



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월10일
 (11) 등록번호 10-1448058
 (24) 등록일자 2014년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/10 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08G 77/448 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0112285
 (22) 출원일자 2011년10월31일
 심사청구일자 2012년09월12일
 (65) 공개번호 10-2013-0047332
 (43) 공개일자 2013년05월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100040946 A*
 KR1020110108610 A*
 KR1020070000402 A
 US04877831 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 삼양사
 서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)
 (72) 발명자
장윤주
 대전광역시 유성구 대덕대로 730 (화암동)
신경무
 서울 서대문구 수색로6길 43, 108동 402호 (남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **저온 내충격성이 향상된 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실록산 함량이 높은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 적절 비율로 혼합함으로써, 저온 내충격성, 유동성 및 내열성을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

이홍철

전라북도 전주시 완산구 평화로 120, 103동 1203호
(평화동2가, 두산경복궁아파트)

김재현

대전광역시 유성구 배울2로 61, 대덕테크노밸리
1016동 1304호 (관평동)

진선철

경기도 남양주시 미금로42번길 13, 503호 (도농동,
제일아파트101동)

특허청구의 범위

청구항 1

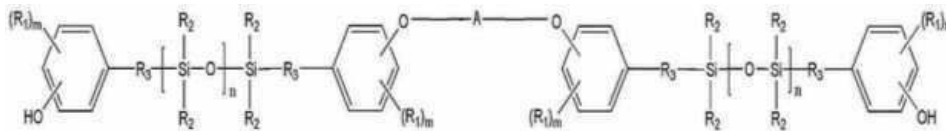
하기 화학식 1의 히드록시 말단 실록산과 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체; 및 폴리카보네이트;를 포함하며,

상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 실록산의 함량이 15 내지 30 중량%이고,

전체 조성물 중 실록산의 함량이 3 내지 12 중량%인,

폴리카보네이트 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타내고,

R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

m은 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내며,

n은 독립적으로 2 내지 1,000의 정수를 나타내고,

A는 하기 화학식 2 또는 3의 구조를 나타내며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X는 Y 또는 NH-Y-NH이고, 여기서, Y는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방족기, 사이클로알킬렌기, 또는 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 카르복실기로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기를 나타내며,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₄는 탄소수 6 내지 30의 방향족 또는 방향족/지방족 혼합형 탄화수소기를 나타내거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

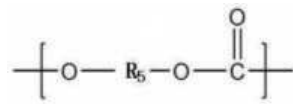
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체에 반복단위로 포함되는 폴리카보네이트 블록이 하기 화학식 4의 폴리

카보네이트 블록인 것을 특징으로 하는 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R₅는 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 할로젠 원자, 또는 니트로로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 점도평균분자량이 10,000 내지 70,000인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 10,000 내지 50,000인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 : 폴리카보네이트의 중량비가 10 : 90 내지 50 : 50인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

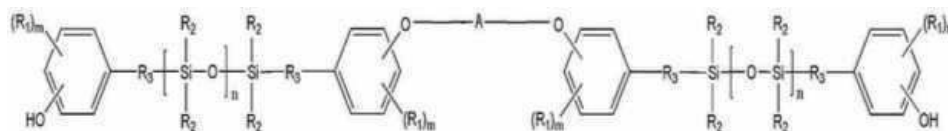
하기 화학식 1의 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 계면 반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계;

상기 중간체를 제1 중합 촉매를 이용하여 중합시켜 실록산의 함량이 15 내지 30 중량%인 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하는 단계; 및

제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 혼합하는 단계를 포함하는,

전체 조성물 중 실록산의 함량이 3 내지 12 중량%인 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타내고,

R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타내며,

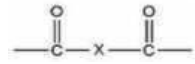
R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타내고,

m은 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타내며,

n은 독립적으로 2 내지 1,000의 정수를 나타내고,

A는 하기 화학식 2 또는 3의 구조를 나타내며,

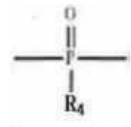
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X는 Y 또는 NH-Y-NH이고, 여기서, Y는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 지방족기, 사이클로알킬렌기, 또는 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 또는 카르복실기로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기를 나타내며,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₄는 탄소수 6 내지 30의 방향족 또는 방향족/지방족 혼합형 탄화수소기를 나타내거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 중간체를 형성하는 단계가,

상기 히드록시 말단 실록산과 상기 올리고머성 폴리카보네이트를 10 : 90 내지 35 : 65의 중량 비율로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 중간체를 형성하는 단계가,

상기 히드록시 말단 실록산과 상기 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 혼합물은 상전이 촉매, 분자량 조절제 및 제2 중합 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 중간체를 형성하는 단계가,

상기 히드록시 말단 실록산과 상기 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 히드록시 말단 실록산과 상기 올리고머성 폴리카보네이트의 반응이 완료된 후 상기 결과 혼합물에서 유기상을 추출하는 단계를 포함하고,

상기 중간체를 중합시키는 단계는,

상기 제1 중합 촉매를 상기 추출된 유기상에 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 올리고머성 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 800 내지 20,000인 것을 특징으로 하는 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실록산 함량이 높은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 적절 비율로 혼합함으로써, 저온 내충격성, 유동성 및 내열성을 향상시킬 수 있는 폴리카보네이트 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리카보네이트는 인장강도와 내충격성 등의 기계적 물성이 우수하고, 치수안정성, 내열성 및 광학적 투명성 등이 우수하여 산업용으로 많이 사용되고 있다. 다만, 폴리카보네이트는 실온에서는 우수한 내충격성을 갖지만, 저온에서는 내충격성이 급격히 저하되는 취약점이 있다.

[0003] 이러한 취약점을 개선하기 위해 다양한 공중합체에 대한 연구가 계속되고 있으며, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체가 저온에서 비교적 우수한 내충격성을 갖는다는 것이 알려지게 되었다. 그러나, 현재 통상적으로 사용되고 있는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 산업적으로 만족할만한 수준의 저온 내충격성을 발휘하지 못하고 있으며, 유동성 및 내열성 등 기타 물성의 저하를 유발하기도 한다.

[0004] 이에, 유동성, 내열성 등 폴리카보네이트 고유의 우수한 물성을 유지하면서 저온 내충격성을 획기적으로 개선할 수 있는 폴리카보네이트 수지 조성물에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 미국특허공개공보 제2003/0105226호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 우수한 유동성 및 내열성을 유지하면서 저온 내충격성을 크게 개선한 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 폴리카보네이트를 포함하며, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 실록산의 함량은 10 내지 35 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리카보네이트 수지 조성물을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 계면 반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계; 상기 중간체를 제1 중합 촉매를 이용하여 중합시켜 실록산의 함량이 10 내지 35 중량%인 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하는 단계; 및 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 폴리카보네이트 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 특정 범위의 실록산 함량을 갖는 폴리실록산-폴리카보네이트 공

중합체와 폴리카보네이트의 혼합에 의해, 저온 내충격성을 크게 개선함과 더불어 우수한 상온 내충격성, 유동성 및 내열성을 확보할 수 있어, 헬멧, 자동차 부품 및 핸드폰 하우징 등 다양한 용도로 적합하게 이용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 예시적 설명 및 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0011] 본 명세서에서 사용된 용어인 "반응생성물"은 둘 이상의 반응물이 반응하여 형성되는 물질을 의미한다.

[0012] 또한, 본 명세서에서 "제1", "제2" 등의 용어는 중합 촉매를 기술하기 위해서 사용되었지만, 상기 중합 촉매가 이 같은 용어들에 의해 한정되는 것은 아니다. 이러한 용어들은 단지 중합 촉매들을 서로 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 예를 들어, 제1 중합 촉매와 제2 중합 촉매는 서로 같은 종류의 촉매일 수도 있고, 서로 다른 종류의 촉매일 수도 있다.

[0013] 아울러, 본 명세서에서 기재된 화학식에서 수소, 할로겐 원자 및/또는 탄화수소기 등을 대표하여 표현하기 위해 사용된 영문자 "R"은 숫자로 표시되는 하첨자를 갖지만, 상기 "R"이 이 같은 하첨자에 의해 한정되는 것은 아니다. 상기 "R"은 서로 독립적으로, 수소, 할로겐 원자 및/또는 탄화수소기 등을 나타낸다. 예를 들어, 둘 이상의 "R"이 같거나 다른 숫자의 하첨자를 갖는지에 상관없이, 이 "R"들은 같은 탄화수소기를 나타낼 수도 있고, 다른 탄화수소기를 나타낼 수도 있다.

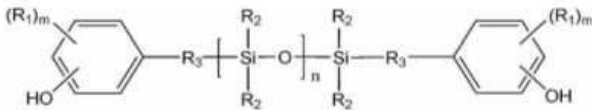
[폴리카보네이트 수지 조성물]

[0015] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 폴리카보네이트를 포함하며, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 실록산의 함량은 10 내지 35 중량%인 것이다.

폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체(Si-PC)

[0017] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 포함되는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1의 히드록시 말단 실록산과 후술하는 화학식 4의 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하는 것일 수 있다.

[0018] [화학식 1a]



[0019] [0020] 상기 화학식 1a에서,

[0021] R₁은 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타낸다. 예를 들어, 상기 할로겐 원자는 Cl 또는 Br일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 13의 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 13의 알콕시기, 예컨대 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시일 수 있으며, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 예컨대 페닐, 클로로페닐 또는 톨릴일 수 있다.

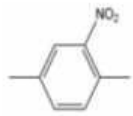
[0022] R₂는 독립적으로, 탄소수 1 내지 13의 탄화수소기 또는 히드록시기를 나타낸다. 예를 들어, R₂는 탄소수 1 내지 13의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소수 2 내지 13의 알케닐기 또는 알케닐옥시기, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기 또는 사이클로알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 13의 아르알킬기 또는 아르알콕시기, 또는 탄소수 7 내지 13의 알크아릴기 또는 알크아릴옥시기일 수 있다.

[0023] R₃는 독립적으로, 탄소수 2 내지 8의 알킬렌기를 나타낸다.

[0024] m은 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

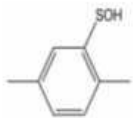
[0025] n은 독립적으로, 2 내지 1,000의 정수, 바람직하게는 2 내지 500의 정수, 더욱 바람직하게는 5 내지 100의 정수

[0044] [화학식 2f]



[0045]

[0046] [화학식 2g]



[0047]

[0048] [화학식 2h]



[0049]

[0050] [화학식 3]



[0051]

[0052] 상기 화학식 3에서,

[0053] R_4 는 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기 또는 방향족/지방족 혼합형 탄화수소기를 나타내거나, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 여기서, R_4 는 탄소 원자 외에 할로젠, 산소, 질소 또는 황을 포함하는 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, R_4 는 페닐, 클로로페닐 또는 톨릴(바람직하게는, 페닐)일 수 있다.

[0054] 일 구체예에서, 상기 화학식 1의 히드록시 말단 실록산은 전술한 화학식 1a의 히드록시 말단 실록산과 아실 화합물의 반응생성물일 수 있다.

[0055] 여기서, 상기 아실 화합물은 예를 들어, 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족을 모두 포함하는 혼합형의 구조를 가질 수 있다. 상기 아실 화합물이 방향족 또는 혼합형일 경우 6 내지 30의 탄소수를 가질 수 있고, 지방족일 경우 1 내지 20의 탄소수를 가질 수 있다. 상기 아실 화합물은 할로젠, 산소, 질소 또는 황 원자를 더 포함할 수 있다.

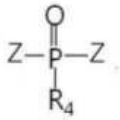
[0056] 다른 구체예에서, 상기 화학식 1의 히드록시 말단 실록산은 상기 화학식 1a의 히드록시 말단 실록산과 디이소시아네이트 화합물의 반응생성물일 수 있다.

[0057] 여기서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 예를 들어, 1,4-페닐렌디이소시아네이트(1,4-phenylenediisocyanate), 1,3-페닐렌디이소시아네이트(1,3-phenylenediisocyanate) 또는 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(4,4'-methylenediphenyl diisocyanate)일 수 있다.

[0058] 또 다른 구체예에서, 상기 화학식 1의 히드록시 말단 실록산은 상기 화학식 1a의 히드록시 말단 실록산과 인-함유 화합물(방향족 또는 지방족 포스페이트 화합물)의 반응생성물일 수 있다.

[0059] 여기서, 상기 인-함유 화합물은 하기 화학식 1b로 표시되는 것일 수 있다.

[0060] [화학식 1b]

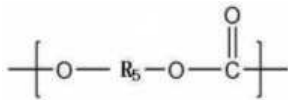


[0061]

[0062] 상기 화학식 1b에서, R₄는 앞서 화학식 3에서 정의한 바와 같으며, Z는 독립적으로, 인, 할로겐 원자, 히드록시기, 카르복실기, (탄소수 1 내지 20의) 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0063] 바람직하게는, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 전술한 화학식 1a 또는 화학식 1의 히드록시 말단 실록산과 하기 화학식 4의 폴리카보네이트 블록을 반복단위로 포함하는 것이다.

[0064] [화학식 4]



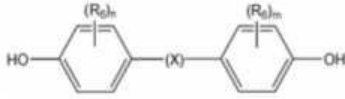
[0065]

[0066] 상기 화학식 4에서,

[0067] R₅는 (탄소수 1 내지 20의) 알킬기(예컨대, 탄소수 1 내지 13의 알킬기), 사이클로알킬기(예컨대, 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기), 알케닐기(예컨대, 탄소수 2 내지 13의 알케닐기), 알콕시기(예컨대, 탄소수 1 내지 13의 알콕시기), 할로겐 원자, 또는 니트로로 치환된 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.

[0068] 여기서, 상기 방향족 탄화수소기는 하기 화학식 4a의 구조를 갖는 화합물로부터 유도될 수 있다.

[0069] [화학식 4a]



[0070]

[0071] 상기 화학식 4a에서,

[0072] X는 알킬렌기, 작용기를 갖지 않는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기, 또는 설파이드, 에테르, 설폭사이드, 설펜, 케톤, 나프틸, 이소부틸페닐과 같은 작용기를 포함하는 직선형, 분지형 또는 환형 알킬렌기를 나타낸다. 바람직하게는, X는 탄소수 1 내지 10의 직선형, 분지형 또는 탄소수 3 내지 6의 환형 알킬렌기일 수 있다.

[0073] R₆는 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 알킬기, 예컨대 탄소수 1 내지 20의 직선형, 분지형 또는 탄소수 3 내지 20(바람직하게는, 3 내지 6)의 환형 알킬기를 나타낸다.

[0074] n 및 m은 독립적으로, 0 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0075] 상기 화학식 4a의 화합물은 예를 들어, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)나프틸메탄, 비스(4-히드록시페닐)-(4-이소부틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-에틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1-페닐-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1-나프틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,10-비스(4-히드록시페닐)데칸, 2-메틸-1,1-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)노난, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-플루오로-4-히드록시페닐)프로판, 4-메틸-2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 4,4-비스(4-히드록시페닐)헵탄, 디페닐-비스(4-히드록시페닐)메탄, 레소시놀(Resorcinol), 히드로퀴논(Hydroquine), 4,4'-디히드록시페닐 에테르[비스(4-히드록시페닐)에테르], 4,4'-디히드록시-2,5-디히드록시디페닐 에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디클로로디페닐 에테르, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)에테르, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)에테르, 1,4-디히드록시-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디히드록시-3-메틸벤젠, 4,4'-디히드록시디페놀[p,p'-디히드록시페닐], 3,3'-디클로로-4,4'-디히드록시페닐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)사이클로헥산,

1,1-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 1,1-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)데칸, 1,4-비스(4-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,4-비스(4-히드록시페닐)이소부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)메탄, 비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸-부탄, 4,4'-티오디페놀[비스(4-히드록시페닐)설편], 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설편, 비스(3-클로로-4-히드록시페닐)설편, 비스(4-히드록시페닐)설편, 비스(4-히드록시페닐)설편사이드, 비스(3-메틸-4-히드록시페닐)설편사이드, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)설편사이드, 비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)설편사이드, 4,4'-디히드록시벤조페논, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디히드록시 디페닐, 메틸히드로퀴논, 1,5-디히드록시나프탈렌, 및 2,6-디히드록시나프탈렌일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 이중 대표적인 것은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이다. 이외의 작용성 2가 페놀류들(dihydric phenol)은 미국특허 US 2,999,835호, US 3,028,365호, US 3,153,008호 및 US 3,334,154호 등을 참조할 수 있으며, 상기 2가 페놀류들은 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 사용될 수 있다.

[0076] 카보네이트 전구체의 경우, 폴리카보네이트 수지의 다른 모노머로서, 예를 들어 카보닐 클로라이드(포스젠), 카보닐 브로마이드, 비스 할로 포르메이트, 디페닐카보네이트 또는 디메틸카보네이트 등을 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 포함되는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 중 실록산의 함량은 10 내지 35 중량%, 바람직하게는 15 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량%이다. 실록산의 함량이 공중합체 총 중량에 대하여 10 중량% 미만이면 본 발명이 요구하는 저온 내충격성 개선효과가 미미해질 수 있으며, 그 함량이 35 중량%를 초과하면 공중합체 중 폴리카보네이트의 상대적 함량 감소로 유동성, 내열성, 상온 내충격성, 투명성 등의 물성이 저하될 수 있다.

[0078] 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 바람직한 점도평균분자량(Mv)은 10,000 내지 70,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 30,000이다. 공중합체의 점도평균분자량이 10,000 미만이면 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있으며, 70,000을 초과하면 용융점도의 상승으로 수지의 가공에 문제가 생길 수 있다.

[0079] 폴리카보네이트(PC)

[0080] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 함께 포함되는 폴리카보네이트는 특별히 제한되지 않으며, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.

[0081] 상기 폴리카보네이트의 바람직한 점도평균분자량은 10,000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 35,000이다. 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 10,000 미만이면 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있으며, 50,000을 초과하면 유동성이 저하되어 수지의 가공에 문제가 생길 수 있다.

[0082] 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물에 포함되는 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 : 폴리카보네이트의 바람직한 중량비는 10 : 90 내지 50 : 50, 더욱 바람직하게는 15 : 85 내지 40 : 60이다. 폴리카보네이트에 대한 공중합체의 상대적 중량비가 10 : 90 미만이면 본 발명이 요구하는 저온 내충격성 개선효과가 미미해질 수 있으며, 그 상대적 중량비가 50 : 50을 초과하면 유동성, 내열성, 상온 내충격성, 투명성 등의 물성이 저하될 수 있다.

[0083] 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 및 폴리카보네이트가 혼합된 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물 중 실록산의 바람직한 함량은 3 내지 12 중량%, 더욱 바람직하게는 4 내지 10 중량%이다. 전체 조성물 중 실록산의 함량이 3 내지 12 중량%의 범위일 때, 우수한 유동성 및 상온 내충격성을 확보하면서 저온 내충격성을 크게(약 2배 이상) 개선시킬 수 있다.

[0084] **[폴리카보네이트 수지 조성물의 제조방법]**

[0085] 본 발명에 따른 폴리카보네이트 수지 조성물은 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 알칼리 수용액 및 유기상으로 이루어지는 계면 반응 조건 하에서 반응시켜 폴리실록산-폴리카보네이트 중간체를 형성하는 단계; 상기 중간체를 제1 중합 촉매를 이용하여 중합시켜 실록산의 함량이 10 내지 35 중량%인 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하는 단계; 및 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 혼합하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.

- [0086] 바람직한 일 구체예에서, 상기 중간체를 형성하는 단계는, 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 10 : 90 내지 35 : 65(더욱 바람직하게는, 15 : 85 내지 30 : 70)의 중량 비율로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 히드록시 말단 실록산의 혼합 비율이 10 미만이면 본 발명이 요구하는 저온 내충격성 개선효과가 미미해질 수 있으며, 그 혼합 비율이 35를 초과하면 공중합체 중 폴리카보네이트의 상대적 함량 감소로 유동성, 내열성, 상온 내충격성, 투명성 등의 물성이 저하될 수 있다.
- [0087] 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조에 사용되는 폴리카보네이트는 점도평균분자량이 800 내지 20,000(더욱 바람직하게는, 1,000 내지 15,000)인 올리고머성 폴리카보네이트일 수 있다. 폴리카보네이트의 점도평균분자량이 800 미만이면 분자량 분포가 넓어지고 물성이 저하될 수 있으며, 20,000을 초과하면 반응성이 저하될 수 있다.
- [0088] 일 구체예에서, 상기 올리고머성 폴리카보네이트는 전술한 2가 페놀류 화합물을 알칼리 수용액에 첨가하여 페놀염 상태로 만든 다음, 염 상태의 페놀류를 포스겐 가스를 주입한 디클로로메탄에 넣어 반응시켜 제조될 수 있다. 올리고머 제조를 위해서는 포스겐 대 비스페놀의 몰비를 약 1 : 1 내지 1.5 : 1, 더욱 바람직하게는 약 1 : 1 내지 1.2 : 1의 범위로 유지하는 것이 바람직하다. 비스페놀에 대한 포스겐의 몰비가 1 미만이면 반응성이 저하될 수 있으며, 비스페놀에 대한 포스겐의 몰비가 1.5를 초과하면 과도한 분자량 상승으로 인해 가공성이 저하될 수 있다.
- [0089] 상기 올리고머 형성 반응은 일반적으로 약 15 내지 60°C 범위의 온도에서 수행될 수 있으며, 반응 혼합물의 pH를 조절하기 위해 알칼리금속 수산화물(예컨대, 수산화나트륨)을 이용할 수 있다.
- [0090] 일 구체예에서, 상기 중간체를 형성하는 단계는, 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 혼합물은 상전이 촉매, 분자량 조절제 및 제2 중합 촉매를 포함하는 것일 수 있다. 또한 상기 중간체를 형성하는 단계는, 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트를 포함하는 혼합물을 형성하는 단계; 및 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트의 반응이 완료된 후 결과 혼합물에서 유기상을 추출하는 단계를 포함하고, 여기서 상기 중간체를 중합시키는 단계는, 제1 중합 촉매를 상기 추출된 유기상에 제공하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0091] 구체적으로, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체는 폴리카보네이트를 함유하는 유기상-수상 혼합물에 상기 화학식 1a 또는 화학식 1의 히드록시 말단 실록산을 첨가하고, 단계적으로 분자량 조절제 및 촉매를 투입함으로써 제조될 수 있다.
- [0092] 상기 분자량 조절제로는 폴리카보네이트 제조에 사용되는 모노머와 유사한 단일 작용성 물질(monofunctional compound)이 사용될 수 있다. 상기 단일 작용성 물질은, 예를 들어 p-이소프로필페놀, p-tert-부틸페놀(p-tert-butylphenol, PTBP), p-큐밀(cumyl)페놀, p-이소옥틸페놀 및 p-이소노닐페놀과 같은 페놀을 기본으로 하는 유도체, 또는 지방족 알콜류일 수 있다. 바람직하게는, p-tert-부틸페놀(PTBP)이 사용될 수 있다.
- [0093] 촉매로는 중합 촉매 및/또는 상전이 촉매가 사용될 수 있다. 중합 촉매로는, 예를 들어 트리에틸아민(triethylamine, TEA)을 사용할 수 있으며, 상전이 촉매로는, 예를 들어 하기 화학식 5의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0094] [화학식 5]
- [0095] $(R_7)_4Q^+X^-$
- [0096] 상기 화학식 5에서, R₇은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, Q는 질소 또는 인을 나타내며, X는 할로젠 원자 또는 -OR₈을 나타낸다. 여기서, R₈은 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타낸다.
- [0097] 구체적으로, 상기 상전이 촉매는, 예를 들어 [CH₃(CH₂)₃]₄NX, [CH₃(CH₂)₃]₄PX, [CH₃(CH₂)₅]₄NX, [CH₃(CH₂)₆]₄NX, [CH₃(CH₂)₄]₄NX, CH₃[CH₃(CH₂)₃]₃NX, CH₃[CH₃(CH₂)₂]₃NX일 수 있다. 상기 화학식들에서, X는 Cl, Br 또는 -OR₈을 나타내며, 여기서 R₈은 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기를 나타낸다.
- [0098] 상전이 촉매의 함량은 히드록시 말단 실록산과 올리고머성 폴리카보네이트의 혼합물 총 중량에 대하여 약 0.01 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 그 함량이 0.01 중량% 미만이면 반응

성이 떨어질 수 있으며, 그 함량이 10 중량%를 초과하면 침전물로 석출되거나 투명성이 저하될 수 있다.

[0099] 일 구체예에서, 상기 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조한 다음, 메틸렌클로라이드에 분산된 유기상을 알칼리 세정한 후 분리시킨다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액을 사용하여 세척한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정한다. 세정이 완료되면 메틸렌클로라이드에 분산된 상기 유기상의 농도를 일정하게 조정하여 30 내지 100℃ 범위에서, 바람직하게는 60 내지 80℃ 범위에서 일정량의 순수를 이용하여 조립화(Granulation) 한다. 순수의 온도가 30℃ 미만이면 조립속도가 늦어져 조립시간이 매우 길어질 수 있으며, 순수의 온도가 100℃를 초과하면 일정한 크기로 폴리카보네이트의 형상을 얻는 것이 어려워질 수 있다. 조립이 완결되면 100 내지 120℃에서 5 내지 10시간 동안 건조시키는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1차로 100 내지 110℃에서 5 내지 10시간, 2차로 110 내지 120℃에서 5 내지 10시간 동안 건조시킨다.

[0100] 이렇게 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 혼합하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트를 10 : 90 내지 50 : 50의 중량비로 혼련하여 본 발명의 폴리카보네이트 수지 조성물을 최종적으로 제조한다.

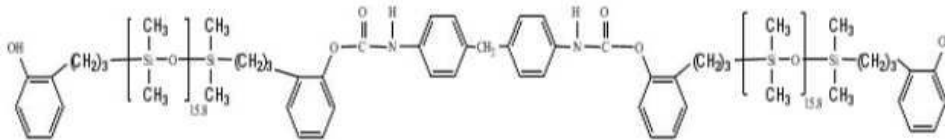
[0101] 실시예 및 비교예

[0102] 실시예 1

[0103] <히드록시 말단 실록산의 제조>

[0104] 질소 조건 하에서 Dow Corning사의 모노머 BY16-799 0.0666mol을 벤젠(benzene) 100mL에 녹인 후, 1,4-디아자 비사이클로[2,2,2]-옥탄(1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octane) 6.66mmol을 첨가하였다. 위의 용액을 환류시키는 상태에서, 4,4-메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트) (4,4-methylene bis(phenyl isocyanate)) 0.0333mol을 벤젠 (benzene) 200mL에 녹인 후, 천천히 1시간 동안 첨가하였다. 위의 용액을 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 용액의 용매를 제거한 후, 아세톤(acetone)에 녹여, 뜨거운 증류수를 이용하여 세척하였다. 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 이에 의해, 하기 화학식 6의 우레탄 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산이 제조되었다. 하기 화학식 6에서 말단 페닐기와 인접한 지방족 사슬의 첫 번째 탄소에 결합한 수소는 2.75ppm에서 확인할 수 있었다.

[0105] [화학식 6]



[0106]

[0107] <폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조>

[0108] 수용액 상의 비스페놀 A와 포스겐 가스를 메틸렌클로라이드 존재 하에서 계면 반응시켜 점도평균분자량이 약 1,000인 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물 400mL를 제조하였다. 상기 수득한 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물에 메틸렌클로라이드에 용해된, 상기 화학식 6의 우레탄 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산 20 중량%, 테트라부틸암모늄클로라이드(tetrabutyl ammonium chloride, TBACl) 1.8mL, p-tert-부틸페놀(PTBP) 1.5g, 15 중량%의 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 275μL를 혼합한 후 30분간 반응시켰다. 상기 반응시킨 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물을 정치 분리시켜 층 분리가 일어난 후 유기상만 채취하여 여기에 수산화나트륨 수용액 170g, 메틸렌클로라이드 370g, 15 중량%의 트리에틸아민 300μL를 혼합하여 2시간 동안 반응시켰다. 층 분리 후 점도가 상승한 유기상을 알칼리 세정한 후 분리하였다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액으로 세척한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정하였다. 세정이 완료되고 상기 유기상의 농도를 일정하게 76℃에서 일정량의 순수를 이용하여 조립하였다. 조립이 완결된 후, 1차로 110℃에서 8시간, 2차로 120℃에서 10시간 동안 건조시켰다. H-NMR로 2.65ppm에서 관찰되는 폴리실록산의 메틸렌기의 피크 및 3.85ppm에서 관찰되는 메톡시기의 피크와 7.1ppm 내지 7.5ppm에서 관찰되는 벤젠고리의 수소피크로 합성이 된 것을 확인하였다.

[0109] <폴리카보네이트 수지 조성물의 제조>

[0110] 상기 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3022PJ, Mv: 21,000)를 40 : 60의 중량비로 혼련하여 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측

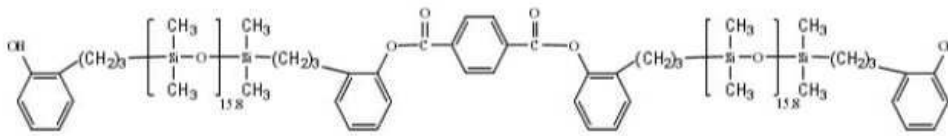
정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0111] 실시예 2

[0112] <히드록시 말단 실록산의 제조>

[0113] 500mL 3구 플라스크에 콘덴서를 장착하고, 질소 분위기 하에서 다우 코닝사(Dow corning)의 모노머 BY16-799 0.4mol을 클로로포름(chloroform) 300mL에 녹인 후 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 촉매 67mL를 첨가하였다. 상기 용액을 환류시키는 상태에서 테레프탈로일클로라이드(terephthaloylchloride, TCL) 0.2mol을 클로로포름 1,000mL에 녹인 후, 1시간 동안 천천히 첨가하고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 용액의 용매를 제거한 후, 아세톤(acetone)에 녹이고 뜨거운 증류수를 이용하여 세척하였다. 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킴으로써 하기 화학식 7의 에스테르 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산을 제조하였다. H-NMR로 2.6ppm에서 관찰되는 폴리실록산의 메틸렌기의 피크 및 8.35ppm에서 관찰되는 TCL의 벤젠고리(Benzene ring)의 수소피크와 6.75 내지 7.35ppm에서 관찰되는 폴리실록산의 벤젠고리의 수소피크로 합성이 된 것을 확인하였다.

[0114] [화학식 7]



[0115]

[0116] <폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체의 제조>

[0117] 수용액상의 비스페놀 A와 포스젠 가스를 메틸렌클로라이드 존재 하에서 계면 반응시켜 점도평균분자량이 약 1,000인 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물 400mL를 제조하였다. 상기 수득한 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물에 메틸렌클로라이드에 용해된, 상기 화학식 7의 에스테르 결합을 갖는 히드록시 말단 실록산 30 중량%, 테트라부틸암모늄클로라이드(tetrabutyl ammonium chloride, TBACl) 1.8mL, p-tert-부틸페놀(PTBP) 1.5g, 트리에틸아민(triethylamine, TEA, 15wt% 수용액) 275μL를 혼합한 후 30분 동안 반응시켰다. 상기 반응시킨 올리고머성 폴리카보네이트 혼합물을 정지 분리시켜 층 분리가 일어난 후 유기상만 채취하여 여기에 수산화나트륨 수용액 170g, 메틸렌클로라이드 360g, 트리에틸아민 15 중량% 수용액 300μL를 혼합하여 2시간 동안 반응시켰다. 층 분리 후 점도가 상승한 유기상을 알칼리 세정한 후 분리하였다. 계속해서 상기 유기상을 0.1N 염산 용액으로 세척한 후 증류수로 2 내지 3회 반복하여 세정하였다. 세정이 완료되고 상기 유기상의 농도를 일정하게 76℃에서 일정양의 순수를 이용하여 조립하였다. 조립이 완결된 후, 1차로 110℃에서 8시간, 2차로 120℃에서 10시간 동안 건조시켰다. H-NMR로 2.6ppm 및 2.65ppm에서 관찰되는 폴리실록산의 메틸렌기의 피크 및 8.35ppm에서 관찰되는 TCL의 벤젠고리의 수소피크와 6.95 내지 7.5ppm에서 관찰되는 폴리실록산의 벤젠고리의 수소피크로 공중합체를 확인하였다.

[0118] <폴리카보네이트 수지 조성물의 제조>

[0119] 상기 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3022PJ, Mv: 21,000)를 20 : 80의 중량비로 혼련하여 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0120]

[0121] 실시예 3

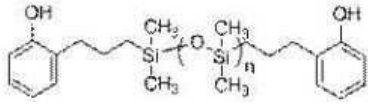
[0122] 상기 화학식 7의 히드록시 말단 실록산 20 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3027PJ, Mv: 24,600)를 30 : 70의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0123] 실시예 4

[0124] 하기 화학식 8의 히드록시 말단 실록산 20 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고,

제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3022PJ, Mv: 21,000)를 30 : 70의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0125] [화학식 8]



[0126] BY16-753(다우 코닝사, Mn=3,000)

[0127] 실시예 5

[0128] 상기 화학식 8의 히드록시 말단 실록산 30 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3022PJ, Mv: 21,000)를 15 : 85의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0129] 비교예 1

[0130] 상기 화학식 7의 히드록시 말단 실록산 8 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3022PJ, Mv: 21,000)를 60 : 40의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0131] 비교예 2

[0132] 상기 화학식 8의 히드록시 말단 실록산 9 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3027PJ, Mv: 24,600)를 30 : 70의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0133] 비교예 3

[0134] 상기 화학식 8의 히드록시 말단 실록산 45 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체와 폴리카보네이트(삼양사 3027PJ, Mv: 24,600)를 40 : 60의 중량비로 혼련한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다. 비교예 3의 경우, 사출성형이 불가능하여 저온 충격강도를 측정할 수 없었다.

[0135] 비교예 4

[0136] 상기 화학식 7의 히드록시 말단 실록산 8 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 폴리카보네이트와 혼련하지 않고 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0137] 비교예 5

[0138] 상기 화학식 7의 히드록시 말단 실록산 20 중량%를 사용하여 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 제조하고, 제조된 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체를 폴리카보네이트와 혼련하지 않고 단독 사용한 것을 제외하고는,

실시에 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0139] 비교예 6

[0140] 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 없이, 폴리카보네이트(삼양사, 3022PJ, Mv: 21,000)를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0141] 비교예 7

[0142] 폴리실록산-폴리카보네이트 공중합체 없이, 폴리카보네이트(삼양사 3030PJ, Mv: 31,200)를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리카보네이트 수지 조성물을 제조하였다. 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물의 물성을 측정하여 아래 표 1에 기재하였다.

[0143] [표 1]

물성	실시예					비교예							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	
Si-PC 공중합체 내 실록산 중량%	20	30	20	20	30	8	9	45	8	20	0	0	
조성물 내 실록산 중량%	8	6	6	6	4.5	4.8	2.7	13.5	8	20	0	0	
PC의 Mv	21,000	21,000	24,600	21,000	21,000	21,000	24,600	24,600	-	-	21,000	31,200	
Si-PC 공중합체의 Mv	32,500	32,000	17,700	19,700	17,000	32,500	17,000	21,800	34,500	19,700	-	-	
Si-PC 공중합체/PC 중량 비율	40/60	20/80	30/70	30/70	15/85	60/40	30/70	40/60	100/0	100/0	0/100	0/100	
충격강도 (kgcm/cm)	상온	98	128	102	104	114	83	75	-	75	92	85	80
	-50℃	128	128	128	128	128	71	51	-	63	105	10	20
M.I (g/10min)	7.2	9	10.2	10.3	16.8	5.6	10.5	1	3	2.3	14	3	

[0144]

[0145] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물이 비교예에 따라 제조된 폴리카보네이트 수지 조성물에 비하여, 상온 내충격성 및 유동성이 우수하고 저온 충격강도가 월등함을 알 수 있다.

[0146] 상기 실시예 및 비교예에서 사용한 성능 평가방법은 다음과 같다.

[0147] (a) H-NMR(핵자기 공명 분광기): 브루커(Bruker)사의 Avance DRX 300을 사용하여 측정하였다.

[0148] (b) 점도평균분자량(Mv): 우베로드 점도계(Ubbelohde Viscometer)를 사용하여 20℃에서 메틸렌클로라이드 용액의 점도를 측정하고 이로부터 극한점도 $[\eta]$ 를 다음 식에 의해 산출하였다.

[0149]
$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} Mv^{0.83}$$

[0150] (c) 충격강도: 충격시험기(CEAST사의 RESIL IMPACTOR)를 사용하여 상온 및 -50℃에서 충격강도를 측정하였다.

[0151] (d) M.I(Melt Index): 일정 온도 및 하중에서의 유동성을 나타내며, ASTM D1238에 의거하여 300℃, 1.2kgf에서 측정하였다.

[0152]

이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.