



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월13일
 (11) 등록번호 10-1696392
 (24) 등록일자 2017년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 64/38 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)
 C08G 77/448 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 64/38 (2013.01)
 C08G 64/186 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0159658
 (22) 출원일자 2015년11월13일
 심사청구일자 2015년11월13일
 (65) 공개번호 10-2016-0067733
 (43) 공개일자 2016년06월14일
 (30) 우선권주장
 1020140173005 2014년12월04일 대한민국(KR)
 1020150128296 2015년09월10일 대한민국(KR)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
황영영
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
반형민
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020140027199 A
 JP3457805 B2
 KR101362875 B1
 KR1020140116921 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 **코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물**

(57) 요약

본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 구조를 가져, 내화학성과 충격강도가 동시에 개선될 수 있다는 특징이 있다.

- (52) CPC특허분류
C08G 77/448 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)

- (72) 발명자
박정준
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- 홍무호**
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- 이기재**
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

손영욱

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

전병규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

고운

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

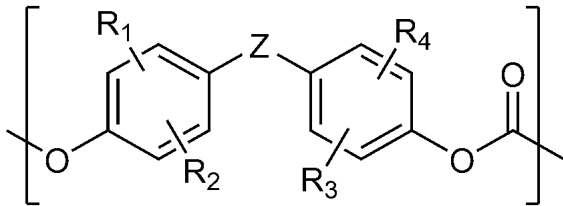
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복 단위; 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하는 제2 반복단위를 포함하며,

하기 수화식 1을 만족하는, 코폴리카보네이트:

[화학식 1]

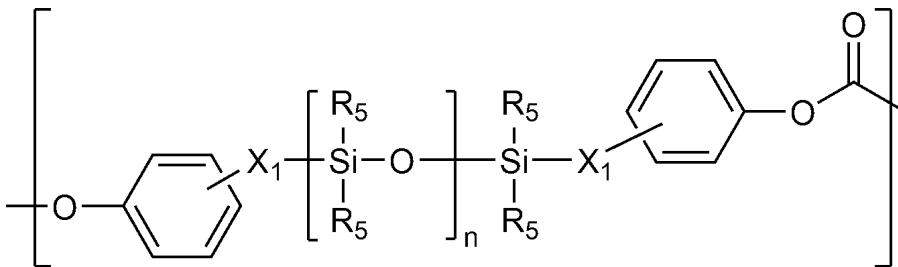


상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄는 수소이고,

Z는 C₁₋₁₀ 알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이고,

[화학식 2]



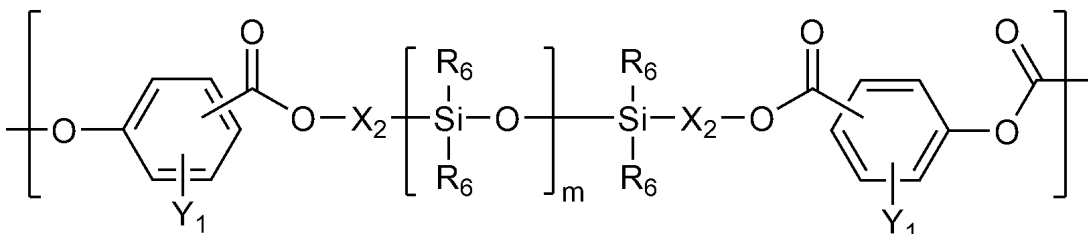
상기 화학식 2에서,

X₁은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

R₅는 각각 독립적으로 C₁₋₁₅ 알킬이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X₂은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

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

R_6 는 각각 독립적으로 C_{1-15} 알킬이고,

m 은 10 내지 200의 정수이고,

[수학식 1]

$$TS/TS_0 \geq 0.80$$

상기 수학식 1에서,

TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력이고,

TS 는 ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 168시간 동안 에틸 아세테이트에 접촉시킨 후, ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력을 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는, 하기 수학식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[수학식 2]

$$TS/TS_0 \geq 0.50$$

상기 수학식 2에서,

TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력이고,

TS 는 ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 168시간 동안 톨루엔에 접촉시킨 후, ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력을 의미한다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30°C 에서 측정된 저온충격강도가 600 내지 1000 J/m인,

코폴리카보네이트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23°C 에서 측정된 상온충격강도가 840 내지 1000 J/m인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

청구항 5

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설편, 비스(4-히드록시페닐)설편사이드, 비스(4-히드록시페닐)설편아이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

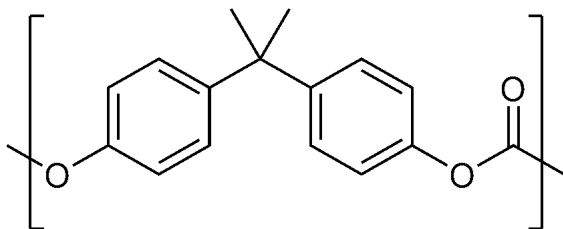
청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트:

[화학식 1-1]



청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 중량비는, 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

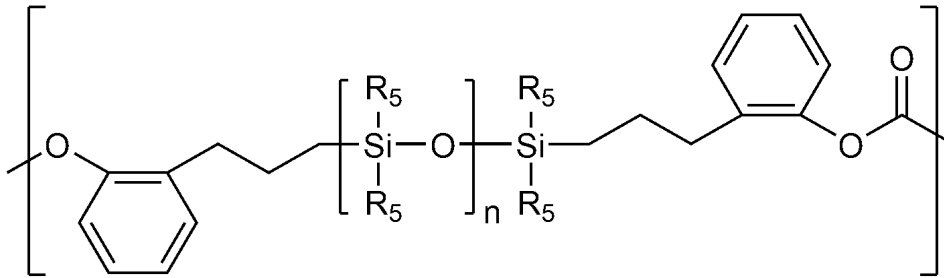
청구항 12

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트:

[화학식 2-2]



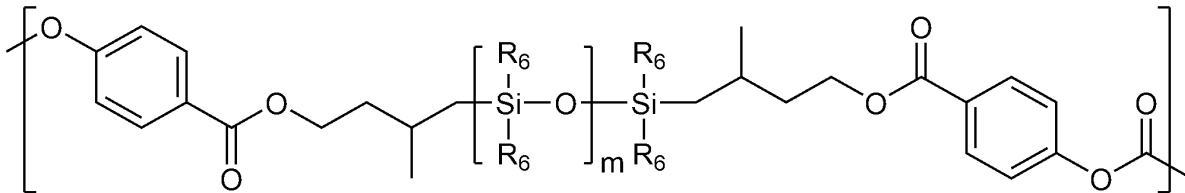
청구항 13

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트:

[화학식 3-2]



청구항 14

제1항 내지 제5항, 제8항, 제9항 및 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트, 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물.

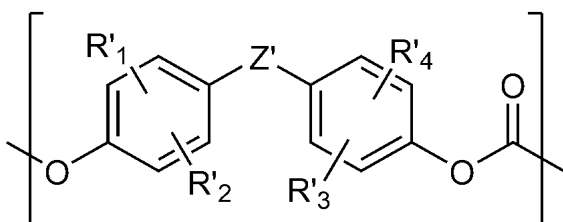
청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는,

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R'₁ 내지 R'₄는 수소이고,

Z'는 C₁₋₁₀ 알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

청구항 16

제14항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 경제적으로 제조되고, 내화학성 및 충격강도가 동시에 개선된 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 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, 내화학성과 충격강도가 동시에 개선되지 않는 단점이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은, 상기의 단점을 극복하여 내화학성과 충격강도가 동시에 개선된 코폴리카보네이트를 예의 연구한 결과, 후술할 바와 같이 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 코폴리카보네이트가 상기를 만족함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 내화학성과 충격강도가 동시에 개선된 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는 폴리카보네이트 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트, 또는 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 코폴리카보네이트를 제공한다:

[0013] 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하며,

[0014] 하기 수학적 1을 만족하는, 코폴리카보네이트:

[0015] [수학적 1]

[0016] $TS/TS_0 \geq 0.80$

- [0017] 상기 수학적 식 1에서,
- [0018] TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력이고,
- [0019] TS는 ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 168시간 동안 에틸 아세테이트에 접촉시킨 후, ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력을 의미한다.
- [0021] 상기 수학적 식 1은, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트의 내화학성을 의미하는 것으로, 특정 용매에 특정 시간 동안 코폴리카보네이트를 접촉함에 따른 인장 응력의 변화를 의미한다. 상기 수학적 식 1에서 TS/ TS_0 가 1일 경우, 특정 용매와의 접촉에도 불구하고 코폴리카보네이트의 인장 응력의 변화가 없다는 것을 의미하며, 따라서, TS/ TS_0 의 값이 높을수록 내화학성이 우수하다는 것을 의미한다.
- [0023] 특히, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 특히 에틸 아세테이트와 접촉하였을 때의 인장 응력 변화가 적다는 특징이 있다. 바람직하게는, 상기 수학적 식 1에서, TS/ TS_0 가 0.81 이상, 0.82 이상, 0.83 이상, 0.84 이상, 0.85 이상, 0.86 이상, 0.87 이상, 0.88 이상, 0.89 이상, 또는 0.90 이상이다. 또한, 상기 수학적 식 1에서, TS/ TS_0 는 일례로 1 이하, 또는 0.99 이하일 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 에틸 아세테이트 외에도 톨루엔과 접촉하였을 때에도 인장 응력의 변화가 적다. 구체적으로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 하기 수학적 식 2를 만족한다:
- [0026] [수학적 식 2]
- [0027] $TS/TS_0 \geq 0.50$
- [0028] 상기 수학적 식 2에서,
- [0029] TS_0 는 ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력이고,
- [0030] TS는 ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 168시간 동안 톨루엔에 접촉시킨 후, ASTM D638에 의거하여 측정된 인장 응력을 의미한다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 수학적 식 2에서, TS/ TS_0 가 0.51 이상, 0.52 이상, 0.53 이상, 0.54 이상, 또는 0.55 이상이다. 또한, 상기 수학적 식 2에서, TS/ TS_0 는 일례로 1 이하, 0.99 이하, 0.98 이하, 0.97 이하, 0.96 이하, 또는 0.95 이하일 수 있다.
- [0034] 상기 에틸 아세테이트 및 톨루엔 외에도, 염산, 수산화나트륨, 또는 메탄올과 접촉하였을 때에도 인장 응력의 변화가 적다. 상기 염산, 수산화나트륨, 또는 메탄올에 대하여 상기 수학적 식 1 또는 2와 같이 TS/ TS_0 를 적용하면, 그 값이 0.95 이상 1 이하이다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 상기와 같은 우수한 내화학성 외에도 충격강도, 예컨대 저온충격강도 및 상온충격강도가 우수하다는 특징이 있다.
- [0038] 상기 저온충격강도는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정한다. 바람직하게는, 상기 저온충격강도는 600 J/m 이상, 650 J/m 이상, 700 J/m 이상, 710 J/m 이상, 720 J/m 이상, 730 J/m 이상, 740 J/m 이상, 또는 750 J/m 이상이다. 또한, 상기 저온충격강도는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 990 J/m 이하, 980 J/m 이하, 970 J/m 이하, 960 J/m 이하, 950 J/m 이하, 940 J/m 이하, 930 J/m 이하, 920 J/m 이하, 또는 910 J/m 이하일 수 있다.
- [0040] 상기 상온충격강도는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정한다. 바람직하게는, 상기 상온충격강도는 850 J/m 이상, 860 J/m 이상, 870 J/m 이상, 880 J/m 이상, 890 J/m 이상, 900 J/m 이상, 910 J/m 이상, 920 J/m 이상, 930 J/m 이상, 940 J/m 이상, 950 J/m 이상, 또는 960 J/m 이상이다. 또한, 상기 상온충격강도는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 상한의 제한은 없으나, 일례로 990 J/m 이하, 980 J/m 이하, 또는 970 J/m 이하일 수 있다.
- [0042] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 35,000 g/mol이다.
- [0044] 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, 32,000 g/mol 이하, 또는 31,000 g/mol이다.

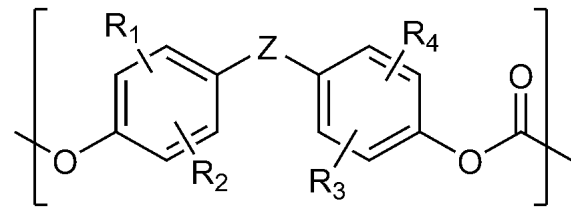
[0046] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, ASTM D1238(300°C, 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정된 유동성이 3 내지 10이다. 바람직하게는, 상기 유동성이 4 이상, 5 이상, 또는 6 이상이고, 9 이하, 또는 8 이하이다.

[0048] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 상기 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위를 2종 포함할 수 있다.

[0050] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트에 있어, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 몰비가 1:0.001-0.006 및/또는 중량비가 1:0.01-0.03일 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트에 있어, 구체적으로 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0053] [화학식 1]



[0054] 상기 화학식 1에서,
[0055] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0057] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0059] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

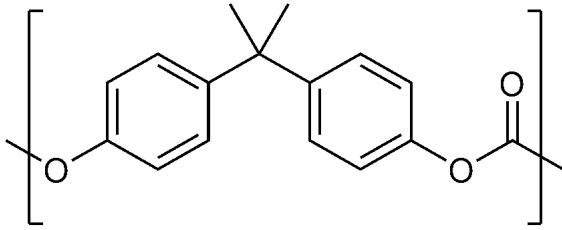
[0061] 또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C₁₋₁₀ 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

[0063] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로hexan, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-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.

[0065] 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

[0067] 예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스젠이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다.

[0068] [화학식 1-1]



[0069]

[0071]

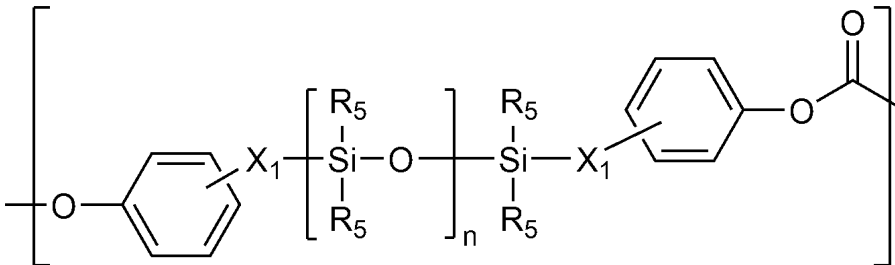
상기 카보네이트 전구체로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, 디-*m*-크레실 카보네이트, 디나프틸 카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트, 포스겐, 트리포스겐, 디포스겐, 브로모포스겐 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스겐 또는 포스겐을 사용할 수 있다.

[0073]

또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트에 있어, 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 포함할 수 있다:

[0074]

[화학식 2]



[0075]

[0076]

상기 화학식 2에서,

[0077]

X₁은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0078]

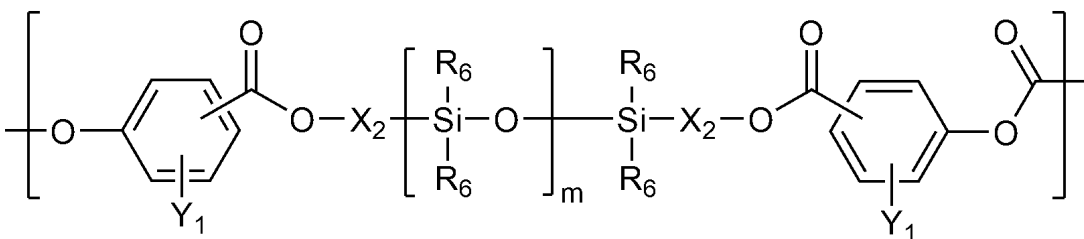
R₅는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

[0079]

n은 10 내지 200의 정수이고,

[0080]

[화학식 3]



[0081]

[0082]

상기 화학식 3에서,

[0083]

X₂은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0084]

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

[0085]

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,

[0086]

m은 10 내지 200의 정수이다.

[0088] 상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X_1 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-4} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

[0090] 또한 바람직하게는, R_5 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R_5 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0092] 또한 바람직하게는, 상기 n 은 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.

[0094] 상기 화학식 3에서, 바람직하게는, X_2 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

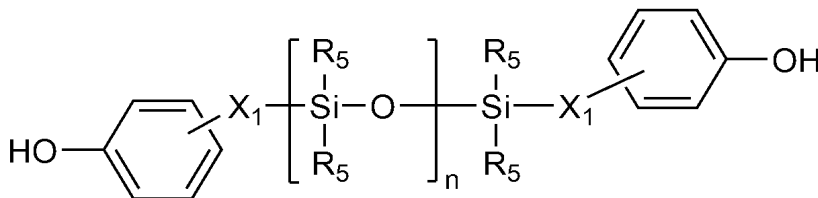
[0096] 또한 바람직하게는, Y_1 는 수소이다.

[0098] 또한 바람직하게는, R_6 는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 3-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-(옥시라닐메톡시)프로필, 플루오로, 클로로, 브로모, 아이오도, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 알릴, 2,2,2-트리플루오로에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R_6 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬이고, 보다 바람직하게는 C_{1-3} 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0100] 바람직하게는, 상기 m 은 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.

[0102] 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.

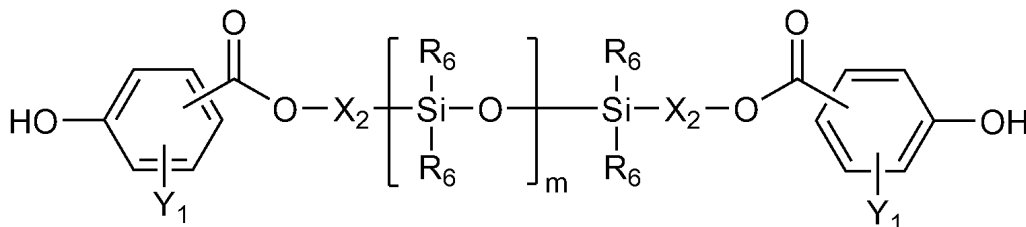
[0103] [화학식 2-1]



[0104]

[0105] 상기 화학식 2-1에서, X_1 , R_5 및 n 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0106] [화학식 3-1]



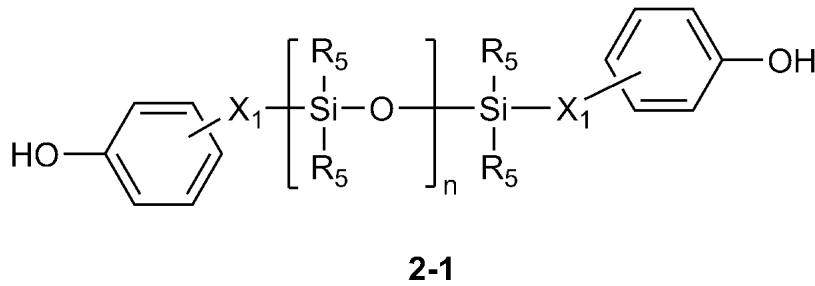
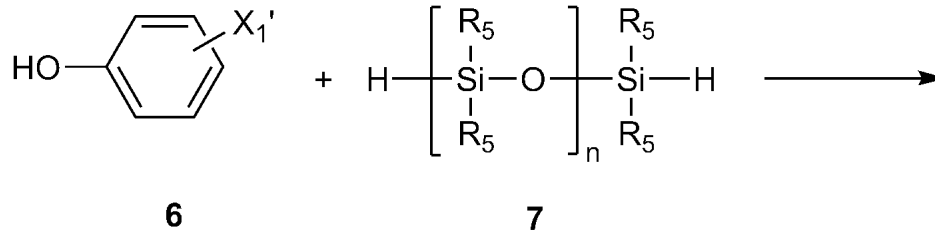
[0107]

[0108] 상기 화학식 3-1에서, X_2 , Y_1 , R_6 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0110] 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.

[0112] 상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[0113] [반응식 1]



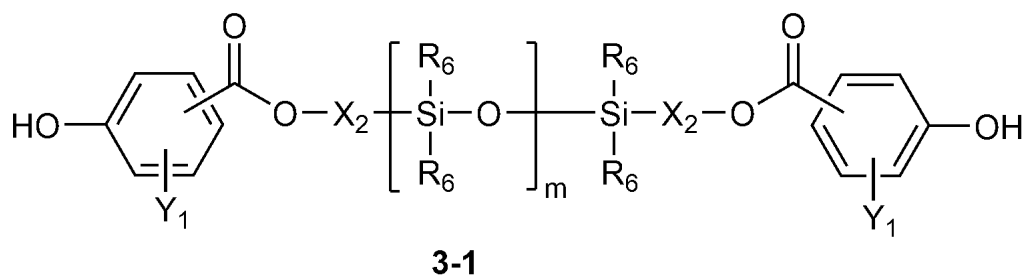
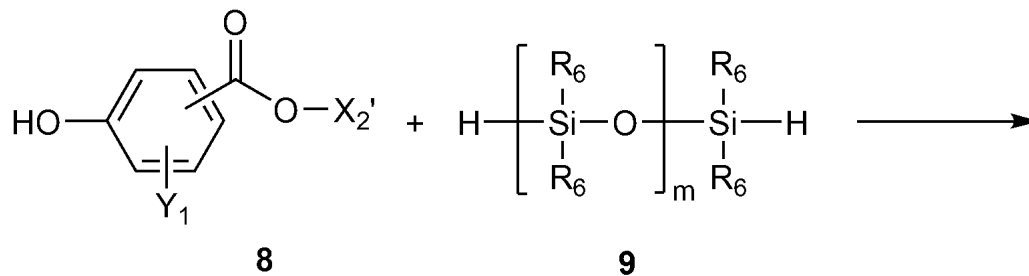
[0114]

[0115] 상기 반응식 1에서,

[0116] X_1' 는 C_{2-10} 알케닐이고,

[0117] X_1 , R_5 및 n 의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[0118] [반응식 2]



[0119]

[0120] 상기 반응식 2에서,

[0121] X_2' 는 C_{2-10} 알케닐이고,

[0122] X_2 , Y_1 , R_6 및 m 의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0124] 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, $\text{PtCl}_2(\text{COD})$, $\text{PtCl}_2(\text{벤조니트릴})_2$, 및 H_2PtBr_6 로 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.

[0126] 또한, 상기 반응 온도는 80 내지 100℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 5시간이 바람직하다.

[0128] 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.

[0130] 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.

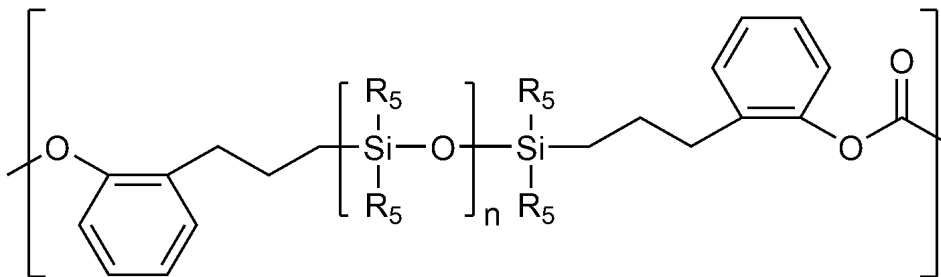
[0132] 상기 오르가노디실록산은, 상기 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 또는 8 중량부 이하로 사용할 수 있다.

[0134] 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.

[0136] 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 내화특성과 충격강도를 동시에 개선할 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.

[0138] 바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시된다:

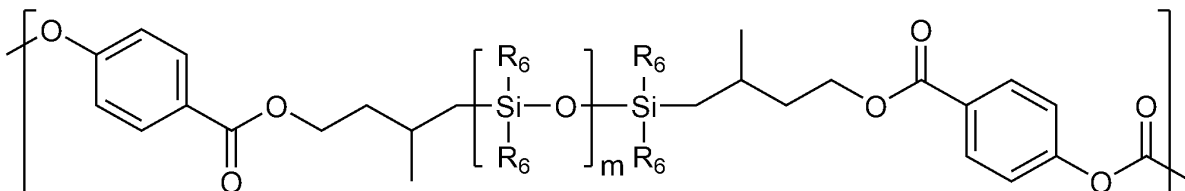
[0139] [화학식 2-2]



[0140] 상기 화학식 2-2에서, R₅ 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₅는 메틸이다.

[0143] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시된다:

[0144] [화학식 3-2]



[0145] 상기 화학식 3-2에서, R₆ 및 m은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R₆는 메틸이다.

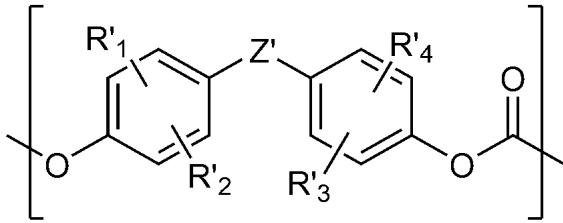
[0148] 또한, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트에 있어, 상기 화학식 1-1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2-2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3-2로 표시되는 반복 단위를 모두 포함할 수 있다.

[0150] 또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트의 제조 방법으로서, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나

이상의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 코폴리카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

- [0152] 상기 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0154] 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.
- [0156] 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.
- [0158] 상기 계면중합에 사용되는 물질들은 폴리카보네이트의 중합에 사용될 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 그 사용량도 필요에 따라 조절할 수 있다.
- [0160] 상기 산결합제로는 일례로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.
- [0162] 상기 유기 용매로는 통상 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0164] 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.
- [0166] 상기 계면중합의 반응 온도는 0 내지 40°C인 것이 바람직하며, 반응 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 계면중합 반응 중, pH는 9 이상 또는 11 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0168] 또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.
- [0170] 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.
- [0172] 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.
- [0174] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다. 상기 코폴리카보네이트를 단독으로도 사용할 수 있으나, 필요에 따라 폴리카보네이트를 함께 사용하여 코폴리카보네이트의 물성을 조절할 수 있다.
- [0176] 상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 구분된다.
- [0178] 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함한다:

[0179] [화학식 4]



[0180]

[0181] 상기 화학식 4에서,

[0182] R'1 내지 R'4는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0183] Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.

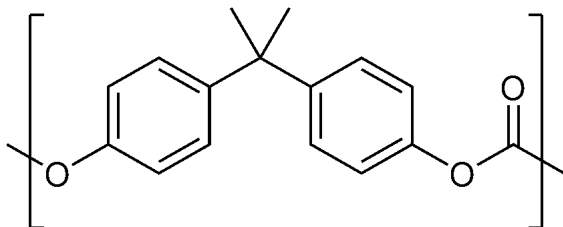
[0185] 또한 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량은 20,000 g/mol 이상, 21,000 g/mol 이상, 22,000 g/mol 이상, 23,000 g/mol 이상, 24,000 g/mol 이상, 25,000 g/mol 이상, 26,000 g/mol 이상, 27,000 g/mol 이상, 또는 28,000 g/mol 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 g/mol 이하, 33,000 g/mol 이하, 또는 32,000 g/mol 이하이다.

[0187] 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.

[0189] 바람직하게는, 상기 화학식 4의 R'1 내지 R'4 및 Z'는, 각각 앞서 설명한 화학식 1의 R₁ 내지 R₄ 및 Z와 동일하다.

[0191] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는, 하기 화학식 4-1로 표시된다.

[0192] [화학식 4-1]



[0193]

[0195] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트, 또는 상기 폴리카보네이트 조성물을 포함하는 물품을 제공한다.

[0197] 바람직하게는, 상기 물품은 사출 성형품이다. 또한, 상기 물품은 일례로 산화방지제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0199] 상기 물품의 제조 방법은, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 산화방지제 등과 같은 첨가제를 믹서를 이용하여 혼합한 후, 상기 혼합물을 압출기로 압출성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

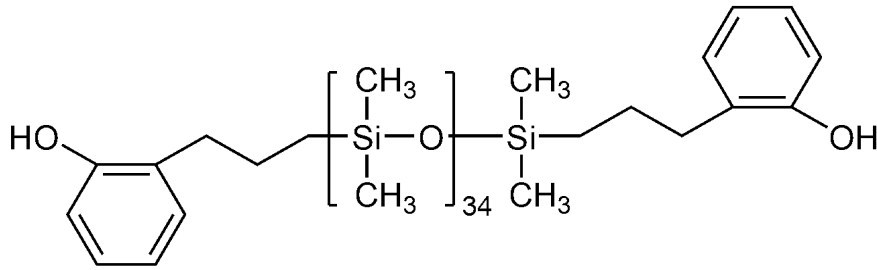
[0200] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 코폴리카보네이트는 내화학성과 충격강도가 동시에 개선된다는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0201] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하

기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0203] **제조예 1: AP-PDMS(n=34)**

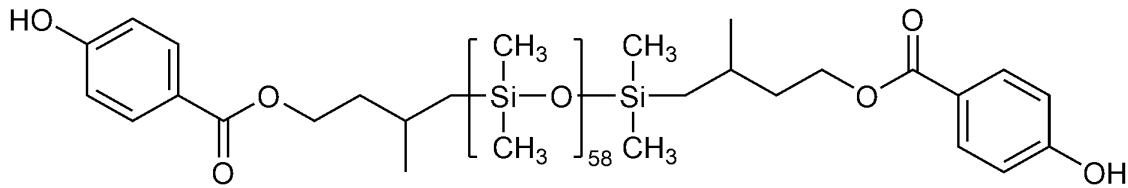


[0204]

[0205] 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.

[0207] 상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81 g(35.9 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 AP-PDMS(n=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0209] **제조예 2: MBHB-PDMS(m=58)**

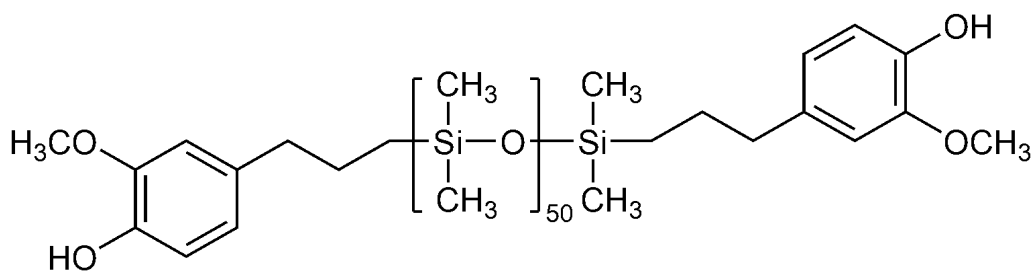


[0210]

[0211] 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.

[0213] 상기 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 3-메틸부트-3-에닐 4-하이드록시벤조에이트(3-methylbut-3-enyl 4-hydroxybenzoate) 6.13 g(29.7 mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01 g(50 ppm)을 투입하여 90℃에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 미반응 실록산은 120℃, 1 torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 말단 변성 폴리오르가노실록산을 MBHB-PDMS(m=58)로 명명하였다. MBHB-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(m)는 58임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0215] **제조예 3: Eugenol-PDMS**



[0216]

[0217] 옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.7 g(13 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물

을 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 폴리 오르가노실록산의 반복단위(n)는 ¹H NMR로 확인한 결과 50이었다.

[0219] 상기 수득된 말단 미변성 폴리 오르가노실록산에 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 폴리 오르가노실록산을 Eugenol-PDMS로 명명하였다. Eugenol-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 ¹H NMR을 통해 반복단위(n)는 50임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0221] **실시예 1**

[0222] 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 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.

[0224] **실시예 2**

[0225] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 6.24 g 및 제조예 2에서 제조한 MBHB-PDMS(m=58) 0.33 g의 혼합액(중량비 95:5)을 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 제조하여, 최종 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0227] **비교예 1**

[0228] 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 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 6.57 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 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0230] **비교예 2**

[0231] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 대신 제조예 3에서 제조한 Eugenol-PDMS를 사용하여, 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0233] **비교예 3**

[0234] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34)을 사용하지 않고, 코폴리카보네이트를 얻었다.

[0236] **실험예: 코폴리카보네이트의 특성 확인**

[0237] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코폴리카보네이트의 중량 평균 분자량은 Agilent 1200 series를 이용하여 PC 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다.

[0239] 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트 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 Ø30mm 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다.

[0241] 상기 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0242] 1) 내화학성: ASTM D638(시편 두께: 3.2 mm)에 의거하여 인장 응력(tensile strength, kg/cm²)을 측정(TS₀)하였다. 그리고, 하기 표 1과 같은 용매를 선정된 후, ASTM D543(PRACTICE B)에 의거하여 JIG Strain R1.0을 기준으로 실험을 진행하였다. 각 시편은 상온(23℃)에서 면 재질의 형질(2 cm × 2 cm)을 시편 중앙에 얹어 휘발되는 만큼 용매를 매일 형질에 떨어뜨려 168시간 동안 용매에 시편을 접촉시켰다. 실험이 완료된 후에는 시편 위의 용매를 깨끗한 천으로 완전히 제거하고, 다시 ASTM D638에 의거하여 인장 응력을 측정(TS)하여, TS/TS₀를 계산하였다.

[0243] 2) 상온충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃에서 측정하였다.

[0244] 3) 저온충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 측정하였다.

[0245] 4) 유동성(MI): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
내화학성 (용매) (TS/TS ₀)	Standard	1	1	1	1	1
	HCl	0.99	0.99	0.99	0.98	0.89
	NaOH	0.98	0.97	0.97	0.94	0.90
	Ethyl Acetate	0.93	0.89	0.74	0.76	0.63
	MeOH	1	1	0.99	0.95	0.91
	Toluene	0.56	0.53	0.41	0.50	0.37
상온충격강도(J/m)		889	839	651	802	870
저온충격강도(J/m)		731	718	533	679	194
중량평균분자량		30,200	29,800	24,900	28,900	31,300
유동성(g/10 min)		8	9	12	10	11

[0248] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트(실시예 1 및 2)는 비교예 1 내지 3에 비하여 내화학성이 우수하였으며, 특히 에틸 아세테이트 및 톨루엔을 용매로 사용한 경우 그 차이가 현저하였다. 또한, 저온충격강도 및 상온충격강도도 비교예에 비하여 우수하였다.

[0250] 따라서, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 내화학성 및 충격강도가 동시에 개선됨을 확인할 수 있었다.