



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년10월14일  
 (11) 등록번호 10-1666669  
 (24) 등록일자 2016년10월10일

(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 10-2015-0169804  
 (22) 출원일자 2015년12월01일  
 심사청구일자 2015년12월18일  
 (65) 공개번호 10-2016-0067748  
 (43) 공개일자 2016년06월14일  
 (30) 우선권주장  
 1020140173005 2014년12월04일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120098769 A  
 KR100366266 B1  
 KR1020140119018 A  
 KR1020140116921 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
**전병규**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**반형민**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김동원

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

**(57) 요약**

본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 구조를 가져, 체류 열 안정성이 우수하다는 특징이 있다.

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

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

**이기재**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**고운**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**손영욱**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

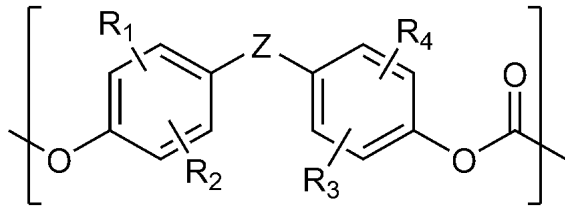
청구범위

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 1의 ΔYI가 0.5 내지 5인 코폴리카보네이트:

[화학식 1]

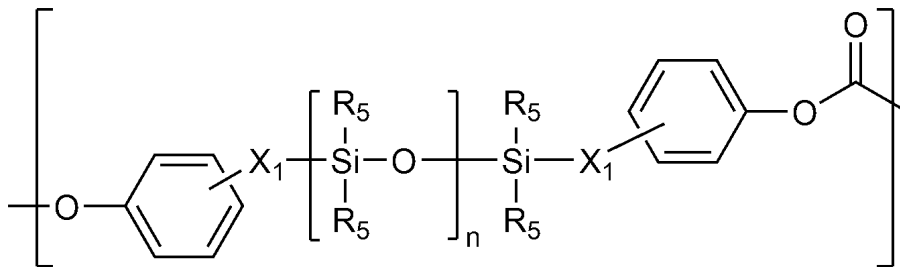


상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 수소이고,

Z는 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이고,

[화학식 2]



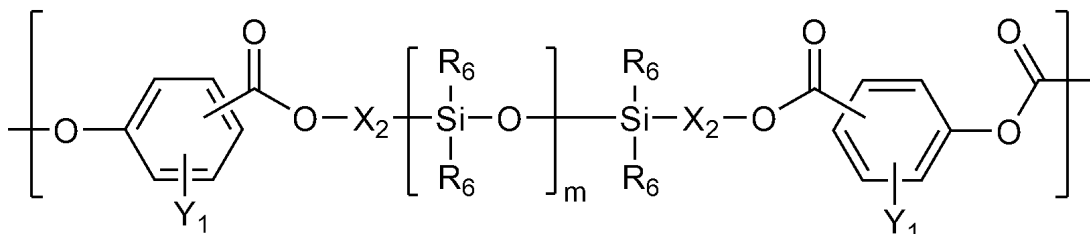
상기 화학식 2에서,

X<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-15</sub> 알킬이고,

n은 10 내지 200의 정수이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X<sub>2</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

Y<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로젠, 히드록시, C<sub>1-6</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-15</sub> 알킬이고,

m은 10 내지 200의 정수이고,

[수학식 1]

$$\Delta YI = YI(320^\circ\text{C}, 15\text{분}) - YI(320^\circ\text{C}, 0\text{분})$$

상기 수학식 1에서,

YI(320℃, 0분)은 코폴리카보네이트를 320℃에서 사출하여 얻은 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)에 대해 ASTM D1925에 의거하여 측정된 YI(Yellow Index) 값이고,

YI(320℃, 15분)은 코폴리카보네이트를 320℃에서 15분 동안 체류시킨 후 사출하여 얻은 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)에 대해 ASTM D1925에 의거하여 측정된 YI(Yellow Index) 값을 의미한다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코폴리카보네이트는 ASTM D1238(300℃, 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정된 유동성이 3 내지 20 g/10 min인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

## 청구항 3

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트.

## 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위의 함량은, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 총 중량 대비 90-99%인 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

## 청구항 5

삭제

## 청구항 6

삭제

## 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위는, 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, 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는,

코폴리카보네이트.

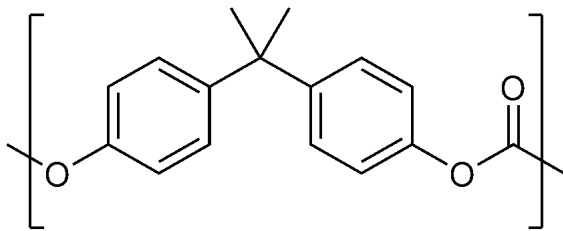
**청구항 8**

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트:

[화학식 1-1]



**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트.

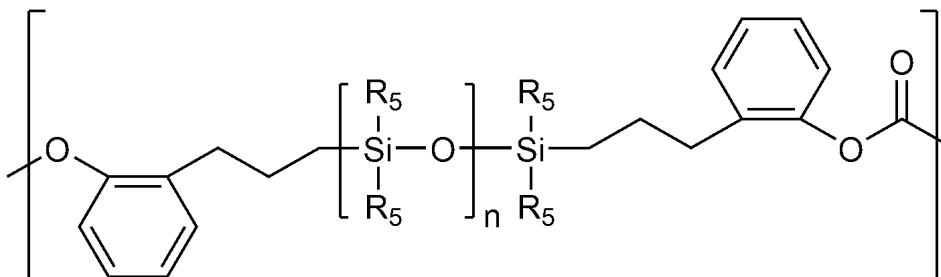
**청구항 11**

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트:

[화학식 2-2]



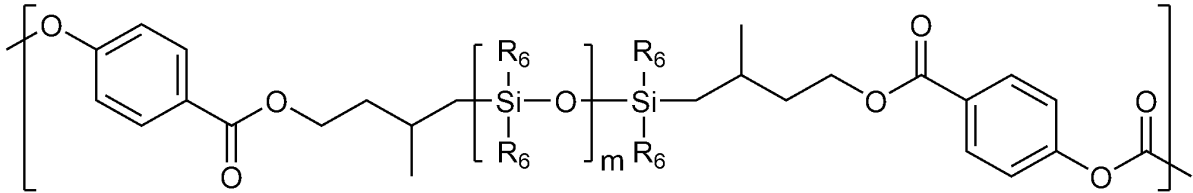
**청구항 12**

제1항에 있어서,

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

코폴리카보네이트:

[화학식 3-2]



**청구항 13**

제1항 내지 제4항, 제7항, 제8항 및 제10항 내지 제12항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트, 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

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

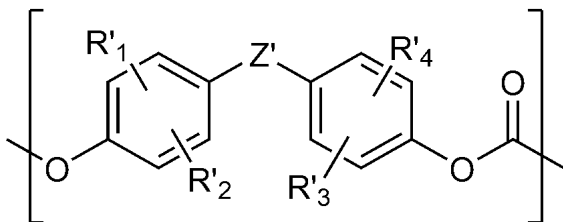
**청구항 15**

제13항에 있어서,

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

폴리카보네이트 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R'1 내지 R'4는 수소이고,

Z'는 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 코폴리카보네이트 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 경제적으로 제조되고, 체류 열 안정성이 우수한 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, 열 안정성이 낮다는 단점이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은, 상기의 단점을 극복하여 열 안정성이 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 체류 열 안정성이 우수한 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트를 포함하는 조성물을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 코폴리카보네이트를 제공한다:

[0012] 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위; 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위를 포함하며,

[0013] 하기 수학적 식 1의  $\Delta YI$ 가 0.5 내지 5인 코폴리카보네이트:

[0014] [수학적 식 1]

[0015]  $\Delta YI = YI(320^{\circ}C, 15분) - YI(320^{\circ}C, 0분)$

[0016] 상기 수학적 식 1에서,

[0017]  $YI(320^{\circ}C, 0분)$ 은 코폴리카보네이트를  $320^{\circ}C$ 에서 사출하여 얻은 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)에 대해 ASTM D1925에 의거하여 측정된  $YI(Yellow Index)$  값이고,

[0018]  $YI(320^{\circ}C, 15분)$ 은 코폴리카보네이트를  $320^{\circ}C$ 에서 15분 동안 체류시킨 후 사출하여 얻은 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)에 대해 ASTM D1925에 의거하여 측정된  $YI(Yellow Index)$  값을 의미한다.

[0020] 코폴리카보네이트를 이용하여 제품을 제조할 경우, 일반적으로 사출 방식으로 제품을 성형하는데, 사출시 코폴리카보네이트에 고온이 일정 시간 적용되기 때문에 이 과정에서 열분해 등의 변형이 일어날 수 있다. 따라서, 코폴리카보네이트의 응용 가능성을 높이기 위해서는 이러한 사출 과정에서의 변형을 최소화하여야 하며, 이를 평가하기 위하여 본 발명에서는 '체류 열 안정성'을 평가한다.

[0022] 본 발명에서 사용하는 용어 '체류 열 안정성'이란, 특정 고온에서 일정 시간 동안 코폴리카보네이트를 체류시킨 후 이를 사출하여 시편을 제조하여, 시편의  $YI(Yellow Index)$ 를 측정하고, 이를 체류하지 않고 사출한 시편과 비교하는 것을 의미한다. 특히, 본 발명에서는 상기 수학적 식 1과 같이,  $320^{\circ}C$ 에서 15분 동안 체류시키는 조건을 적용한다.

[0024] 상기 체류 열 안정성이 우수한 경우에는, 고온에서 일정 시간 동안 체류하더라도 열분해 등의 변형이 적기 때문에, 체류하지 않고 사출한 시편의  $YI(Yellow Index)$  값과 큰 차이가 나지 않는다. 특히, 본 발명에 따른 코폴리

카보네이트는 상기 수학적 식 1에 따라 측정된  $\Delta YI$ 가 0.5 내지 5라는 특징이 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 수학적 식 1에 따라 측정된  $\Delta YI$ 가 4.5 이하, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 2.5 이하, 2.0 이하, 1.9 이하, 1.8 이하, 1.7 이하, 1.6 이하, 또는 1.5 이하이다. 또한,  $\Delta YI$ 가 작을수록 체류 열 안정성이 우수한 것을 의미하여 그 하한에 제한은 없으나, 일례로 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 또는 1.0 이상이 바람직하다.

[0028] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는  $YI(320^\circ\text{C}, 15\text{분})$ 가 0 초과이고, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 또는 5 이하이다. 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는  $YI(320^\circ\text{C}, 0\text{분})$ 가 0 초과이고, 5 이하, 또는 4 이하이다.

[0030] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여  $-30^\circ\text{C}$ 에서 측정된 저온충격강도가 600 내지 1000 J/m이다.

[0032] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 상기 중량 평균 분자량 범위 내에서 열 체류 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0034] 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.

[0036] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 ASTM D1238( $300^\circ\text{C}$ , 1.2 kg 조건)에 의거하여 측정된 유동성이 3 내지 20 g/10 min이다.

[0038] 보다 바람직하게는, 상기 유동성이 5 g/10 min 이상, 6 g/10 min 이상, 7 g/10 min 이상, 또는 8 g/10 min 이상이고, 15 g/10 min 이하, 14 g/min 이하, 13 g/min 이하, 또는 12 g/10 min 이하이다.

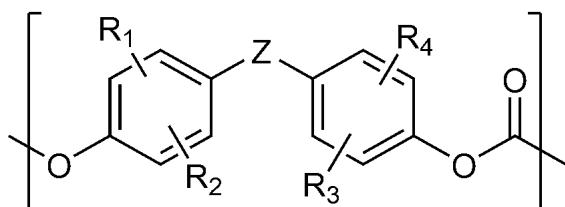
[0040] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는, 상기 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제 2 반복 단위를 2중 포함한다.

[0042] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트에 있어서, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위의 함량은, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 총 중량 대비 90-99%이다. 상기의 범위 내에서 열 체류 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0044] 보다 바람직하게는, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위의 함량은, 상기 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위 및 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위의 총 중량 대비 91% 이상, 92% 이상, 93% 이상, 또는 94% 이상이고, 98% 이하, 97% 이하, 또는 96% 이하이다. 또한, 상기 함량은 후술할 방향족 디올 화합물 및 실록산 화합물의 중량비로 결정할 수 있다.

[0046] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트의 방향족 폴리카보네이트계 제1 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 보다 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시된다:

[0047] [화학식 1]



[0048] 상기 화학식 1에서,  
[0049]

[0050]  $R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소,  $C_{1-10}$  알킬,  $C_{1-10}$  알콕시, 또는 할로젠이고,

[0051] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된  $C_{1-10}$  알킬렌, 비치환되거나 또는  $C_{1-10}$  알킬로 치환된  $C_{3-15}$



사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

[0053] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다.

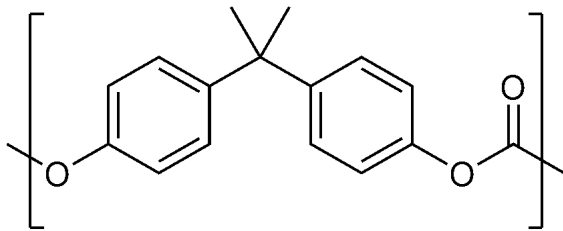
[0055] 또한 바람직하게는, Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이며, 보다 바람직하게는 메틸렌, 에탄-1,1-디일, 프로판-2,2-디일, 부탄-2,2-디일, 1-페닐에탄-1,1-디일, 또는 디페닐메틸렌이다. 또한 바람직하게는, Z는 사이클로hexan-1,1-디일, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

[0057] 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 a, ω-비스[3-(o-히드록시페닐)프로필]폴리디메틸실록산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래할 수 있다.

[0059] 상기 '방향족 디올 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 방향족 디올 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 형성하는 것을 의미한다.

[0061] 예컨대, 방향족 디올 화합물인 비스페놀 A와 카보네이트 전구체인 트리포스젠이 중합된 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시된다:

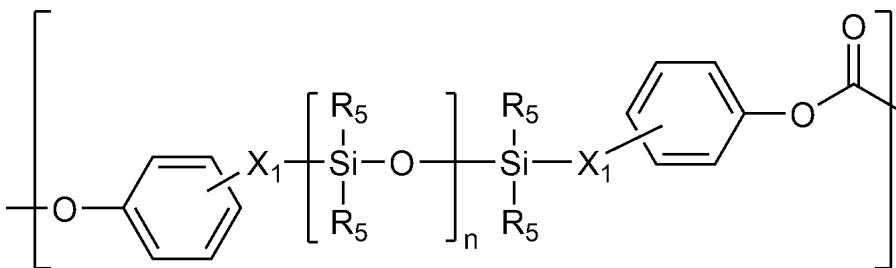
[0062] [화학식 1-1]



[0063] 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, 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠 및 비스할로포르메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 트리포스젠 또는 포스젠을 사용할 수 있다.

[0067] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트의 하나 이상의 실록산 결합을 갖는 방향족 폴리카보네이트계 제2 반복 단위는, 하나 이상의 실록산 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성되는 것으로, 보다 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[0068] [화학식 2]



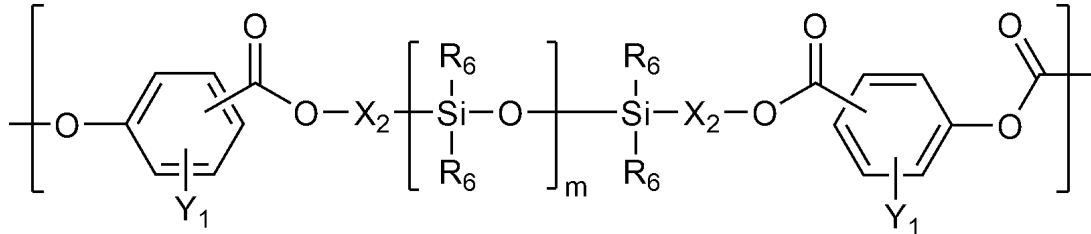
[0069] 상기 화학식 2에서,  
 [0070]

[0071] X<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

[0072] R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로겐; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

[0073] n은 10 내지 200의 정수이고,

[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] 상기 화학식 3에서,

[0077] X<sub>2</sub>은 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬렌이고,

[0078] Y<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-6</sub> 알킬, 할로겐, 히드록시, C<sub>1-6</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

[0079] R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴로 치환된 C<sub>1-15</sub> 알킬; 할로겐; C<sub>1-10</sub> 알콕시; 알릴; C<sub>1-10</sub> 할로알킬; 또는 C<sub>6-20</sub> 아릴이고,

[0080] m은 10 내지 200의 정수이다.

[0082] 상기 화학식 2에서, 바람직하게는, X<sub>1</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>2-10</sub> 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C<sub>2-4</sub> 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

[0084] 또한 바람직하게는, R<sub>5</sub>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-트리플루오로 에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-3</sub> 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0086] 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.

[0088] 상기 화학식 3에서, 바람직하게는, X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>2-10</sub> 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C<sub>2-6</sub> 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 이소부틸렌이다.

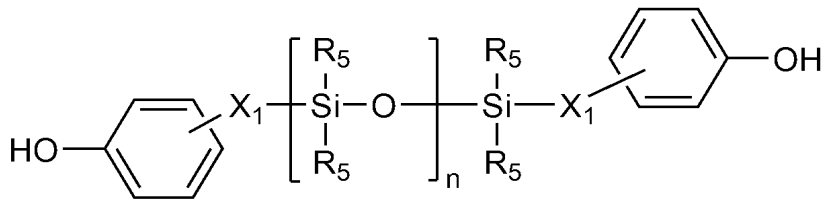
[0090] 또한 바람직하게는, Y<sub>1</sub>는 수소이다.

[0092] 또한 바람직하게는, R<sub>6</sub>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-트리플루오로 에틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 페닐, 또는 나프틸이다. 또한 바람직하게는, R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-6</sub> 알킬이고, 보다 바람직하게는 C<sub>1-3</sub> 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0094] 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.

[0096] 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.

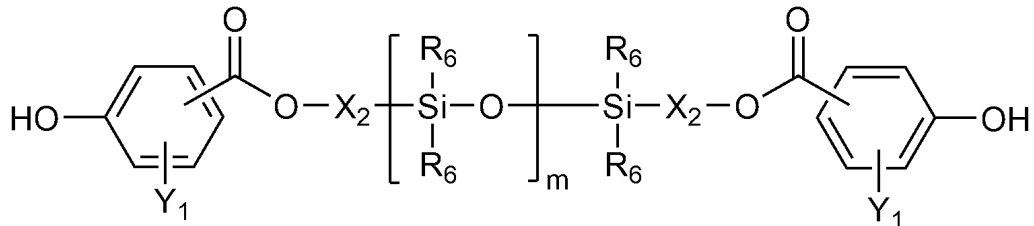
[0097] [화학식 2-1]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2-1에서, X<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0100] [화학식 3-1]



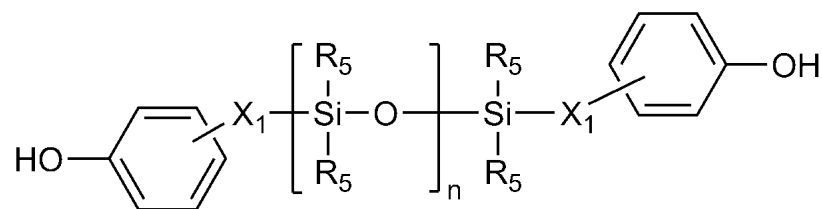
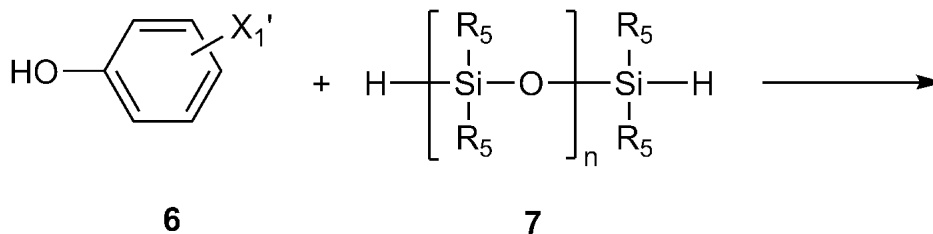
[0101]

[0102] 상기 화학식 3-1에서, X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub>, R<sub>6</sub> 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0104] 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.

[0106] 상기 화학식 2-1로 표시되는 실록산 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 실록산 화합물의 제조 방법은 각각 하기 반응식 1 및 2와 같다.

[0107] [반응식 1]



**2-1**

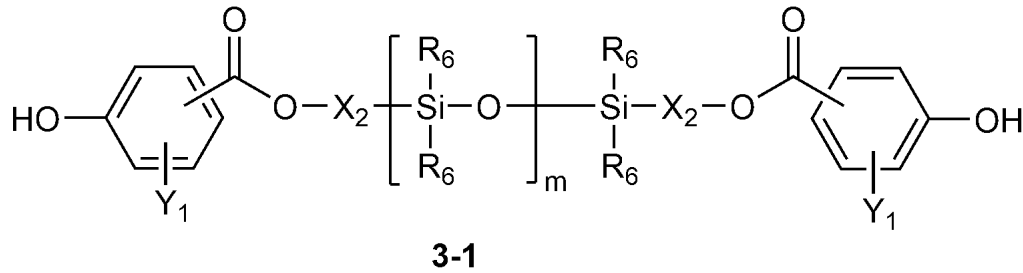
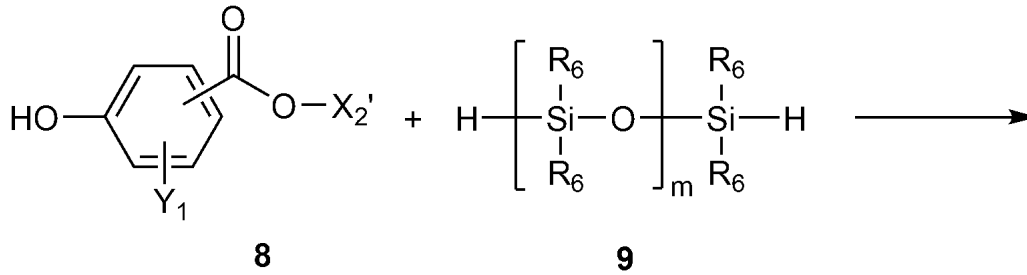
[0108]

[0109] 상기 반응식 1에서,

[0110] X<sub>1</sub>'는 C<sub>2-10</sub> 알케닐이고,

[0111] X<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> 및 n의 정의는 앞서 정의한 바와 같고,

[0112] [반응식 2]



[0113]

[0114] 상기 반응식 2에서,

[0115] X<sub>2</sub>'는 C<sub>2-10</sub> 알케닐이고,

[0116] X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub>, R<sub>6</sub> 및 m의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0118] 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, PtCl<sub>2</sub>(COD), PtCl<sub>2</sub>(벤조니트릴)<sub>2</sub>, 및 H<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>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.

[0120] 또한, 상기 반응 온도는 80 내지 100℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응 시간은 1시간 내지 5시간이 바람직하다.

[0122] 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.

[0124] 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.

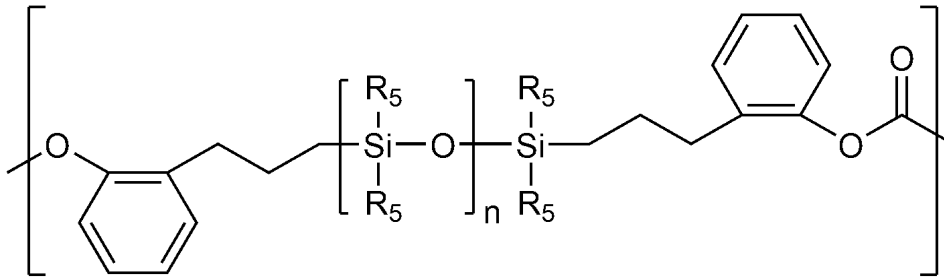
[0126] 상기 오르가노디실록산은, 상기 오르가노시클로실록산 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 이상, 또는 2 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 또는 8 중량부 이하로 사용할 수 있다.

[0128] 상기 산 촉매로는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub> 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.

[0130] 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 저온충격강도와 YI(Yellow Index)를 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.

[0132] 바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 2-2로 표시된다:

[0133] [화학식 2-2]

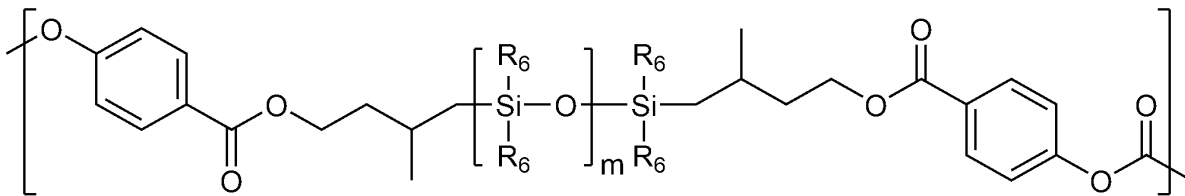


[0134]

[0135] 상기 화학식 2-2에서, R<sub>5</sub> 및 n은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R<sub>5</sub>는 메틸이다.

[0137] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 3로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 3-2로 표시된다:

[0138] [화학식 3-2]



[0139]

[0140] 상기 화학식 3-2에서, R<sub>6</sub> 및 m은 앞서 정의한 바와 같다. 바람직하게는, R<sub>6</sub>는 메틸이다.

[0142] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따른 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.

[0144] 또한, 본 발명은 상술한 코폴리카보네이트의 제조 방법으로서, 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물을 중합하는 단계를 포함하는 코폴리카보네이트의 제조 방법을 제공한다.

[0146] 상기 방향족 디올 화합물, 카보네이트 전구체 및 하나 이상의 실록산 화합물은 앞서 설명한 바와 같다.

[0148] 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.

[0150] 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.

[0152] 상기 계면중합에 사용되는 물질들은 폴리카보네이트의 중합에 사용될 수 있는 물질이면 특별히 제한되지 않으며, 그 사용량도 필요에 따라 조절할 수 있다.

[0154] 상기 산결합제로는 일레로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.

[0156] 상기 유기 용매로는 통상 폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일레로 메틸렌 클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소를 사용할 수 있다.

[0158] 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.

[0160] 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.

[0162] 또한, 상기 계면중합은 분자량 조절제를 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기 분자량 조절제는 중합개시 전, 중합개시 중 또는 중합개시 후에 투입할 수 있다.

[0164] 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.

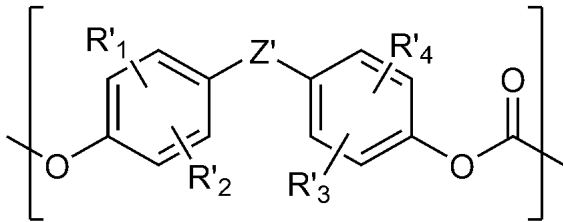
[0166] 상기 분자량 조절제는 일례로 방향족 디올 화합물 100 중량부를 기준으로 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 6 중량부 이하, 또는 5 중량부 이하로 포함되고, 이 범위 내에서 원하는 분자량을 얻을 수 있다.

[0168] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트를 포함하는, 폴리카보네이트 조성물을 제공한다. 상기 코폴리카보네이트를 단독으로도 사용할 수 있으나, 필요에 따라 폴리카보네이트를 함께 사용함으로써 코폴리카보네이트의 물성을 조절할 수 있다.

[0170] 상기 폴리카보네이트는, 폴리카보네이트의 주쇄에 폴리실록산 구조가 도입되어 있지 않다는 점에서, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 구분된다.

[0172] 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함한다:

[0173] [화학식 4]



[0174] 상기 화학식 4에서,  
 [0175] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>1-10</sub> 알콕시, 또는 할로젠이고,

[0176] Z'는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬렌, 비치환되거나 또는 C<sub>1-10</sub> 알킬로 치환된 C<sub>3-15</sub> 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO<sub>2</sub>, 또는 CO이다.

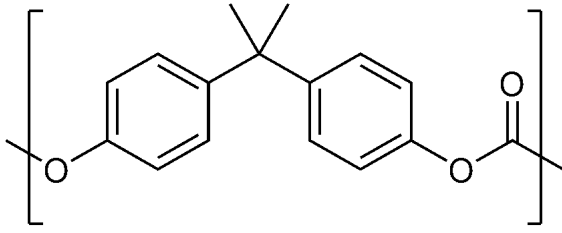
[0179] 또한 바람직하게는, 상기 폴리카보네이트는 중량 평균 분자량이 15,000 내지 35,000 g/mol이다. 보다 바람직하게는, 상기 중량 평균 분자량(g/mol)은 20,000 이상, 21,000 이상, 22,000 이상, 23,000 이상, 24,000 이상, 25,000 이상, 26,000 이상, 27,000 이상, 또는 28,000 이상이다. 또한, 상기 중량 평균 분자량은 34,000 이하, 33,000 이하, 또는 32,000 이하이다.

[0181] 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체가 반응하여 형성된다. 상기 사용할 수 있는 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체는, 앞서 화학식 1로 표시되는 반복 단위에서 설명한 바와 동일하다.

[0183] 바람직하게는, 상기 화학식 4의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 Z'는, 각각 앞서 설명한 화학식 1의 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub> 및 Z와 동일하다.

[0185] 또한 바람직하게는, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는, 하기 화학식 4-1로 표시된다:

[0186] [화학식 4-1]



[0187]

[0189]

상기 폴리카보네이트 조성물에서, 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트의 중량비는 99:1 내지 1:99인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 90:10 내지 50:50, 가장 바람직하게는 80:20 내지 60:40이다.

[0191]

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

[0193]

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.

[0195]

앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트는 체류 열 안정성이 우수하여 사출시 적용되는 고온에서도 열분해 등의 변형이 적으므로, 사출 성형품 제조 과정에서 코폴리카보네이트 본래의 특성을 유지할 수 있으며, 색 변형 등의 변형이 적다는 특징이 있다.

[0197]

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**

[0198]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 특정 실록산 화합물을 폴리카보네이트 주쇄에 도입한 코폴리카보네이트는 체류 열 안정성이 우수하다는 효과가 있다.

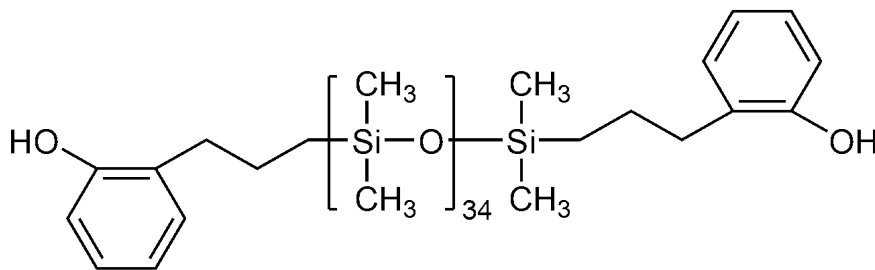
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[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-PDMS(n=34)



[0202]

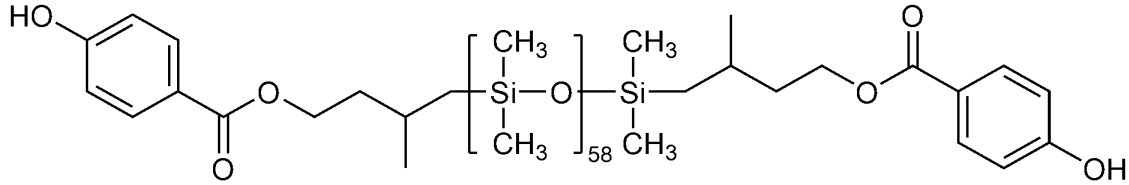
[0203]

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 <sup>1</sup>H 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-PDMS(n=34)로 명명하였다. AP-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 <sup>1</sup>H NMR을 통해 반복단위(n)는 34임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0207] **제조예 2: MBHB-PDMS(m=58)**



[0208]

[0209]

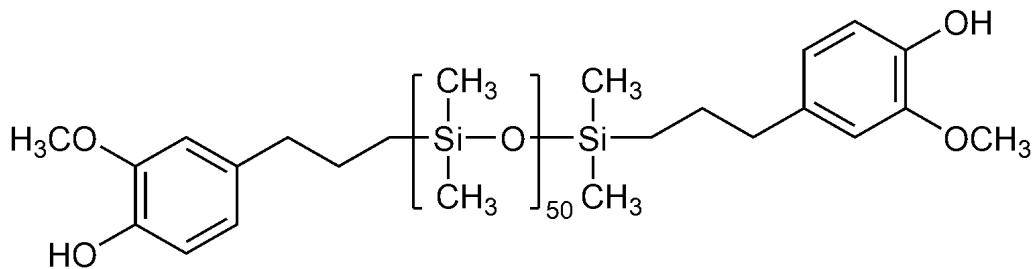
옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.5 g(11 mmol)을 혼합한 후, 상기 혼합물을 옥타메틸시클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(m)는 <sup>1</sup>H NMR로 확인한 결과 58이었다.

[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 pp m)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 <sup>1</sup>H NMR을 통해 반복단위(m)는 58임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0213]

**제조예 3: Eugenol-PDMS**



[0214]

[0215]

옥타메틸시클로테트라실록산 47.60 g(160 mmol), 테트라메틸디실록산 1.7 g(13 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 <sup>1</sup>H 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 Eugenol-PDMS로 명명하였다. Eugenol-PDMS는 연황색 오일이며, Varian 500MHz을 이용하여 <sup>1</sup>H NMR을 통해 반복단위(n)는 50임을 확인하였으며, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0219]

**실시예 1**

[0220]

중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N<sub>2</sub> 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 혼합액을 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.

[0222]

**비교예 1**



- [0223] 중합 반응기에 물 1784 g, NaOH 385 g 및 BPA(bisphenol A) 232 g을 넣고, N<sub>2</sub> 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.
- [0225] **비교예 2**
- [0226] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34) 대신 제조예 3에서 제조한 Eu-PDMS(n=50)을 사용하여, 코폴리카보네이트를 얻었다.
- [0228] **비교예 3**
- [0229] 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34)를 사용하지 않고, 폴리카보네이트를 얻었다.
- [0231] **실시예 2**
- [0232] 상기 실시예 1에 제조한 코폴리카보네이트 80 중량부 및 비교예 3에서 제조한 폴리카보네이트 20 중량부를 혼합하여 폴리카보네이트 조성물을 얻었다.
- [0234] **실시예 3**
- [0235] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조예 1에서 제조한 AP-PDMS(n=34)를 6.24 g, 제조예 2에서 제조한 MBHB-PDMS(m=58)를 0.33 g 사용하여, 코폴리카보네이트를 얻었다.
- [0237] **실험예: 특성 확인**
- [0238] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 조성물의 중량 평균 분자량은 Agilent 1200 series를 이용하여 PC 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 측정하였다. 또한, ASTM D1238(300℃, 1.2 g 조건)에 의거하여 유동성(MI)을 측정하였다.
- [0240] 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 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 Φ30mm 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300℃, 금형 온도 80℃로 사출성형하여 시편을 제조하였다. 이를 이용하여 ASTM D256(1/8 inch, Notched Izod)에 의거하여 -30℃에서 저온충격강도를 측정하였다.
- [0242] 체류 열 안정성은 다음과 같이 측정하였다.
- [0244] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각의 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 조성물을, 벤트 부착 Φ30mm 이축압출기를 사용하여, 펠릿화한 후, JSW(주) N-20C 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 320℃, 금형 온도 90℃로 하여 체류 시간 없이 사출성형하여 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)을 제조하고, ASTM D1925에 의거하여 Color-Eye 7000A(X-rite社)를 이용하여 YI(320℃, 0분) 값을 측정하였다. 또한, 상기와 동일한 과정을 반복하되, 실린더 내에 코폴리카보네이트 및 폴리카보네이트 조성물을 15분 동안 체류시킨 후, 사출성형하여 시편(가로/세로/두께 = 60 mm/ 40 mm/ 3 mm)을 제조하고, ASTM D1925에 의거하여 Color-Eye 7000A(X-rite社)를 이용하여 YI(320℃, 15분) 값을 측정하였다. 상기 YI(320℃, 15분) 값에서 YI(320℃, 0분) 값을 뺀 값을 ΔYI로 하였다. 이때, YI(Yellow Index) 측정 조건은 하기와 같았다.
- [0245] - 측정 온도: 상온(23℃)
- [0246] - Aperture size: Large area of view
- [0247] - 측정법: Spectral range(360 nm 내지 750 nm)에서 투과율 측정
- [0249] 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중량평균분자량(g/mol)	30,000	28,000	30,200	30,000	30,000	30,000
YI(320℃, 15분)	4.61	4.03	4.50	9.71	14.74	3.24
YI(320℃, 0분)	3.11	2.43	3.10	3.71	6.74	1.24
ΔYI	1.5	1.6	1.4	6.0	8.0	2.0
MFR(g/10min)	3.5	10	4	8	7	10
저온충격강도(J/m)	730	680	760	530	670	150

[0250]

[0252]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3은 비교예에 비하여 ΔYI 값이 현저히 작으며, 따라서 체류 열 안정성이 현저히 높음을 확인할 수 있었다.