를 함께 사용함으로써 코폴리카보네이트의 물성을 조절할 수 있다.

[0103] 상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 코폴리카보네이트와 구분된다.

[0104] 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다:

[0105] [화학식 4]



[0106] 상기 화학식 4에서,
 [0107] 상기 화학식 4에서,

[0108] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0109] Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

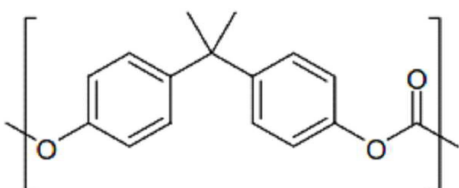
[0110] 또한 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol, 보다 바람직하게는 10,000 내지 35,000 g/mol이다.

[0111] 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복단위에서 설명한 바와 동일하다.

[0112] 바람직하게는, 상기 화학식 4의 R₁ 내지 R₄ 및 Z'는, 각각 앞서 설명한 화학식 1의 R₁ 내지 R₄ 및 Z와 동일하다.

[0113] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는, 하기 화학식 4-1로 표시된다.

[0114] [화학식 4-1]



[0115]

[0116] 그리고, 상기 폴리카보네이트 수지 조성물은, 필요에 따라 산화방지제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0118] 또한, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 수지 조성물을 포함하는 물품을 제공한다. 바람직하게는, 상기 물품은 사출 성형품이다.

[0119] 상기 물품의 제조 방법은, 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물과 필요에 따라 상술한 첨가제를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 상기 혼합물을 압출기로 압출성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0120] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 특정 폴리실록산 구조를 도입하여, 폴리카보네이트의 우수한 물성을 최대한 유지하면서 동시에 내화확성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

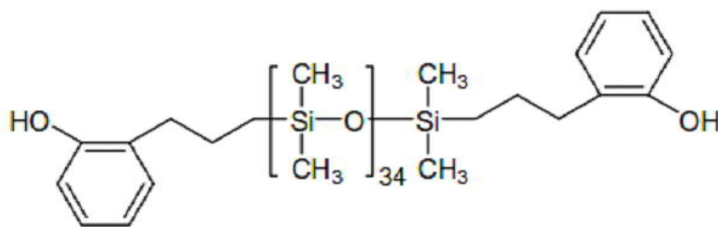
[0121] 도 1은 제조예 2에서 제조한 화합물의 ¹H NMR 그래프이다.

도 2는 제조예 1에서 제조한 화합물의 ¹H NMR 그래프(상단)와, 이를 이용하여 제조한 실시예 1의 코폴리카보네이트의 ¹H NMR 그래프(하단) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0122] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

제조예 1: AP-PDMS(n=34)

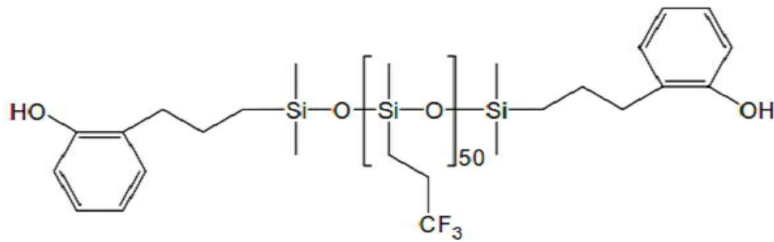


[0125]

[0126] 옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 2.40 g(17.8 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60 °C로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리 오르가노실록산의 반복단위(n)는 ¹H NMR로 확인한 결과 34이었다.

[0128] 상기 수득된 말단 미변성 폴리 오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81 g(35.9 mmol)과 칼스테드 백금 촉매 (Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120°C, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리 오르가노실록산을 AP-PDMS(n=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0130] **제조예 2: Si-F-PDMS(m+1=50)**



[0131]

[0132] 옥타메틸시클로테트라실록산 및 폴리(메틸-트리플루오로프로필)디메틸실록산의 합 35.70g과 테트라메틸디실록산 2.40g(17.8mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 및 폴리(메틸-트리플루오로프로필) 디메틸 실록산의 합 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60°C로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(m, 1의 합)은 ¹H NMR로 확인한 결과 50이었다.

[0133] 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01g(50ppm)을 투입하여 90°C에서 1시간 동안 반응시킨 후, 2-알릴페놀 4.81g(35.9mmol)을 추가로 투입하여 3시간 동안 더 반응시켰다. 반응 종료 후 미반응 실록산은 120°C, 1 torr의 조건으로 이베퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 하여 액상의 연황색 투명한 성질의 변성 폴리오르가노실록산을 수득하였다.

[0134] 이후, 환류가 가능한 2,000mL 3구 플라스크에 클로로포름(CHCl₃) 1,000mL(액상 기준)을 넣고, 테레프탈로일클로라이드 7.1g을 상온(20 내지 26°C)에서 질소 분위기를 유지하면서 1시간 동안 천천히 녹였다. 그리고, 트리에틸아민 25g을 투입하여 1시간 동안 반응시킨 후, 상기 변성 폴리오르가노실록산 175g을 투입하고 충분히 반응시켜 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 제조하였으며, ¹H NMR로 생성여부를 확인하였다.

[0136] **실시예 1**

[0137] 중합 반응기에 물 1784g, NaOH 385g 및 BPA(비스페놀 A) 232g을 넣고, N₂분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3g과 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 16.7g 및 제조예 2에서 제조한 Si-F-PDMS(m+1=50) 0.17g의 혼합액(중량비 99:1)을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46g을 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°C에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0139] **실시예 2**

[0140] AP-PDMS의 사용량을 16g으로, Si-F-PDMS의 사용량을 0.85g으로 변경(중량비 95:5)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0142] **실시예 3**

[0143] AP-PDMS의 사용량을 15.2g으로, Si-F-PDMS의 사용량을 1.69g으로 변경(중량비 90:10)한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0145] **실시예 4**

[0146] AP-PDMS의 사용량을 14.3g으로, Si-F-PDMS의 사용량을 2.54g으로 변경(중량비 85:15)한 것을 제외하고는, 실시

예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0148] **실시예 5**

[0149] AP-PDMS의 사용량을 15.2g으로, Si-F-PDMS의 사용량을 1.69g으로 변경(중량비 90:10)한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코폴리카보네이트를 제조하였다. 그리고, 상기 코폴리카보네이트와 분자량이 대략 29,000인 일반 PC(비교예 1)를 8:2의 중량비로 혼합하였다.

[0151] **비교예 1**

[0152] 중합 반응기에 물 1784g, NaOH 385g 및 BPA(비스페놀 A) 232g을 넣고, N₂분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.86g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46g을 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 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0154] **비교예 2**

[0155] 중합 반응기에 물 1784g, NaOH 385g 및 BPA(비스페놀 A) 232g을 넣고, N₂분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3g과 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 16.9g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128g을 MC에 녹여 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10분 뒤에 TEA(triethylamine) 46g을 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 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0157] **실험예**

[0158] 이하의 방법으로 각 물성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0160] 1) 중량 평균 분자량(Mw): Agilent 1200 series를 이용하여 PS 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

[0161] 2) 상온 및 저온충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 상온 및 -30℃(저온)에서 측정하였다.

[0162] 3) 유동성(Melt Flow Rate; MFR): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

[0163] 4) YI(Yellow Index): ASTM D1925에 의거하여 측정하였다.

표 1

[0165]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
Mw(g/mol)	30,000	30,000	30,000	30,000	28,000	30,000	30,000
상온충격강도 (J/mol)	900	950	980	990	850	870	750
저온충격강도 (J/mol)	850	910	940	950	750	200	600

YI	3.2	3.3	3.5	3.7	2.5	1.2	4
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	---

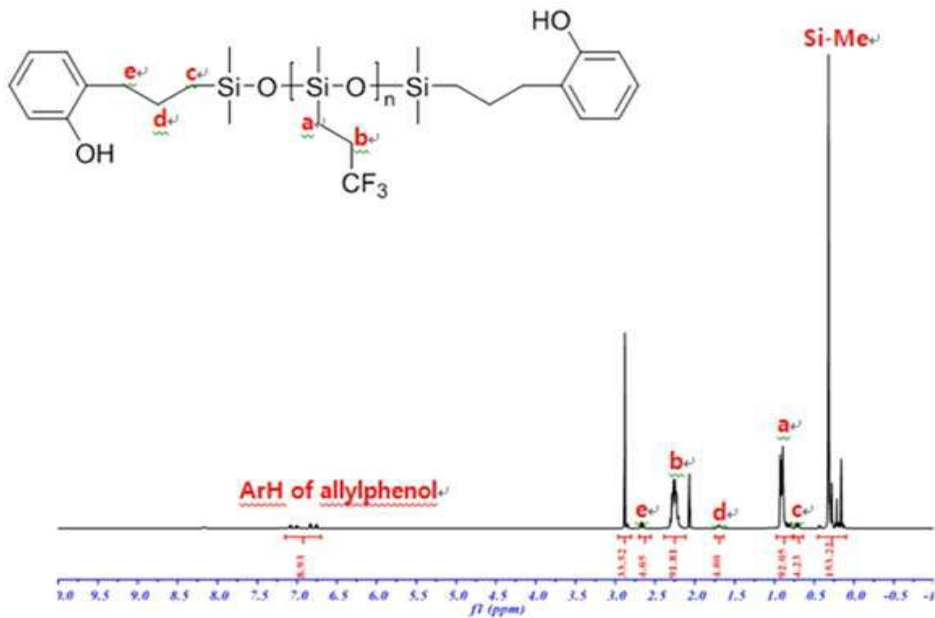
[0166] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조한 코폴리카보네이트는 폴리카보네이트의 주쇄에 2종의 특정 폴리실록산 구조를 도입함으로써, 일반적인 폴리카보네이트인 비교예 1과, 폴리카보네이트의 주쇄에 1종의 폴리실록산 구조를 도입한 비교예 2와 비교하여도 동등 수준의 상온 및 저온 충격강도를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0167] 또한, 상기 실시예 1 내지 5의 코폴리카보네이트는 폴리카보네이트의 주쇄에 1종의 폴리실록산 구조를 도입한 비교예 2와 비교하여, YI(Yellow Index)도 개선되었음을 확인할 수 있다.

도면

도면1

Si-F-PDMS



도면2

