



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월14일
 (11) 등록번호 10-1666670
 (24) 등록일자 2016년10월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 CO8L 69/00 (2006.01) CO8G 64/18 (2006.01)
 CO8G 64/38 (2006.01) CO8G 77/448 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 CO8L 69/00 (2013.01)
 CO8G 64/186 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0170811
- (22) 출원일자 2015년12월02일
 심사청구일자 2015년12월18일
- (65) 공개번호 10-2016-0067764
- (43) 공개일자 2016년06월14일
- (30) 우선권주장
 1020140173005 2014년12월04일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP3457805 B2*
 KR1020130111213 A*
 US20130309474 A1
 KR1020130104317 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 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 10 항

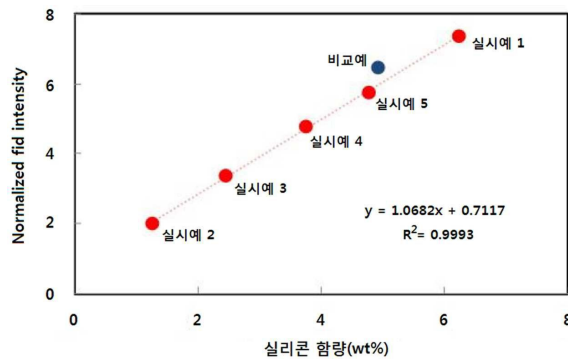
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **코폴리카보네이트 수지 조성물**

(57) 요약

본 발명에 따른 코폴리카보네이트 수지 조성물은, 유동성(mobility)이 우수하여 여러 물성이 동시에 우수하다는 특징이 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08G 64/38 (2013.01)
C08G 77/448 (2013.01)

박희용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

- (72) 발명자

홍무호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

반형민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

i) 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 포함하거나, 또는 ii) 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 코폴리카보네이트 조성물이고,

상기 코폴리카보네이트 조성물은 하기 수학적 식 1을 만족하고,

[수학적 식 1]

$$1.0682 \times X + 0.51 < Y < 1.0682 \times X + 1.2$$

상기 수학적 식 1에서,

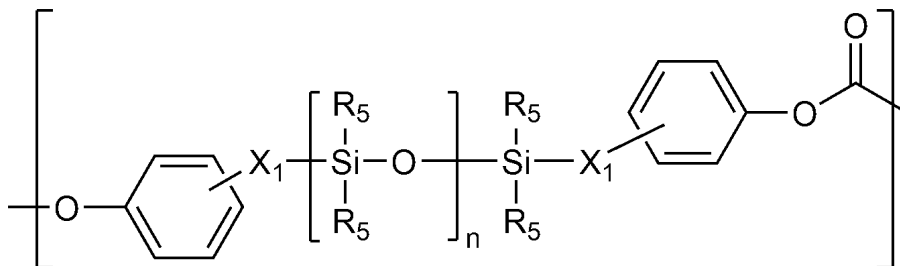
X는 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트의 총 중량 대비 실리콘 함량(중량%)을 의미하고,

Y는 TD(Time-domain) Fid 실험을 통하여 얻어진 Fid Intensity 값을 0.1 msec에서 normalized 한 값을 의미하고,

상기 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위는, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는,

코폴리카보네이트 조성물:

[화학식 2]



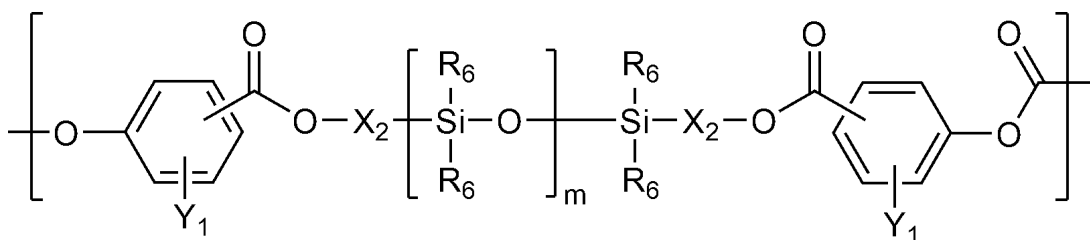
상기 화학식 2에서,

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 정수이고,

[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,

m 은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 X 는 0.1 내지 20인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트 조성물은 하기 수학적 1-1을 만족하는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물:

[수학적 1-1]

$$1.0682 \times X + 0.60 < Y < 1.0682 \times X + 1.0$$

상기 수학적 1-1에서,

X 및 Y 는 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트 조성물은, ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정된 상온충격강도가 750 내지 1000 J/m인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트 조성물은, 중량 평균 분자량(g/mol)이 1,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물.

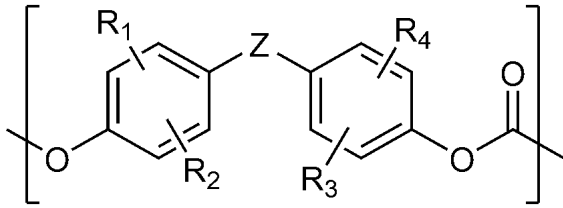
청구항 6

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

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

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

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는, 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)시클로헥산, 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 α, ω-비스[3-(o-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물.

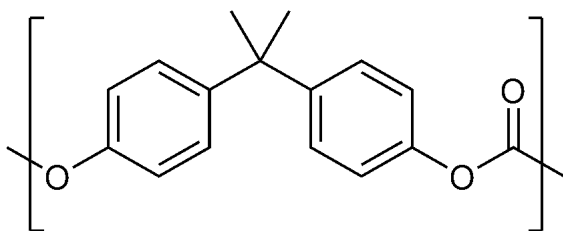
청구항 8

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는, 하기 화학식 1-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트 조성물:

[화학식 1-1]



청구항 9

삭제

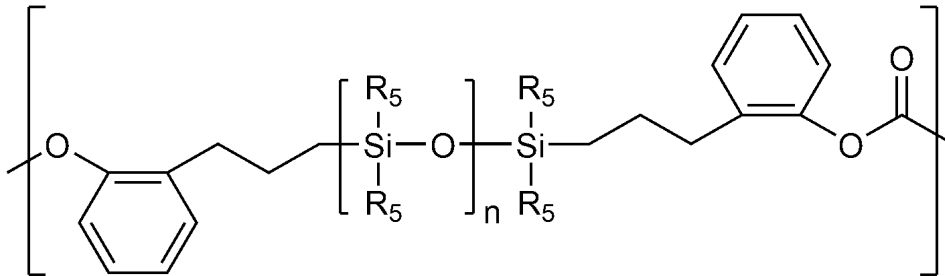
청구항 10

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트 조성물:

[화학식 2-2]



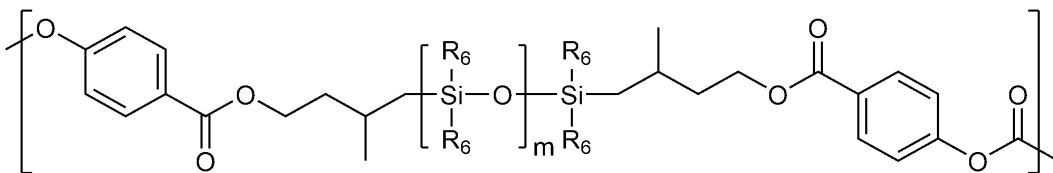
청구항 11

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트 조성물:

[화학식 3-2]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물성이 우수한 코폴리카보네이트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 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.

[0004] 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.

[0006] 특별히 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입시키는 연구도 진행되고는 있으나, 대부분의 기술들이 생산 단가가 높고, 내화학성이나 충격강도, 특히 저온충격강도가 증가하면 반대로 유동성 등이 저하되는 단점이 있다. 따라서, 여러 물성을 동시에 개선하기 위해서는 폴리카보네이트의 화학 구조, 폴리카보네이트 사슬의 유동성(mobility) 등이 다각적으로 검토되어야 한다. 이에 본 발명에서는 TD(Time-domain)-NMR Fid 실험을 통하여 분자의 mobility를 분석하였다.

[0008] Fid signal pattern에 나타나는 중요한 NMR 정보는 T2 relaxation time으로서, 분자 구조의 flexibility에 따라 차이를 보이며, 이에 따라 Fid signal에서 decay rate가 달라진다. 즉, 분자가 rigid 할수록 Fid decay rate가 빨라지고, flexible 할수록 Fid decay rate가 느려진다.

[0010] 이에 본 발명에서는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입한 코폴리카보네이트 및 선택적으로 폴리카보네이트를 포함하는 코폴리카보네이트 조성물에 대한 TD(Time-domain)-NMR Fid 분석을 통하여, 각종 물성이 우수한 코폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 코폴리카보네이트 및 선택적으로 폴리카보네이트를 포함하는 코폴리카보네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 i) 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 포함하거나, 또는 ii) 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 코폴리카보네이트 조성물이고, 상기 코폴리카보네이트 조성물은 하기 수학적 1을 만족하는, 코폴리카보네이트 조성물을 제공한다:

[0014] [수학적 1]

[0015] $1.0682 \times X + 0.51 < Y < 1.0682 \times X + 1.2$

[0016] 상기 수학적 1에서,

[0017] X는 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트의 총 중량 대비 실리콘 함량(중량%)을 의미하고,

[0018] Y는 TD(Time-domain) Fid 실험을 통하여 얻어진 Fid Intensity 값을 0.1 msec에서 normalized 한 값을 의미한다.

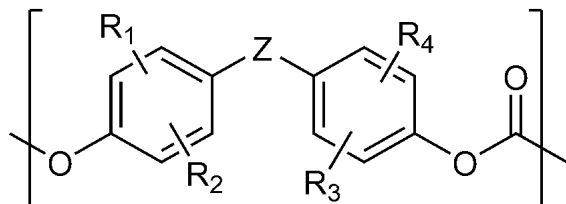
[0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명하며, 각 성분의 구분 및 설명의 편의를 위하여 코폴리카보네이트는 'A'로, 폴리카보네이트는 'B'로 표시한다.

[0022] 코폴리카보네이트(A)

[0023] 본 발명에 따른 코폴리카보네이트(A)는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입된 고분자를 의미한다.

[0025] 구체적으로, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 코폴리카보네이트를 제공한다:

[0026] [화학식 1]



[0027] 상기 화학식 1에서,

[0028] R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0029] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0032] 바람직하게는, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

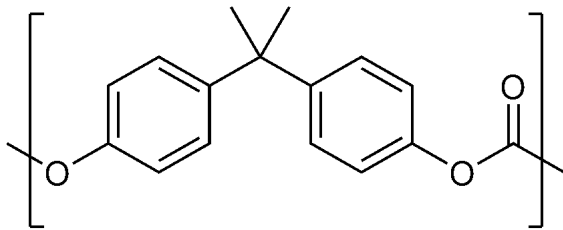
[0034] 또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁₋₁₀ 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0036] 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 α, ω-비스[3-(o-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

[0038] 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

[0040] 예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스겐이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다:

[0041] [화학식 1-1]

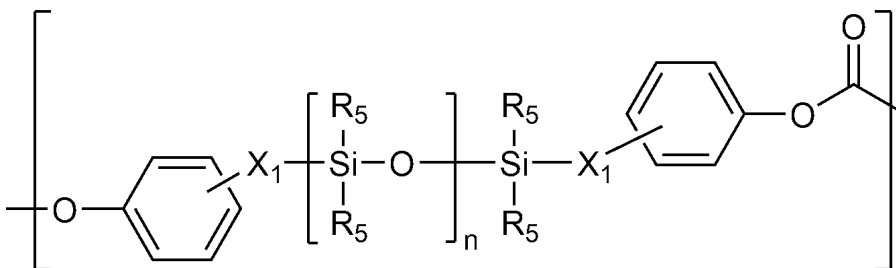


[0042]

[0044] 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 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위는, 하나 이상의 실록산 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 코폴리카보네이트를 제공한다:

[0047] [화학식 2]



[0048]

[0049] 상기 화학식 2에서,

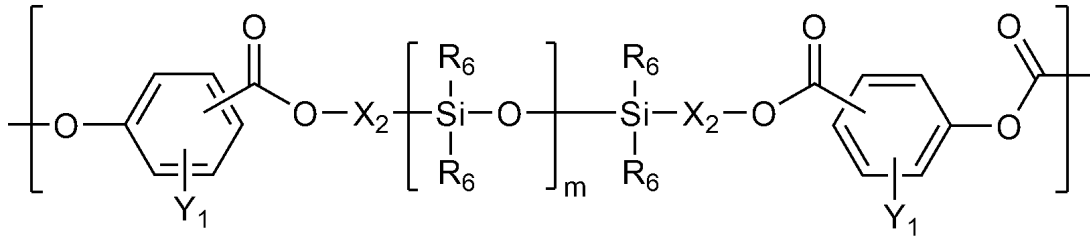
[0050] X₁은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0051] 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,

[0052] n은 10 내지 200의 정수이고,

[0053] [화학식 3]



[0054]

상기 화학식 3에서,

[0056] X₂은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0057] Y₁은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆ 알킬, 할로젠, 히드록시, C₁₋₆ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0058] R₂는 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,

[0059] m은 10 내지 200의 정수이다.

[0061] 상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X₁는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C₂₋₄ 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

[0063] 또한 바람직하게는, R₅는 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, R₆는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0065] 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.

[0067] 상기 화학식 3에서, 바람직하게는, X₂는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C₂₋₆ 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

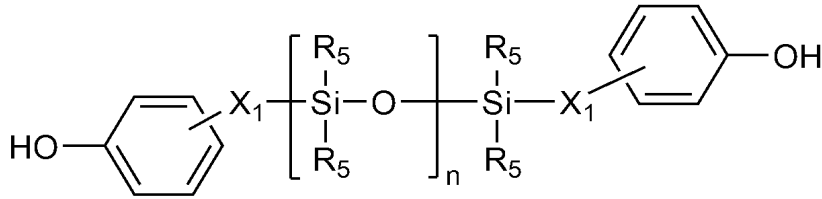
[0069] 또한 바람직하게는, Y₁는 수소이다.

[0071] 또한 바람직하게는, R₆는 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, R₆는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0073] 또한 바람직하게는, 상기 m은 40 이상, 45 이상, 50 이상, 55 이상, 56 이상, 57 이상, 또는 58 이상이고, 80 이하, 75 이하, 70 이하, 65 이하, 64 이하, 63 이하, 또는 62 이하의 정수이다.

[0075] 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 각각 하기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 하기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

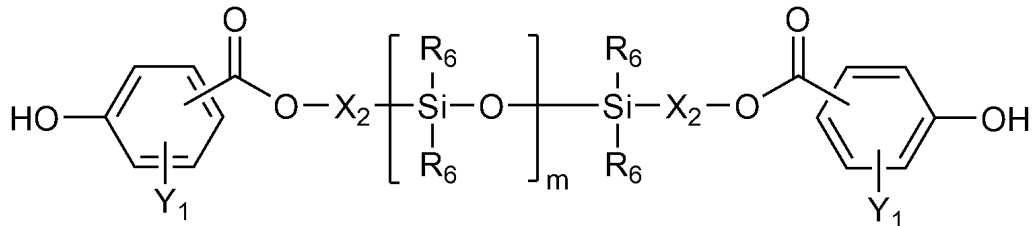
[0076] [화학식 2-1]



[0077]

[0078] 상기 화학식 2-1에서, X₁, R₅ 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0079] [화학식 3-1]



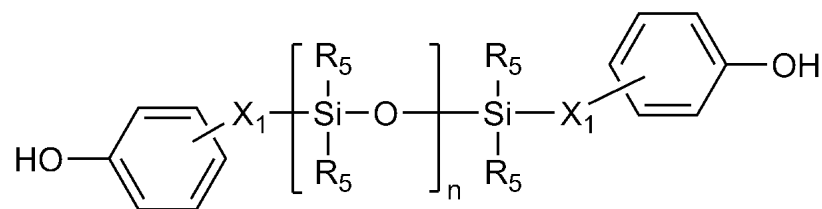
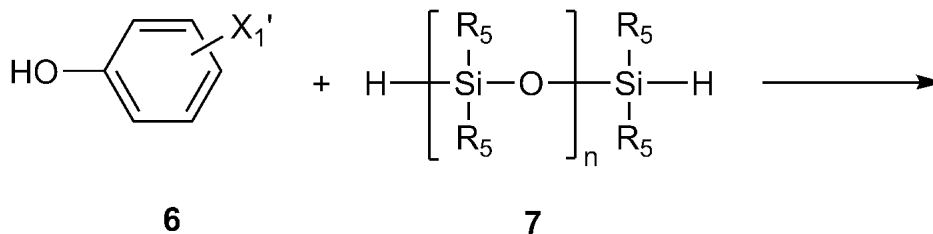
[0080]

[0081] 상기 화학식 3-1에서, X₂, Y₁, R₆ 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0083] 상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 각각의 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 각각의 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 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.

[0085] 상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[0086] [반응식 1]



2-1

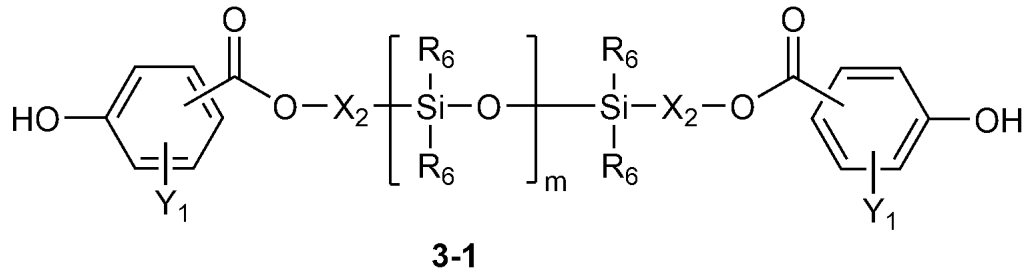
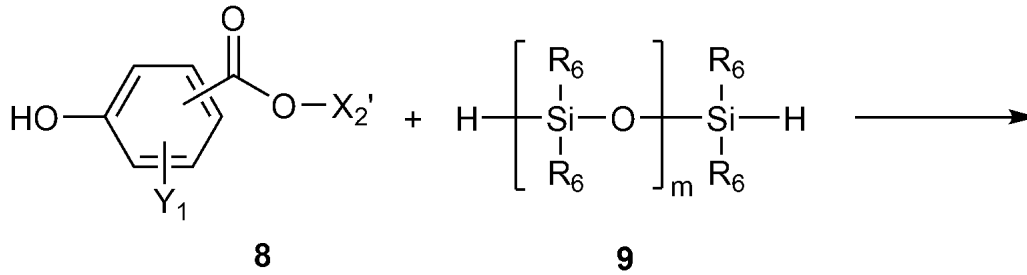
[0087]

[0088] 상기 반응식 1에서,

[0089] X₁'는 C₂₋₁₀ 알케닐이고,

[0090] X₁, R₅ 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[0091] [반응식 2]



[0092]

[0093] 상기 반응식 2에서,

[0094] X₂'는 C₂₋₁₀ 알케닐이고,

[0095] X₂, Y₁, R₆ 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0097] 상기 반응식 1 및 반응식 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, 스피어(Speier)촉매, PtCl₂(COD), PtCl₂(벤조니트릴)₂, 및 H₂PtBr₆로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 금속 촉매는 상기 화학식 7 또는 9로 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.

[0099] 또한, 상기 반응 온도는 80 내지 100℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 5시간이 바람직하다.

[0101] 또한, 상기 화학식 7 또는 9로 표시되는 화합물은 오르가노디실록산과 오르가노시클로실록산을 산 촉매 하에서 반응시켜 제조할 수 있으며, 상기 반응 물질의 함량을 조절하여 n 및 m을 조절할 수 있다. 상기 반응 온도는 50 내지 70℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 6시간이 바람직하다.

[0103] 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 옥타메틸시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산 등을 들 수 있다.

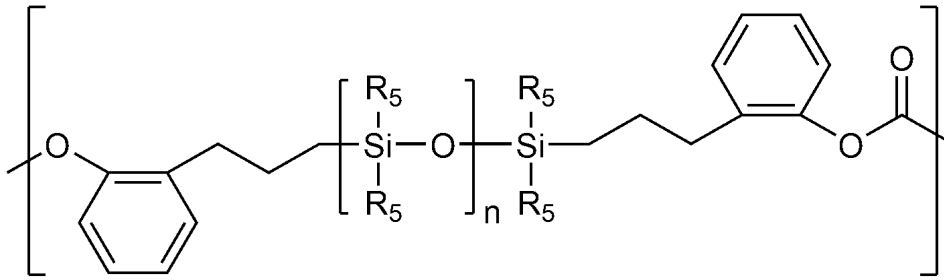
[0105] 상기 오르가노디실록산은, 상기 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 또는 8 중량부 이하로 사용할 수 있다.

[0107] 상기 산 촉매로는 H₂SO₄, HClO₄, AlCl₃, SbCl₅, SnCl₄ 및 산성 백토로 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.

[0109] 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 물성을 조절할 수 있다. 상기 반복단위 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 85:15이고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 80:20이다. 상기 반복 단위의 중량비는 실록산 화합물, 예컨대 상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 중량비에 대응된다.

[0111] 바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시된다:

[0112] [화학식 2-2]

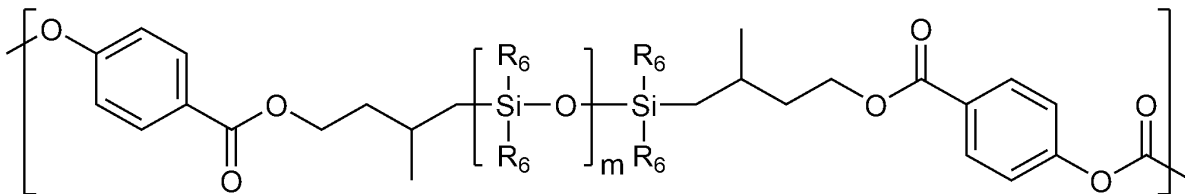


[0113]

[0114] 상기 화학식 2-2에서, R₅ 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₅는 메틸이다.

[0116] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시된다:

[0117] [화학식 3-2]



[0118]

[0119] 상기 화학식 3-2에서, R₆ 및 m은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₆는 메틸이다.

[0121] 또한 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트는, 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3-2로 표시되는 반복 단위를 모두 포함한다.

[0123] 또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트의 제조 방법으로서, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 코폴리카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

[0125] 상기 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[0127] 상기 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.

[0129] 또한, 상기 중합 방법으로는, 일레로 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 일레로 선중합(pre-polymerization) 후 커플링제를 투입한 다음, 다시 중합시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 고분자량의 코폴리카보네이트를 얻을 수 있다.

[0131] 상기 계면중합에 사용되는 물질들은 폴리카보네이트의 중합에 사용될 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 그 사용량도 필요에 따라 조절할 수 있다.

[0133] 상기 산결합제로는 일레로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

[0135] 상기 유기 용매로는 통상 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일레로 메틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소를 사용할 수 있다.

[0137] 또한, 상기 계면중합은 반응 촉진을 위해 트리에틸아민, 테트라-n-부틸암모늄브로마이드, 테트라-n-부틸포스포

늄브로마이드 등의 3차 아민 화합물, 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물 등과 같은 반응 촉진제를 추가로 사용할 수 있다.

[0139] 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.

[0141] 또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.

[0143] 상기 분자량 조절제로 모노-알킬페놀을 사용할 수 있으며, 상기 모노-알킬페놀은 일례로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 테실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 및 트리아콘틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 바람직하게는 p-tert-부틸페놀이며, 이 경우 분자량 조절 효과가 크다.

[0145] 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.

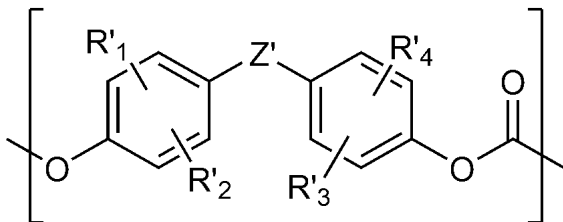
[0147] 상기 코폴리카보네이트는, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 20,000 g/mol 이상, 21,000 g/mol 이상, 22,000 g/mol 이상, 23,000 g/mol 이상, 24,000 g/mol 이상, 25,000 g/mol 이상, 26,000 g/mol 이상, 27,000 g/mol 이상, 또는 28,000 g/mol 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 g/mol 이하, 33,000 g/mol 이하, 또는 32,000 g/mol 이하이다.

[0149] **폴리카보네이트(B)**

[0150] 본 발명에 따른 폴리카보네이트(B)는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 상기 코폴리카보네이트(A)와 구분된다.

[0152] 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다:

[0153] [화학식 4]



[0154] 상기 화학식 4에서,
[0155]

[0156] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0157] Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0159] 또한 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트(B)는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol, 보다 바람직하게는 10,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 11,000 이상, 12,000 이상, 13,000 이상, 14,000 이상, 15,000 이상, 16,000 이상, 17,000 이상, 또는 18,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 34,000 이하, 33,000 이하, 32,000 이하, 31,000 이하, 30,000 이하, 또는 29,000 이하이다.

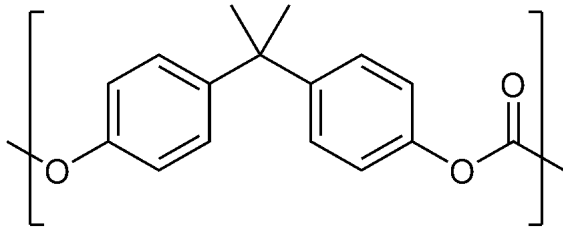
[0161] 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복단위에서 설명한 바와 동일하다.

[0163] 바람직하게는, 상기 화학식 4의 R₁ 내지 R₄ 및 Z'는, 각각 앞서 설명한 화학식 1의 R₁ 내지 R₄ 및 Z와 동일하

다.

[0165] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는, 하기 화학식 4-1로 표시된다:

[0166] [화학식 4-1]



[0167]

[0169] 또한, 상기 폴리카보네이트(B)의 제조 방법은, 하나 이상의 실록산 화합물을 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 상기 코폴리카보네이트(A)의 제조 방법과 동일하다.

[0171] **코폴리카보네이트 수지 조성물**

[0172] 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 수지 조성물은, 상술한 코폴리카보네이트(A) 및 선택적으로 폴리카보네이트(B)를 포함한다.

[0174] 상기 수학적 식 1의 X는 코폴리카보네이트 수지 조성물 내 실리콘 함량(wt%)을 의미하며, NMR 분석을 통하여 측정할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트(B)는 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않기 때문에, 코폴리카보네이트 수지 조성물 내 폴리카보네이트(B)의 함량을 조절하여, X를 조절할 수 있다.

[0176] 바람직하게는 X는 0.1 내지 20이고, 보다 바람직하게는, 1 내지 10이고, 가장 바람직하게는 1.2 내지 7.0이다. 또한, 상기 수학적 식 1의 Y 값은, 후술할 실험예와 같이 TD(Time-domain)-NMR Fid 실험으로 측정할 수 있다.

[0178] 본 발명의 일실시예에 따르면, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 조성물은, 수학적 식 1의 범위에 포함되는 반면, 비교예는 이의 범위에 포함되지 않으며 따라서 고분자 구조의 유동성(mobility)가 떨어짐을 확인할 수 있다. 또한, 이러한 유동성(mobility)의 차이는 각종 물성에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

[0180] 보다 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 조성물은, 하기 수학적 식 1-1을 만족한다:

[0181] [수학적 식 1-1]

[0182] $1.0682 \times X + 0.60 < Y < 1.0682 \times X + 1.0$

[0183] 상기 수학적 식 1-1에서,

[0184] X 및 Y는 앞서 정의한 바와 같다.

[0186] 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 조성물은, 바람직하게는 중량 평균 분자량(g/mol)이 1,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 35,000 이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 20,000 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 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

[0188] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 조성물은, 바람직하게는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정된 상온충격강도가 750 내지 1000 J/m이다. 보다 바람직하게는, 상기 상온충격강도(J/m)는 760 이상, 770 이상, 780 이상, 790 이상, 800 이상, 810 이상, 820 이상, 830 이상, 840 이상, 850 이상, 860 이상, 또는 870 이상이다. 또한, 상기 상온충격강도(J/m)는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 990 이하, 980 이하, 또는 970 이하일 수 있다.

[0190] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 조성물은, 바람직하게는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정된 저온충격강도가 150 내지 1000 J/m이다. 보다 바람직하게는, 상기 저온충격강도(J/m)는 160 이상, 170 이상, 180 이상, 190 이상, 또는 200 이상이다. 또한, 상기 저온충격강도(J/m)는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 990 이하, 980 이하, 또는 970 이하일 수 있다.

[0192] 또한, 상기 코폴리카보네이트 수지 조성물은, 필요에 따라 산화방지제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택

된 어느 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0194] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 수지 조성물을 포함하는 물품을 제공한다. 바람직하게는, 상기 물품은 사출 성형품이다.

[0196] 상기 물품의 제조 방법은, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 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

[0197] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조를 도입한 코폴리카보네이트 및 선택적으로 폴리카보네이트를 포함하는 코폴리카보네이트 조성물은, TD(Time-domain)-NMR Fid 분석에 따른 특정 조건을 만족한다는 특징이 있다.

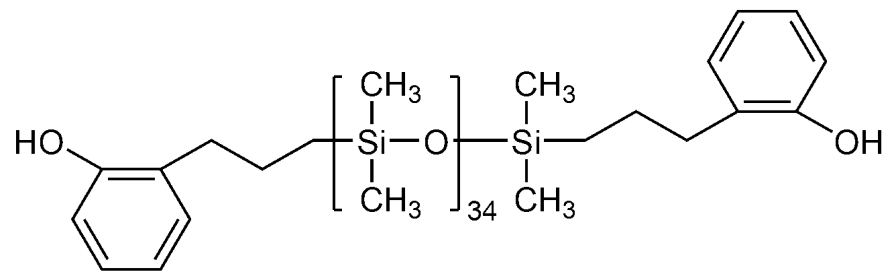
도면의 간단한 설명

[0198] 도 1은, 본 발명에 따라 측정된 T2 relaxation을 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0199] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0201] **제조예 1: AP-34**

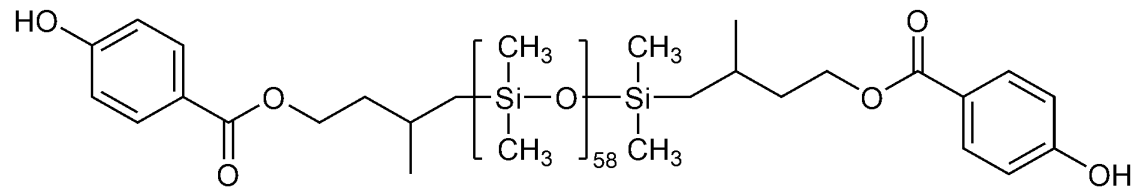


[0202]

[0203] 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℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n)는 ¹H NMR로 확인한 결과 34이었다.

[0205] 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-34'로 명명하였다. AP-34는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0207] **제조예 2: MB-58**



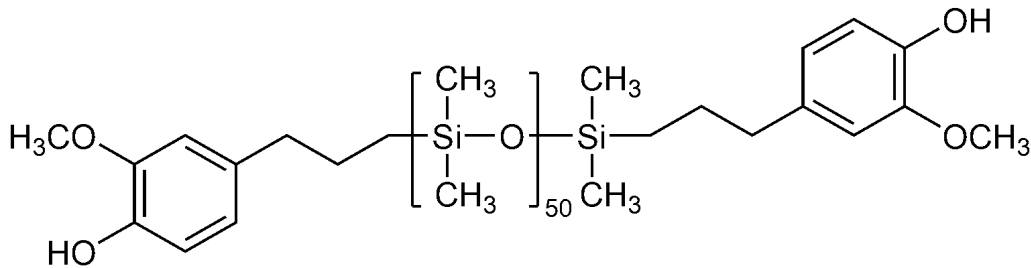
[0208]

[0209] 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(m)는 ¹H NMR로 확인한 결과 58이었다.

[0211] 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 'MB-58'로 명명하였다. MB-58는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(m)는 58임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0213] **제조예 3: EU-50**



[0214] 옥타메틸실클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.7 g(13 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸실클로테트라실록산 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(n)는 ¹H NMR로 확인한 결과 50이었다.

[0217] 상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 유게놀(Eugenol) 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 'EU-50'으로 명명하였다. EU-50는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n)는 50임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0219] **제조예 4: PC**

[0220] 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N₂ 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.7 g을 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℃에서 건조하여 최종 폴리카보네이트를 얻었으며, 이를 'PC'라 명명하였다.

[0222] **실시예 1**

[0223] 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N₂ 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3 g과 폴리디메틸실록산 6.57 g(제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 5.91 g 및 제조예 2에서 제조한 MBHB-PDMS(m=58) 0.66 g의 혼합액(중량비 90:10))을 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℃에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0225] **실시예 2**

[0226] 상기 실시예 1의 코폴리카보네이트 20 중량부 및 제조예 4의 폴리카보네이트(PC) 80 중량부를 혼합하여, 코폴리

카보네이트 조성물을 제조하였다.

[0228] 실시예 3

[0229] 상기 실시예 1의 코폴리카보네이트 40 중량부 및 제조예 4의 폴리카보네이트(PC) 60 중량부를 혼합하여, 코폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

[0231] 실시예 4

[0232] 상기 실시예 1의 코폴리카보네이트 60 중량부 및 제조예 4의 폴리카보네이트(PC) 40 중량부를 혼합하여, 코폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

[0234] 실시예 5

[0235] 상기 실시예 1의 코폴리카보네이트 80 중량부 및 제조예 4의 폴리카보네이트(PC) 20 중량부를 혼합하여, 코폴리카보네이트 조성물을 제조하였다.

[0237] 비교예

[0238] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 폴리디메틸실록산으로 제조예 3에서 제조한 EU-50 6.57 g을 사용하여, 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0240] 실험예

[0241] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 코폴리카보네이트 또는 코폴리카보네이트 조성물 1 중량부에 대하여, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 0.050 중량부, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트를 0.010 중량부, 펜타에리스리톨테트라스테아레이트를 0.030 중량부 첨가하여, 벤트 부착 $\Phi 30\text{mm}$ 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다.

[0243] 이하의 방법으로 각 물성을 측정하였다.

[0244] 1) 중량 평균 분자량(Mw): Agilent 1200 series를 이용하여 PC 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

[0245] 2) 저온충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정하였다.

[0246] 3) 저온충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정하였다.

[0247] 4) 실리콘 함량(wt%): NMR 분석을 통하여 실리콘 함량을 측정하였다.

[0248] 5) TD(Time-domain)-NMR Fid 실험: The minispec mq20 Polymer Research System을 사용하고 표준작동절차서 "SOP-0274-0k Bruker Optics社 Minispec 표준 작동 절차서"에 따라 실험 setup 및 fid data를 얻었다.

[0250] 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, TD(Time-domain)-NMR Fid 실험 결과는 도 1에도 나타내었다. 도 1에서, X축은 코폴리카보네이트 조성물 내 실리콘 함량(중량%)을 의미하고, Y축은 TD(Time-domain)-NMR Fid 실험에서 측정된 Normalized Fid intensity를 의미한다.

표 1

	Mw (g/mol)	상온충격강도 (J/m)	저온충격강도 (J/m)	TD-NMR Fid	
				X	Y
실시예 1	30000	889	732	6.23	7.364
실시예 2	24100	807	190	1.26	2.008
실시예 3	25400	822	243	2.45	3.374
실시예 4	27200	830	641	3.75	4.780
실시예 5	28400	849	707	4.77	5.752
비교예	26100	802	679	4.92	6.466

[0253] 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 경우, X 및 Y가 수학적 식 1을 만족하고 있는 반면, 비교예의 경우 이를 만족하지 못함을 확인할 수 있었다. 또한, 이에 따라 특히 상온 충격강도에서 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

