

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6322286号
(P6322286)

(45) 発行日 平成30年5月9日(2018.5.9)

(24) 登録日 平成30年4月13日(2018.4.13)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 64/08 (2006.01) CO8G 64/08
CO8L 69/00 (2006.01) CO8L 69/00

請求項の数 16 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-533707 (P2016-533707)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年12月4日 (2015.12.4)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ポグ, ヨイデロ 128
(65) 公表番号	特表2017-503036 (P2017-503036A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(43) 公表日	平成29年1月26日 (2017.1.26)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/013246	(72) 発明者	ソン、ヨンウク 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02016/089171		
(87) 国際公開日	平成28年6月9日 (2016.6.9)	(72) 発明者	ホン、ムーホ 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
審査請求日	平成28年5月24日 (2016.5.24)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0173005		
(32) 優先日	平成26年12月4日 (2014.12.4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0171768		
(32) 優先日	平成27年12月3日 (2015.12.3)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コポリカーボネートおよびこれを含む組成物

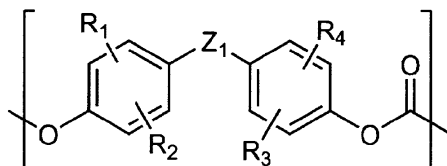
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 下記化学式1で表される繰り返し単位、ii) 下記化学式2で表される繰り返し単位、およびiii) 下記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位からなり、重量平均分子量が1,000~100,000である、コポリカーボネート:

【化18】

[化学式1]



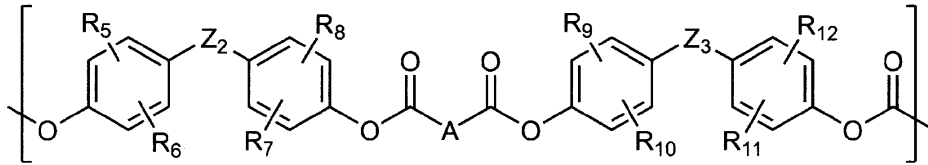
前記化学式1において、

R₁~R₄は、それぞれ独立に、水素、C₁₋₁₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z₁は、非置換であるか、もしくはフェニルで置換されたC₁₋₁₀アルキレン、非置換であるか、もしくはC₁₋₁₀アルキルで置換されたC₃₋₁₅シクロアルキレン、O、S、SO、

SO₂、またはCOであり、
【化19】

[化学式2]



10

前記化学式2において、

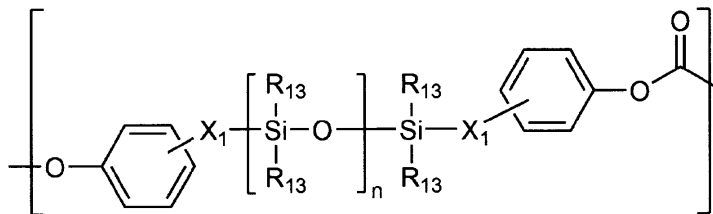
R₅ ~ R₁₂は、それぞれ独立に、水素、C₁₋₁₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z₂およびZ₃は、それぞれ独立に、非置換であるか、もしくはフェニルで置換されたC₁₋₁₀アルキレン、非置換であるか、もしくはC₁₋₁₀アルキルで置換されたC₃₋₁₅シクロアルキレン、O、S、SO、SO₂、またはCOであり、

Aは、C₁₋₁₅アルキレンであり、

【化20】

[化学式3]



20

前記化学式3において、

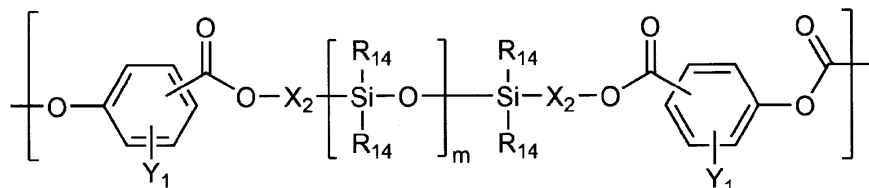
X₁は、それぞれ独立に、C₁₋₁₀アルキレンであり、

R₁₃は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、もしくはオキシラニル、オキシラニルで置換されたC₁₋₁₀アルコキシ、またはC₆₋₂₀アリールで置換されたC₁₋₁₅アルキル；ハロゲン；C₁₋₁₀アルコキシ；アリル；C₁₋₁₀ハロアルキル；またはC₆₋₂₀アリールであり、

nは、10 ~ 200の整数であり、

【化21】

[化学式4]



40

前記化学式4において、

X₂は、それぞれ独立に、C₁₋₁₀アルキレンであり、

Y₁は、それぞれ独立に、水素、C₁₋₆アルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、C₁₋₆アルコキシ、またはC₆₋₂₀アリールであり、

R₁₄は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、もしくはオキシラニル、オキシラニ

50

ルで置換された C_{1-10} アルコキシ、または C_{6-20} アリールで置換された C_{1-15} アルキル；ハロゲン； C_{1-10} アルコキシ；アリル； C_{1-10} ハロアルキル；または C_{6-20} アリールであり、

m は、10～200の整数である。

【請求項2】

$R_5 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素、メチル、クロロ、またはプロモであることを特徴とする、請求項1に記載のコポリカーボネート。

【請求項3】

Z_2 および Z_3 は、それぞれ独立に、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された直鎖または分枝鎖の C_{1-10} アルキレン、シクロヘキサン-1,1-ジイル、O、S、SO、SO₂、またはCOであることを特徴とする、請求項1または2に記載のコポリカーボネート。

10

【請求項4】

Aは、直鎖の C_{1-10} アルキレンであることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【請求項5】

前記化学式1で表される繰り返し単位は、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタンからなる群より選択されるいずれか1つ以上の芳香族ジオール化合物に由来することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

20

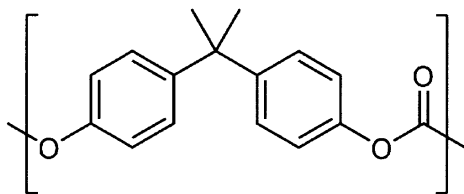
30

【請求項6】

前記化学式1は、下記化学式1-1で表されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化22】

[化学式1-1]



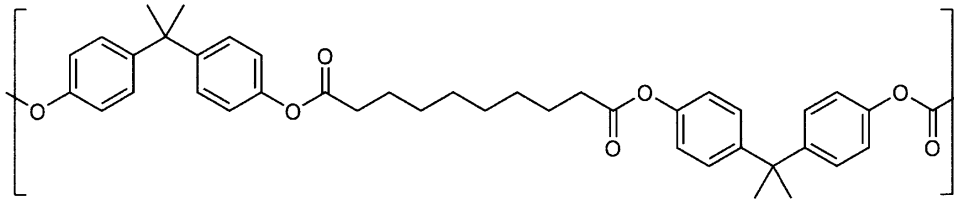
40

【請求項7】

前記化学式2で表される繰り返し単位は、下記化学式2-1で表されることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化 2 3】

[化学式 2-1]



10

【請求項 8】

前記化学式 1 で表される繰り返し単位と前記化学式 2 で表される繰り返し単位の重量比は、 $1 : 0.001 \sim 1 : 0.3$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【請求項 9】

前記化学式 1 で表される繰り返し単位と、前記化学式 3 で表される繰り返し単位および前記化学式 4 で表される繰り返し単位の総重量の重量比(化学式 1 : (化学式 3 および化学式 4))は、 $1 : 0.001 \sim 1 : 0.1$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

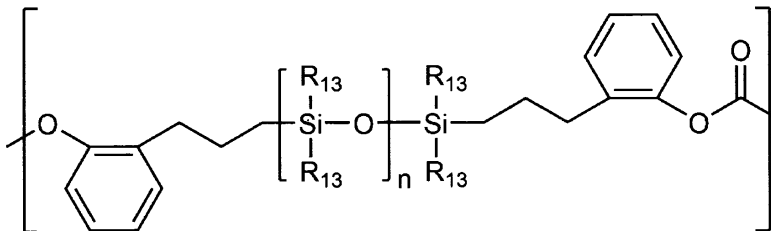
【請求項 10】

前記化学式 3 で表される繰り返し単位は、下記化学式 3-2 で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

20

【化 2 4】

[化学式 3-2]



30

【請求項 11】

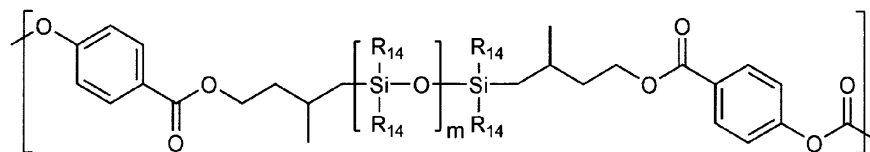
R_{13} は、メチルであることを特徴とする、請求項 10 に記載のコポリカーボネート。

【請求項 12】

前記化学式 4 で表される繰り返し単位は、下記化学式 4-2 で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【化 2 5】

[化学式 4-2]



40

【請求項 13】

R_{14} は、メチルであることを特徴とする、請求項 12 に記載のコポリカーボネート。

【請求項 14】

50

前記コポリカーボネートは、重量平均分子量が15,000~40,000 g/molであることを特徴とする、請求項1~13のいずれか一項に記載のコポリカーボネート。

【請求項15】

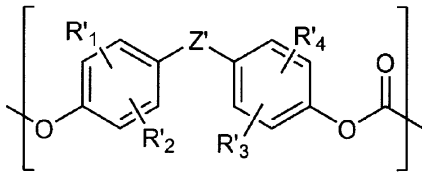
請求項1~14のいずれか1項に記載のコポリカーボネート、およびポリカーボネートを含み、前記ポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造が導入されていない、ポリカーボネート組成物。

【請求項16】

前記ポリカーボネートは、下記化学式5で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項15に記載のポリカーボネート組成物：

【化26】

[化学式5]



前記化学式5において、

$R'_{1} \sim R'_{4}$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z' は、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、もしくは C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、O、S、SO、 SO_2 、またはCOである。

【発明の詳細な説明】

【関連出願との相互参照】

【0001】

本出願は、2014年12月4日付の韓国特許出願第10-2014-0173005号および2015年12月3日付の韓国特許出願第10-2015-0171768号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【技術分野】

【0002】

本発明は、コポリカーボネートおよびこれを含む組成物に関し、より詳細には、経済的に製造され、低温衝撃強度、YI (Yellow Index) および流れ性が同時に改善されたコポリカーボネートおよびこれを含む組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAのような芳香族ジオールとホスゲンのようなカーボネート前駆体とが縮重合して製造され、優れた衝撃強度、寸法安定性、耐熱性および透明性などを有し、電気電子製品の外装材、自動車部品、建築素材、光学部品などの広範囲な分野に適用される。

【0004】

このようなポリカーボネート樹脂は、最近、より多様な分野に適用するために、2種以上の互いに異なる構造の芳香族ジオール化合物を共重合し、構造が異なる単位体をポリカーボネートの主鎖に導入して所望の物性を得ようとする研究が多く試みられている。

【0005】

特に、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造を導入させる研究も進められているものの、ほとんどの技術が生産単価が高く、特定の物性が增加すれば他の物性が低下

10

20

30

40

50

するという欠点がある。

【0006】

そこで、本発明者らは、上記の欠点を克服して、低温衝撃強度、YI (Yellow Index) および流れ性が同時に改善されたコポリカーボネートを鋭意研究した結果、後述のように、特定のシロキサン化合物をポリカーボネートの主鎖に導入したコポリカーボネートが上記を満足することを確認して、本発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、低温衝撃強度、YI (Yellow Index) および流れ性が同時に改善されたコポリカーボネートを提供する。 10

【0008】

また、本発明は、前記コポリカーボネートを含む組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明は、下記のコポリカーボネートを提供する。

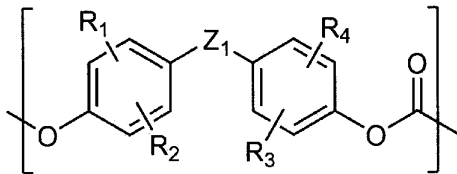
【0010】

i) 下記化学式1で表される繰り返し単位、ii) 下記化学式2で表される繰り返し単位、およびiii) 下記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位のうちのいずれか1つ以上を含み、重量平均分子量が1,000~100,000である、コポリカーボネート： 20

【0011】

【化1】

[化学式1]



30

【0012】

前記化学式1において、

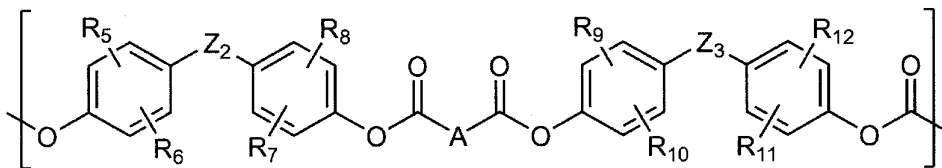
$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z_1 は、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、もしくは C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、O、S、SO、 SO_2 、またはCOであり、

【0013】

【化2】

[化学式2]



40

【0014】

前記化学式2において、

$R_5 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、 50

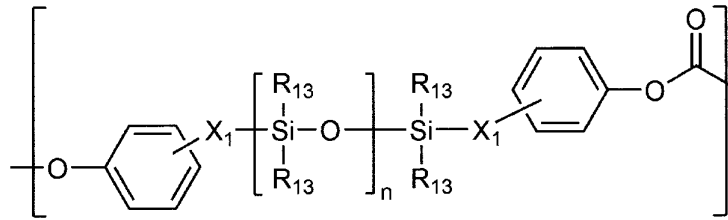
Z₂およびZ₃は、それぞれ独立に、非置換であるか、もしくはフェニルで置換されたC₁₋₁₀アルキレン、非置換であるか、もしくはC₁₋₁₀アルキルで置換されたC₃₋₁₅シクロアルキレン、O、S、SO、SO₂、またはCOであり、

Aは、C₁₋₁₅アルキレンであり、

【0015】

【化3】

[化学式3]



10

【0016】

前記化学式3において、

X₁は、それぞれ独立に、C₁₋₁₀アルキレンであり、

R₁₃は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、もしくはオキシラニル、オキシラニルで置換されたC₁₋₁₀アルコキシ、またはC₆₋₂₀アリールで置換されたC₁₋₁₅アルキル；ハロゲン；C₁₋₁₀アルコキシ；アリル；C₁₋₁₀ハロアルキル；またはC₆₋₂₀アリールであり、

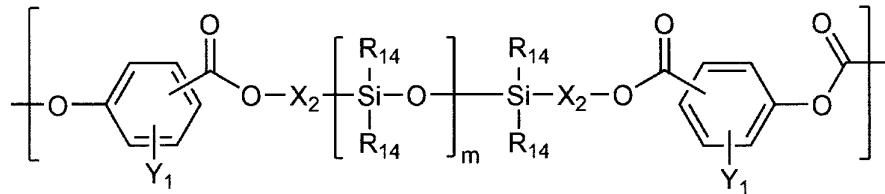
20

nは、10～200の整数であり、

【0017】

【化4】

[化学式4]



30

【0018】

前記化学式4において、

X₂は、それぞれ独立に、C₁₋₁₀アルキレンであり、

Y₁は、それぞれ独立に、水素、C₁₋₆アルキル、ハロゲン、ヒドロキシ、C₁₋₆アルコキシ、またはC₆₋₂₀アリールであり、

R₁₄は、それぞれ独立に、水素；非置換であるか、もしくはオキシラニル、オキシラニルで置換されたC₁₋₁₀アルコキシ、またはC₆₋₂₀アリールで置換されたC₁₋₁₅アルキル；ハロゲン；C₁₋₁₀アルコキシ；アリル；C₁₋₁₀ハロアルキル；またはC₆₋₂₀アリールであり、

40

mは、10～200の整数である。

【0019】

ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールAのような芳香族ジオールとホスゲンのようなカーボネート前駆体とが縮重合して製造される樹脂であって、それ自体で機械的特性に優れているが、応用分野に応じて様々な物性を同時に満足する必要がある。特に、ポリカーボネート樹脂は、一部の構造を変更して特定の物性を向上させることができるが、そのほとんどがいずれか1つの物性を向上させれば他の物性は低下する特性がある。

【0020】

そこで、本発明では、特に、低温衝撃強度、YI (Yellow Index) および

50

流れ性を同時に向上させるために、前記化学式 1 のような繰り返し単位を含む従来のポリカーボネート構造のほか、前記化学式 2 の繰り返し単位、および前記化学式 3 および 4 のうちのいずれか 1 つ以上の繰り返し単位を導入する。前記化学式 2 ~ 4 のような繰り返し単位を導入すると、他の物性の低下なしにポリカーボネートの様々な物性が向上できる。

【 0 0 2 1 】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

< 化学式 1 で表される繰り返し単位 >

化学式 1 で表される繰り返し単位は、本発明に係るコポリカーボネート樹脂の基本骨格を形成するもので、芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体が反応して形成される。

10

【 0 0 2 3 】

好ましくは、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素、メチル、クロロ、またはブromoである。

【 0 0 2 4 】

また好ましくは、 Z_1 は、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された直鎖または分枝鎖の C_{1-10} アルキレンであり、より好ましくは、メチレン、エタン - 1, 1 - ジイル、プロパン - 2, 2 - ジイル、ブタン - 2, 2 - ジイル、1 - フェニルエタン - 1, 1 - ジイル、またはジフェニルメチレンである。また好ましくは、 Z_1 は、シクロヘキサン - 1, 1 - ジイル、O、S、SO、SO₂、またはCOである。

20

【 0 0 2 5 】

好ましくは、前記化学式 1 で表される繰り返し単位は、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノール A、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジクロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - クロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタンおよびビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタンからなる群より選択されるいずれか 1 つ以上の芳香族ジオール化合物に由来するとよい。

30

【 0 0 2 6 】

前記「芳香族ジオール化合物に由来する」の意味は、芳香族ジオール化合物のヒドロキシ基とカーボネート前駆体とが反応して、前記化学式 1 で表される繰り返し単位を形成することを意味する。

【 0 0 2 7 】

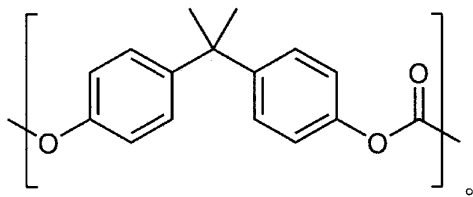
例えば、芳香族ジオール化合物のビスフェノール A とカーボネート前駆体のトリホスゲンとが重合された場合、前記化学式 1 で表される繰り返し単位は、下記化学式 1 - 1 で表される。

40

【 0 0 2 8 】

【化5】

[化学式1-1]



【0029】

10

前記カーボネート前駆体としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジ-m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ホスゲン、トリホスゲン、ジホスゲン、プロモホスゲン、およびビスハロホルメートからなる群より選択された1種以上を使用することができる。好ましくは、トリホスゲンまたはホスゲンを使用することができる。

【0030】

<化学式2で表される繰り返し単位>

前記化学式2において、好ましくは、 $R_5 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素、メチル、クロロ、またはプロモである。また好ましくは、 $R_5 \sim R_{12}$ は、互いに同一である。

20

【0031】

また好ましくは、 Z_2 および Z_3 は、それぞれ独立に、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された直鎖または分枝鎖の C_{1-10} アルキレンであり、より好ましくは、メチレン、エタン-1,1-ジイル、プロパン-2,2-ジイル、ブタン-2,2-ジイル、1-フェニルエタン-1,1-ジイル、またはジフェニルメチレンである。また好ましくは、 Z_2 および Z_3 は、それぞれ独立に、シクロヘキサン-1,1-ジイル、O、S、SO、SO₂、またはCOである。また好ましくは、 Z_2 および Z_3 は、互いに同一である。

【0032】

また好ましくは、Aは、直鎖または分枝鎖の C_{1-10} アルキレンである。また好ましくは、Aは、直鎖の C_{3-9} アルキレンであり、より好ましくは、直鎖の C_{3-9} アルキレンであり、最も好ましくは、オクチレンである。

30

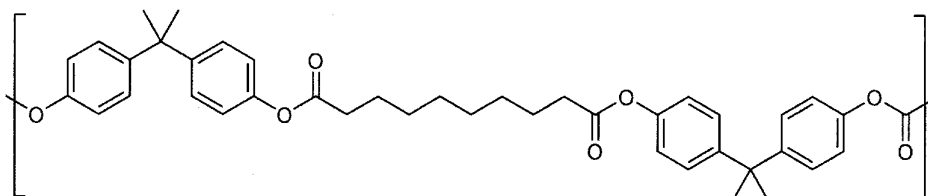
【0033】

好ましくは、前記化学式2で表される繰り返し単位は、下記化学式2-1で表される。

【0034】

【化6】

[化学式2-1]



40

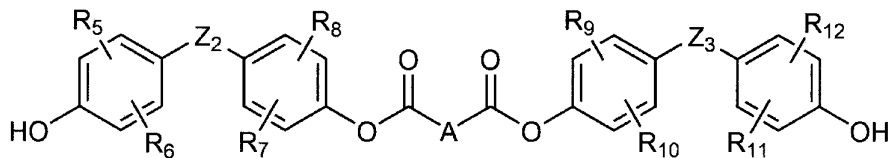
【0035】

前記化学式2で表される繰り返し単位は、下記化学式2-2で表される芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体が反応して形成される。

【0036】

【化7】

[化学式2-2]



【0037】

前記化学式2-2において、 $R_5 \sim R_{12}$ 、 Z_2 、 Z_3 およびAは、先に定義した通りである。

10

【0038】

前記化学式2で表される繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体は、先に説明した化学式1で表される繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体で説明した通りである。

【0039】

好ましくは、前記化学式1で表される繰り返し単位と前記化学式2で表される繰り返し単位の重量比は、 $1 : 0.001 \sim 1 : 0.3$ であり、より好ましくは、 $1 : 0.004 \sim 0.1$ である。前記範囲でコポリカーボネートの物性向上の効果に優れている。上記で意味する重量比は、前記化学式1および2の繰り返し単位を形成するのに使用される芳香族ジオール化合物の重量比に対応する。

20

【0040】

<化学式3および4で表される繰り返し単位>

化学式3および4で表される繰り返し単位は、ポリオルガノシロキサン構造を有するもので、コポリカーボネートに導入されて様々な物性を向上させることができる。

【0041】

本発明に係るコポリカーボネートは、前記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位のうちのいずれか1つ以上を含み、好ましくは、前記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位を全て含む。

【0042】

前記化学式3において、好ましくは、 X_1 は、それぞれ独立に、 C_{2-10} アルキレンであり、より好ましくは、 C_{2-4} アルキレンであり、最も好ましくは、プロパン-1,3-ジイルである。

30

【0043】

また好ましくは、 R_{13} は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、3-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-(オキシラニルメトキシ)プロピル、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリル、2,2,2-トリフルオロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、フェニル、またはナフチルである。また好ましくは、 R_{13} は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-6} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-3} アルキルであり、最も好ましくは、メチルである。

40

【0044】

また好ましくは、前記nは、10以上、15以上、20以上、25以上、30以上、31以上、または32以上で、50以下、45以下、40以下、39以下、38以下、または37以下の整数である。

【0045】

前記化学式4において、好ましくは、 X_2 は、それぞれ独立に、 C_{2-10} アルキレンであり、より好ましくは、 C_{2-6} アルキレンであり、最も好ましくは、イソブチレンである。

【0046】

また好ましくは、 Y_1 は、水素である。

50

【0047】

また好ましくは、 R_{14} は、それぞれ独立に、水素、メチル、エチル、プロピル、3-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-(オキシラニルメトキシ)プロピル、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、アリル、2,2,2-トリフルオロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、フェニル、またはナフチルである。また好ましくは、 R_{14} は、それぞれ独立に、 C_{1-10} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-6} アルキルであり、より好ましくは、 C_{1-3} アルキルであり、最も好ましくは、メチルである。

【0048】

また好ましくは、前記mは、40以上、45以上、50以上、55以上、56以上、57以上、または58以上で、80以下、75以下、70以下、65以下、64以下、63以下、または62以下の整数である。

10

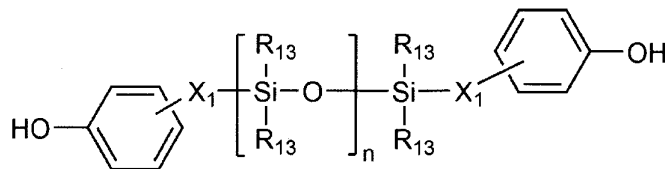
【0049】

前記化学式3で表される繰り返し単位および前記化学式4で表される繰り返し単位は、それぞれ下記化学式3-1で表されるシロキサン化合物および下記化学式4-1で表されるシロキサン化合物に由来する。

【0050】

【化8】

[化学式3-1]



20

【0051】

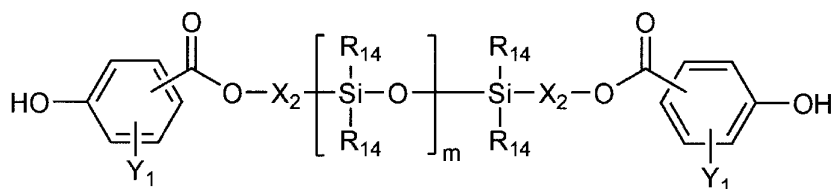
前記化学式3-1において、

X_1 、 R_{13} およびnの定義は、先に定義した通りである。

【0052】

【化9】

[化学式4-1]



30

【0053】

前記化学式4-1において、

X_2 、 Y_1 、 R_{14} およびmの定義は、先に定義した通りである。

40

【0054】

前記「シロキサン化合物に由来する」の意味は、前記それぞれのシロキサン化合物のヒドロキシ基とカーボネート前駆体とが反応して、前記それぞれの化学式3で表される繰り返し単位および化学式4で表される繰り返し単位を形成することを意味する。また、前記化学式3および4の繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体は、先に説明した化学式1の繰り返し単位の形成に使用可能なカーボネート前駆体で説明した通りである。

【0055】

前記化学式3-1で表されるシロキサン化合物および前記化学式4-1で表されるシロ

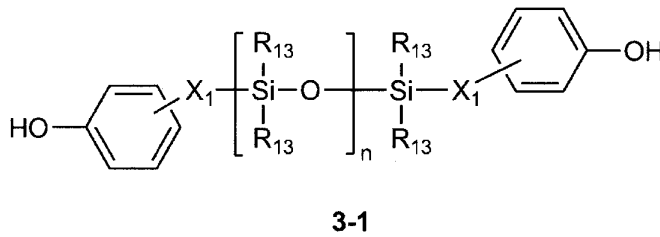
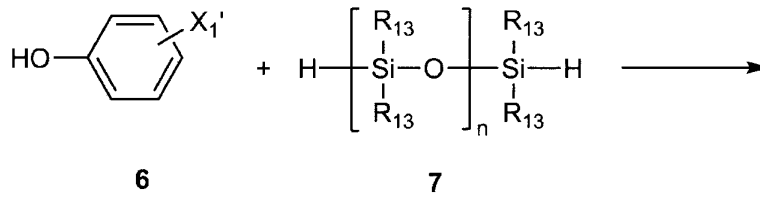
50

キサン化合物の製造方法は、それぞれ下記反応式 1 および 2 の通りである。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 0 】

[反応式 1]



【 0 0 5 7 】

前記反応式 1 において、

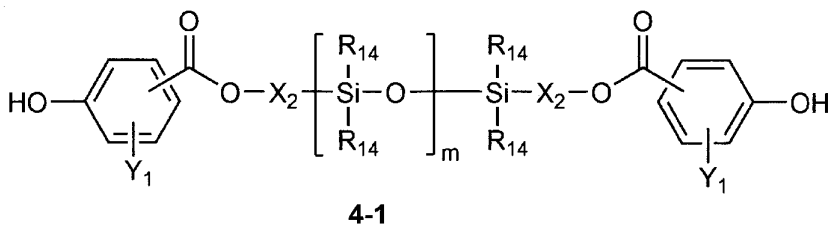
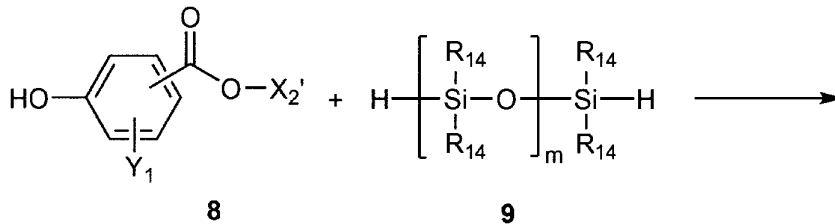
X_1' は、 C_{2-10} アルケニルであり、

X_1 、 R_{13} および n の定義は、先に定義した通りであり、

【 0 0 5 8 】

【 化 1 1 】

[反応式 2]



【 0 0 5 9 】

前記反応式 2 において、

X_2' は、 C_{2-10} アルケニルであり、

X_2 、 Y_1 、 R_{14} および m の定義は、先に定義した通りである。

【 0 0 6 0 】

前記反応式 1 および反応式 2 の反応は、金属触媒下で行うことが好ましい。前記金属触媒としては、Pt 触媒を使用することが好ましく、Pt 触媒として、アシュビー (Ashby) 触媒、カルステッド (Karstedt) 触媒、ラモロー (Lamoreaux) 触媒、スパイヤー (Speier) 触媒、 $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{ベンゾニトリル})_2$ 、および H_2PtBr_6 からなる群より選択された 1 種以上を使用することができる。前記金属触媒は、前記化学式 7 または 9 で表される化合物 100 重量部を基準として

10

20

30

40

50

、0.001重量部以上、0.005重量部以上、または0.01重量部以上で、1重量部以下、0.1重量部以下、または0.05重量部以下で使用することができる。

【0061】

また、前記反応温度は、80～100 が好ましい。さらに、前記反応時間は、1時間～5時間が好ましい。

【0062】

また、前記化学式7または9で表される化合物は、オルガノジシロキサンとオルガノシクロシロキサンとを酸触媒下で反応させて製造することができ、前記反応物質の含有量を調節して、nおよびmを調節することができる。前記反応温度は、50～70 が好ましい。さらに、前記反応時間は、1時間～6時間が好ましい。

10

【0063】

前記オルガノジシロキサンとして、テトラメチルジシロキサン、テトラフェニルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、およびヘキサフェニルジシロキサンからなる群より選択された1種以上を使用することができる。また、前記オルガノシクロシロキサンは、一例として、オルガノシクロテトラシロキサンを使用することができ、その一例として、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびオクタフェニルシクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

【0064】

前記オルガノジシロキサンは、前記オルガノシクロシロキサン100重量部を基準として、0.1重量部以上、または2重量部以上で、10重量部以下、または8重量部以下で使用することができる。

20

【0065】

前記酸触媒としては、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SnCl_4$ 、および酸性白土からなる群より選択された1種以上を使用することができる。また、前記酸触媒は、オルガノシクロシロキサン100重量部を基準として、0.1重量部以上、0.5重量部以上、または1重量部以上で、10重量部以下、5重量部以下、または3重量部以下で使用することができる。

【0066】

本発明に係るコポリカーボネートが、前記化学式3で表される繰り返し単位と前記化学式4で表される繰り返し単位を全て含む場合、各繰り返し単位の含有量を調節して、コポリカーボネートの様々な物性を同時に改善することができる。前記繰り返し単位間の重量比は、1:99～99:1になるとよい。好ましくは、3:97～97:3、5:95～95:5、10:90～90:10、または15:85～85:15であり、より好ましくは、20:80～80:20である。前記繰り返し単位の重量比は、シロキサン化合物、例えば、前記化学式3-1で表されるシロキサン化合物および前記化学式4-1で表されるシロキサン化合物の重量比に対応する。

30

【0067】

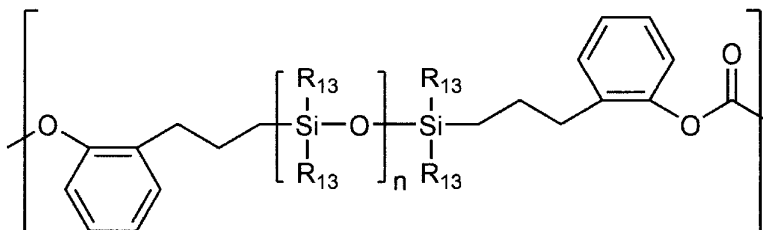
好ましくは、前記化学式3で表される繰り返し単位は、下記化学式3-2で表される：

【0068】

【化12】

40

[化学式3-2]



【0069】

50

前記化学式 3 - 2 において、 R_{13} および n は、先に定義した通りである。好ましくは、 R_{13} は、メチルである。

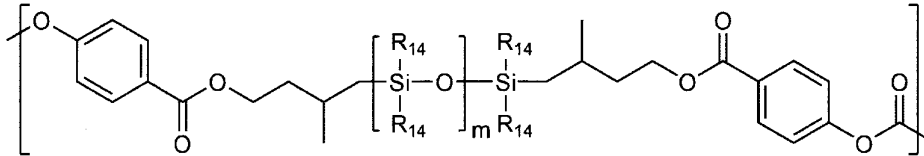
【0070】

また好ましくは、前記化学式 4 で表される繰り返し単位は、下記化学式 4 - 2 で表される：

【0071】

【化13】

[化学式 4 - 2]



10

【0072】

前記化学式 4 - 2 において、 R_{14} および m は、先に定義した通りである。好ましくは、 R_{14} は、メチルである。

【0073】

好ましくは、前記化学式 1 で表される繰り返し単位と、前記化学式 3 で表される繰り返し単位および前記化学式 4 で表される繰り返し単位のうちのいずれか 1 つ以上の総重量の重量比（化学式 1 : (化学式 3 および / または化学式 4)）は、1 : 0.001 ~ 1 : 0.2 であり、より好ましくは、1 : 0.01 ~ 1 : 0.1 である。前記繰り返し単位の重量比は、前記化学式 1 の繰り返し単位を形成するのに使用される芳香族ジオール化合物、および前記化学式 3 および 4 の繰り返し単位を形成するのに使用されるシロキサン化合物の重量比に対応する。

20

【0074】

<コポリカーボネート>

本発明に係るコポリカーボネートは、i) 前記化学式 1 で表される繰り返し単位、ii) 前記化学式 2 で表される繰り返し単位、および iii) 前記化学式 3 で表される繰り返し単位および下記化学式 4 で表される繰り返し単位のうちのいずれか 1 つ以上を含む。好ましくは、前記コポリカーボネートは、ランダム共重合体である。

30

【0075】

本発明に係るコポリカーボネートは、2 種の芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、および 1 種または 2 種のシロキサン化合物を重合する段階を含む製造方法で製造できる。

【0076】

前記芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、およびシロキサン化合物は、先に説明した通りである。

【0077】

前記重合時、前記シロキサン化合物は、2 種の芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、およびシロキサン化合物の総和 100 重量% に対して、0.1 重量% 以上、0.5 重量% 以上、1 重量% 以上、または 1.5 重量% 以上で、20 重量% 以下、10 重量% 以下、7 重量% 以下、5 重量% 以下、4 重量% 以下、3 重量% 以下、または 2 重量% 以下を使用することができる。

40

【0078】

また、前記 2 種の芳香族ジオール化合物は、2 種の芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、およびシロキサン化合物の総和 100 重量% に対して、40 重量% 以上、50 重量% 以上、または 55 重量% 以上で、80 重量% 以下、70 重量% 以下、または 65 重量% 以下で使用することができる。

【0079】

50

さらに、前記カーボネート前駆体は、2種の芳香族ジオール化合物、カーボネート前駆体、およびシロキサン化合物の総和100重量%に対して、10重量%以上、20重量%以上、または30重量%で、60重量%以下、50重量%以下、または40重量%以下で使用することができる。

【0080】

また、前記重合方法としては、一例として、界面重合方法を使用することができ、この場合、常圧と低い温度で重合反応が可能であり、分子量の調節が容易である効果がある。前記界面重合は、酸結合剤および有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。さらに、前記界面重合は、一例として、先重合(pre-polymerization)後にカップリング剤を投入した後、再び重合させる段階を含むことができ、この場合、高分子量のコ

10

【0081】

前記界面重合に使用される物質は、ポリカーボネートの重合に使用可能な物質であれば特に制限されず、その使用量も必要に応じて調節することができる。

【0082】

前記酸結合剤としては、一例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはピリジンなどのアミン化合物を使用することができる。

【0083】

前記有機溶媒としては、通常、ポリカーボネートの重合に使用される溶媒であれば特に制限されず、一例として、メチレンクロライド、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水

20

【0084】

また、前記界面重合は、反応促進のために、トリエチルアミン、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロミドなどの3級アミン化合物、4級アンモニウム化合物、4級ホスホニウム化合物などのような反応促進剤を追加的に使用することができる。

【0085】

前記界面重合の反応温度は、0~40であることが好ましく、反応時間は、10分~5時間が好ましい。また、界面重合反応中、pHは、9以上または11以上に維持することが好ましい。

30

【0086】

さらに、前記界面重合は、分子量調節剤をさらに含んで行うことができる。前記分子量調節剤は、重合開始前、重合開始中、または重合開始後に投入できる。

【0087】

前記分子量調節剤として、モノ-アルキルフェノールを使用することができ、前記モノ-アルキルフェノールは、一例として、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、デシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノール、およびトリアコンチルフェノールからなる群より選択された1種以上であり、好ましくは、p-tert-ブチルフェノールであり、この場合、分子量調節の効果が大きい。

40

【0088】

前記分子量調節剤は、一例として、芳香族ジオール化合物100重量部を基準として、0.01重量部以上、0.1重量部以上、または1重量部以上で、10重量部以下、6重量部以下、または5重量部以下で含まれ、この範囲内で所望の分子量を得ることができる。

【0089】

好ましくは、本発明に係るコポリカーボネートは、重量平均分子量(g/mol)が1,000~100,000である。より好ましくは、前記重量平均分子量が15,000以上、16,000以上、17,000以上、18,000以上、19,000以上、20,000以上、21,000以上、22,000以上、23,000以上、24,000

50

0以上、または25,000以上であり、40,000以下、39,000以下、38,000以下、37,000以下、36,000以下、35,000以下、または34,000以下である。

【0090】

また好ましくは、本発明に係るコポリカーボネートは、ASTM D256 (1/8 inch、Notched Izod)に基づいて23で測定した常温衝撃強度が700~1100 J/mである。より好ましくは、前記常温衝撃強度(J/m)は、750以上、800以上、または850以上である。また、前記常温衝撃強度(J/m)は、その値が高いほど優れているものであるため、上限の制限はないが、一例として、1050以下、または1000以下であればよい。

10

【0091】

また好ましくは、本発明に係るコポリカーボネートは、ASTM D256 (1/8 inch、Notched Izod)に基づいて-30で測定した低温衝撃強度が600~1000 J/mである。より好ましくは、前記低温衝撃強度(J/m)は、650以上、700以上、750以上、800以上、850以上、900以上、または950以上である。また、前記低温衝撃強度(J/m)は、その値が高いほど優れているものであるため、上限の制限はないが、一例として、990以下、または980以下であればよい。

【0092】

また好ましくは、本発明に係るコポリカーボネートは、ASTM D1925に基づいて測定したYI (Yellow Index)が2以下である。より好ましくは、前記YI (Yellow Index)が1.9以下、または1.8以下であり、0超過である。

20

【0093】

また好ましくは、本発明に係るコポリカーボネートは、ASTM D1238 (300、1.2 kgの条件)に基づいて測定した流動性が5~20 g/10 minである。より好ましくは、前記流動性(g/10 min)が6以上、7以上、または8以上であり、19以下、18以下、17以下、16以下、15以下、または14以下である。

【0094】

また、本発明は、上述したコポリカーボネート、およびポリカーボネートを含む、ポリカーボネート組成物を提供する。

30

【0095】

前記コポリカーボネートを単独でも使用することができるが、必要に応じてポリカーボネートを共に使用することによって、コポリカーボネートの物性を調節することができる。

【0096】

前記ポリカーボネートは、ポリカーボネートの主鎖にポリシロキサン構造が導入されていない点から、本発明に係るコポリカーボネートと区別される。

【0097】

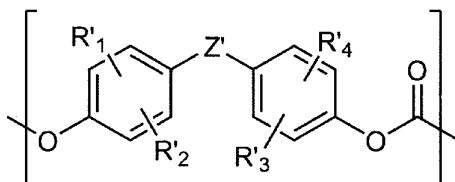
好ましくは、前記ポリカーボネートは、下記化学式5で表される繰り返し単位を含む：

【0098】

40

【化14】

[化学式5]



【0099】

50

前記化学式 5 において、

$R'_{1} \sim R'_{4}$ は、それぞれ独立に、水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、またはハロゲンであり、

Z' は、非置換であるか、もしくはフェニルで置換された C_{1-10} アルキレン、非置換であるか、もしくは C_{1-10} アルキルで置換された C_{3-15} シクロアルキレン、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または CO である。

【0100】

また好ましくは、前記ポリカーボネートは、重量平均分子量が $15,000 \sim 35,000 \text{ g/mol}$ である。より好ましくは、前記重量平均分子量 (g/mol) は、 $20,000$ 以上、 $21,000$ 以上、 $22,000$ 以上、 $23,000$ 以上、 $24,000$ 以上、 $25,000$ 以上、 $26,000$ 以上、 $27,000$ 以上、または $28,000$ 以上である。また、前記重量平均分子量は、 $34,000$ 以下、 $33,000$ 以下、または $32,000$ 以下である。

10

【0101】

前記化学式 5 で表される繰り返し単位は、芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体が反応して形成される。前記使用可能な芳香族ジオール化合物およびカーボネート前駆体は、先に化学式 1 で表される繰り返し単位で説明したのと同じである。

【0102】

好ましくは、前記化学式 5 の $R'_{1} \sim R'_{4}$ および Z' は、それぞれ先に説明した化学式 1 の $R_{1} \sim R_{4}$ および Z と同じである。

20

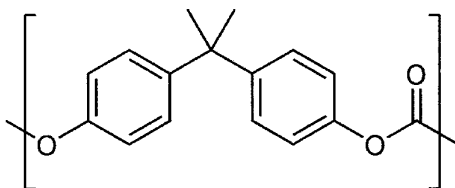
【0103】

また好ましくは、前記化学式 5 で表される繰り返し単位は、下記化学式 5 - 1 で表される。

【0104】

【化15】

[化学式 5 - 1]



30

【0105】

前記ポリカーボネート組成物において、コポリカーボネートおよびポリカーボネートの重量比は $99:1 \sim 1:99$ であることが好ましく、より好ましくは、 $90:10 \sim 50:50$ 、最も好ましくは、 $80:20 \sim 60:40$ である。

【0106】

また、本発明は、上述したコポリカーボネートまたはポリカーボネート組成物を含む物品を提供する。

40

【0107】

好ましくは、前記物品は、射出成形品である。また、前記物品は、一例として、酸化防止剤、熱安定剤、光安定化剤、可塑剤、帯電防止剤、核剤、難燃剤、滑剤、衝撃補強剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、顔料、および染料からなる群より選択された 1 種以上を追加的に含むことができる。

【0108】

前記物品の製造方法は、本発明に係るコポリカーボネートと酸化防止剤などのような添加剤とをミキサを用いて混合した後、前記混合物を押出機で押出成形してペレットに製造し、前記ペレットを乾燥させた後、射出成形機で射出する段階を含むことができる。

【発明の効果】

50

【0109】

上記で説明したように、本発明に係るコポリカーボネートは、特定の構造が導入されることによって、低温衝撃強度、YI (Yellow Index) および流れ性が同時に改善される効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0110】

以下、発明の理解のために好ましい実施例が提示される。しかし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明をこれらにのみ限定するものではない。

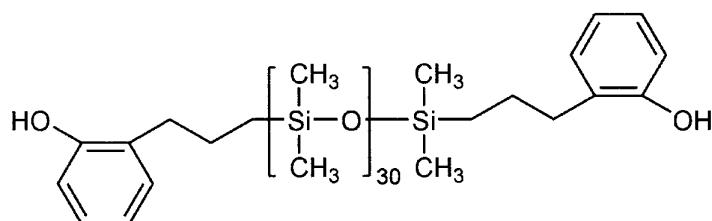
【0111】

< 製造例 1 : ポリオルガノシロキサン (AP-30) の製造 >

10

【0112】

【化16】



【0113】

20

オクタメチルシクロテトラシロキサン 42.5 g (142.8 mmol)、テトラメチルジシロキサン 2.26 g (16.8 mmol) を混合した後、この混合物を、酸性白土 (DC-A3) をオクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部対比 1 重量部と共に 3 L フラスコ (flask) に入れて、60 °C で 4 時間反応させた。反応終了後、これをエチルアセートで希釈し、セライト (celite) を用いて速やかにフィルタリングした。こうして得られた未変性ポリオルガノシロキサンの繰り返し単位 (n) は、¹H NMR で確認した結果、30 であった。

【0114】

前記得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンに、2-アリルフェノール 9.57 g (71.3 mmol) およびカルステッド白金触媒 (Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g (50 ppm) を投入して、90 °C で 3 時間反応させた。反応終了後、未反応ポリオルガノシロキサンは、120 °C、1 torr の条件でエバポレーションして除去した。こうして得られた末端変性ポリオルガノシロキサンを「AP-30」と名付けた。AP-30 は薄黄色オイルであり、Varian 500 MHz を用いて、¹H NMR により繰り返し単位 (n) は 30 であることを確認し、それ以上の精製は必要でなかった。

30

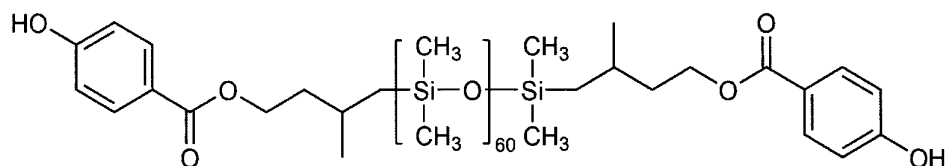
【0115】

< 製造例 2 : ポリオルガノシロキサン (MB-60) の製造 >

【0116】

【化17】

40



【0117】

オクタメチルシクロテトラシロキサン 47.60 g (160 mmol)、テトラメチルジシロキサン 1.5 g (11 mmol) を混合した後、前記混合物を、オクタメチルシクロテトラシロキサン 100 重量部対比の酸性白土 (DC-A3) 1 重量部と共に 3 L フラ

50

スコに入れて、60 で4時間反応させた。反応終了後、エチルアセテートで希釈し、セライトを用いて速やかにフィルタリングした。こうして得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンの繰り返し単位 (m) は、¹H NMRで確認した結果、60であった。

【0118】

前記得られた末端未変性ポリオルガノシロキサンの、3-メチルブト-3-エニル4-ヒドロキシベンゾエート (3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 6.13 g (29.7 mmol) とカルステッド白金触媒 (Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g (50 ppm) を投入して、90 で3時間反応させた。反応終了後、未反応シロキサンは、120、1 torrの条件でエバポレーションして除去した。こうして得られた末端変性ポリオルガノシロキサンを「MB-60」と名付けた。MB-60は薄黄色オイルであり、Varian 500 MHzを用いて、¹H NMRにより繰り返し単位 (m) は60であることを確認し、それ以上の精製は必要でなかった。

【0119】

<実施例1>

20 Lガラス (Glass) 反応器に、ビスフェノールA (BPA) 978.4 g、BPDA (bis(4-(2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl)phenyl)decanedioate) 3.927 g、NaOH 32%水溶液 1,620 g、蒸留水 7,500 gを入れて、窒素雰囲気中でBPAが完全に溶けたことを確認した後、メチレンクロライド 3,670 g、p-tert-ブチルフェノール (PTBP) 17.9 g、先に製造したポリオルガノシロキサン (AP-30) 44.028 g、および製造例2のポリオルガノシロキサン (MB-60) 4.892 gを投入して混合した。これに、トリホスゲン 542.5 gを溶かしたメチレンクロライド 3,850 gを1時間滴加した。この時、NaOH水溶液をpH 12に維持した。滴加完了後、15分間熟成し、トリエチルアミン 195.7 gをメチレンクロライドに溶かして投入した。10分後、1 N塩酸水溶液でpHを3に合わせた後、蒸留水で3回水洗してから、メチレンクロライド相を分離した後、メタノールで沈殿させて、粉末状のコポリカーボネート樹脂を得た。

【0120】

<実施例2～6および比較例1～4>

前記実施例1と同様の方法で製造するが、下記表1のような含有量で反応物質を使用してコポリカーボネートを得た。

【0121】

【表1】

	BPA (g)	BPDA (g)	AP-30 (g)	MB-60 (g)
実施例 1	978.4	3.927	44.028	4.892
実施例 2	974.4	14.66	43.848	4.872
実施例 3	961.8	48.17	43.281	4.809
実施例 4	974.4	14.66	46.284	2.436
実施例 5 ¹⁾	974.4	14.66	43.281	4.809
実施例 6	974.4	14.66	43.848	4.872
比較例 1	979.9	-	-	-
比較例 2	961.8	-	41.031	4.559
比較例 3	969.0	29.06	-	-
比較例 4	979.9	-	48.995	-

1) PTBP を 31.92g 使用

【0122】

<実験例：コポリカーボネートの特性確認>

前記実施例および比較例で製造されたコポリカーボネートの重量平均分子量は、Agilent 1200 seriesを用いて、PCスタンダード(Standard)を利用したGPCで測定した。

【0123】

また、前記実施例および比較例で製造されたそれぞれのコポリカーボネート1重量部に対して、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.050重量部、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.010重量部、ペンタエリスリトールテトラステアレート0.030重量部添加して、ペント付き30mm二軸押出機を用いて、ペレット化した後、JSW(株)のN-20C射出成形機を用いて、シリンダ温度300、金型温度80で射出成形して、試片を製造した。

10

【0124】

前記試片の特性を下記の方法で測定し、その結果を下記表2に示した。

【0125】

1) 常温衝撃強度: ASTM D256(1/8inch、Notched Izod)に基づいて23で測定した。

【0126】

2) 低温衝撃強度: ASTM D256(1/8inch、Notched Izod)に基づいて-30で測定した。

【0127】

3) YI(Yellow Index): 試片(横/縦/厚さ=60mm/40mm/3mm)を300で射出成形した後、ASTM D1925に基づいて、これをColor-Eye7000A(X-rite社)を用いて、下記の条件でYI(Yellow Index)を測定した。

20

【0128】

- 測定温度: 常温(23)

- Aperture size: Large area of view

- 測定法: Spectral range(360nm~750nm)で透過率測定

4) 流動性(MI): ASTM D1238(300、1.2kgの条件)に基づいて測定した。

30

【0129】

【表2】

	Mw (g/mol)	常温 衝撃強度 (J/m)	低温 衝撃強度 (J/m)	YI	MI (g/10 min)
実施例 1	34000	1000	980	1.79	6.1
実施例 2	34000	960	924	1.78	7.5
実施例 3	34000	890	830	1.75	13.2
実施例 4	34000	840	635	1.76	7.2
実施例 5	27000	780	600	1.69	19.3
実施例 6	34000	834	685	1.79	8.3
比較例 1	34000	950	190	1.75	5.7
比較例 2	34000	1090	980	5.9	4.1
比較例 3	34000	820	230	0.93	14.4
比較例 4	34000	890	484	5.3	4.2

40

フロントページの続き

- (72)発明者 イ、キ - チェ
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 パク、チョン - チュン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 尾立 信広

- (56)参考文献 国際公開第2014/139110(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08G 64/00 - 64/42
 - C08L 69/00
 - CAplus/REGISTRY(STN)