



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월14일
 (11) 등록번호 10-1764265
 (24) 등록일자 2017년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 77/04 (2006.01) C08G 64/14 (2006.01)
 C08G 64/16 (2006.01) C08G 64/24 (2006.01)
 C08J 5/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 77/04 (2013.01)
 C08G 64/14 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0004431
 (22) 출원일자 2016년01월13일
 심사청구일자 2016년01월13일
 (65) 공개번호 10-2017-0004819
 (43) 공개일자 2017년01월11일
 (30) 우선권주장
 1020150094530 2015년07월02일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150016394 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

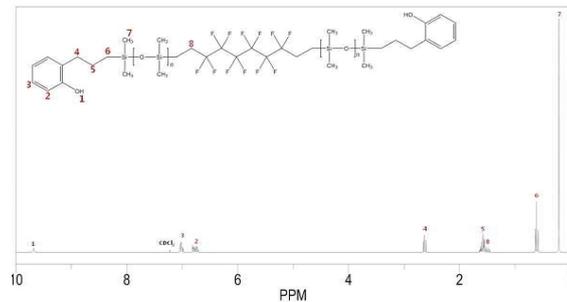
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **신규한 폴리오르가노실록산 및 이를 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트**

(57) 요약

본 발명은 폴리카보네이트 수지 고유의 물성을 유지하면서도, 내화학성과 난연성이 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수 있는 신규한 폴리오르가노실록산 및 이를 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08G 64/1691 (2013.01)
C08G 64/24 (2013.01)
C08J 5/00 (2013.01)

홍무호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

- (72) 발명자

반형민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

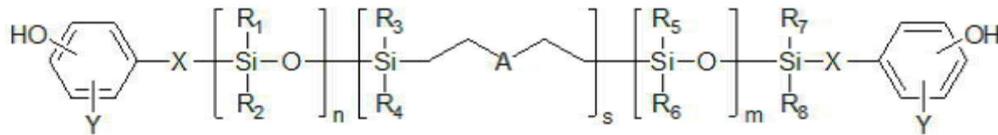
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 C₁₋₁₀ 퍼플루오로알킬렌, 또는 C₆₋₂₀ 퍼플루오로아릴렌이고,

R₁, 및 R₃ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 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,

R₂는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 할로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 할로아릴이고,

X는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌, 또는 -(OCO)-(C₁₋₁₀ 알킬렌)-이고,

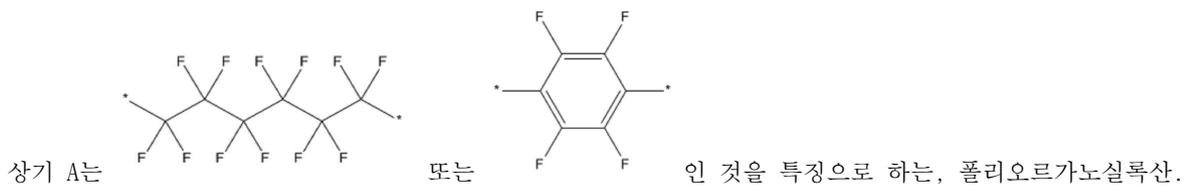
Y은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆ 알킬, 할로젠, 히드록시, C₁₋₆ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 999의 정수이고,

s는 0 또는 1이며, 단 s가 0이면, R₂는 C₁₋₂₀ 할로알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서,



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₂는 수소, 메틸, 또는 1개 내지 3개의 플루오로로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬인 것을 특징으로 하는, 폴리오르가노실록산.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌, 또는 -(OCO)-(C₂₋₁₀ 알킬렌)-인 것을 특징으로 하는, 폴리오르가노실록산.

청구항 5

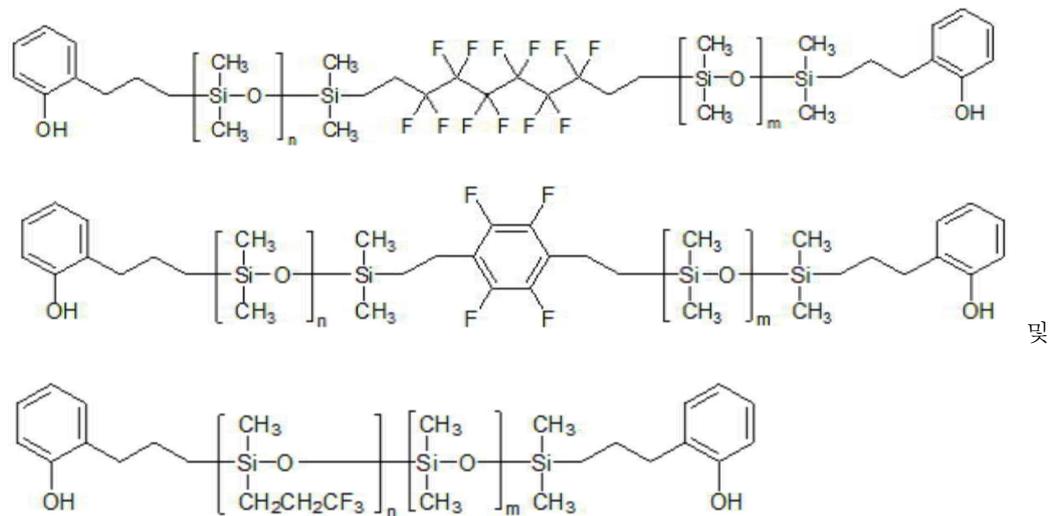
제1항에 있어서,

상기 Y는 각각 독립적으로 수소, 또는 메톡시인 것을 특징으로 하는, 폴리오르가노실록산.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리오르가노실록산은 하기 구조식들 중 하나인 것을 특징으로 하는, 폴리오르가노실록산:

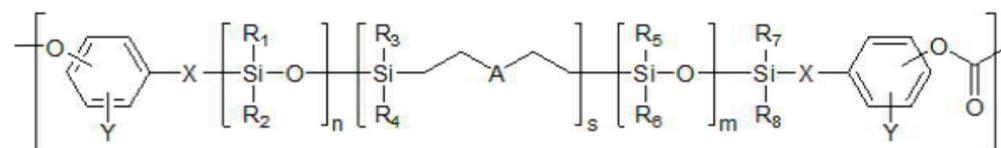


상기 구조식들에서의 n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 999의 정수이다.

청구항 7

하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol인 코폴리카보네이트:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A는 C₁₋₁₀ 퍼플루오로알킬렌, 또는 C₆₋₂₀ 퍼플루오로아릴렌이고,

R₁, 및 R₃ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아릴로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로겐; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아틸이고,

R₂는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴, C₁₋₂₀ 할로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 할로아릴이고,

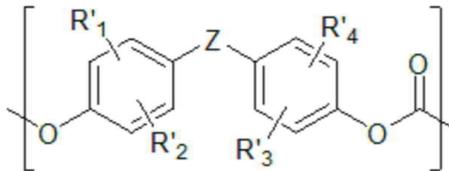
X는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌, 또는 -(OCO)-(C₁₋₁₀ 알킬렌)-이고,

Y은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆ 알킬, 할로겐, 히드록시, C₁₋₆ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아릴이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 999의 정수이고,

s는 0 또는 1이며, 단 s가 0이면, R₂는 C₁₋₂₀ 할로알킬이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R'₁ 내지 R'₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로겐이고,

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

청구항 8

제7항에 있어서,

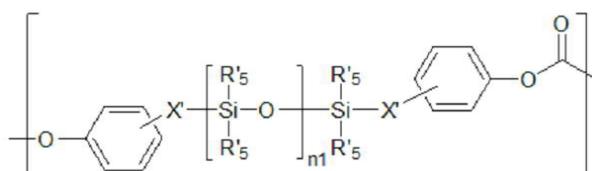
상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 비스페놀 A, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-클로로페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)프로판, 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 방향족 디올 화합물로부터 유래한 것을 특징으로 하는, 코폴리카보네이트.

청구항 9

제7항에 있어서,

하기 화학식 4 로 표시되는 반복 단위를 더 포함하는, 코폴리카보네이트.

[화학식 4]



X'은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

R'₅는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 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,

n1은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 화학식 4로 표시되는 반복 단위의 중량비는 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 코폴리카보네이트.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 코폴리카보네이트로 제조되는, 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내화학성과 난연성이 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수 있는 신규한 폴리오르가노실록산 및 이를 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리오르가노실록산은 실리콘(silicone)의 일종으로 유기기(organic groups)로 치환된 실록산 결합을 주축으로 하는 중합체를 의미하는데, 일례로 비스페놀 A와 같은 방향족 디올과 포스겐과 같은 카보네이트 전구체가 축중합하여 제조되고, 무색무취이며 산화가 느리고 상온에서도 안정적인 저자극성의 절연체로, 전기, 전자, 자동차, 기계, 의료, 화장품, 윤활제, 접착제, 가스켓, 성형인공보조물 등에 사용된다.

[0003] 또한 우수한 충격강도, 수치안정성, 내열성 및 투명성 등을 가지며, 전기전자 제품의 외장재, 자동차 부품, 건축 소재, 광학 부품 등 광범위한 분야에 적용된다. 이러한 코폴리카보네이트 수지는 최근 보다 다양한 분야에 적용하기 위해 2종 이상의 서로 다른 구조의 방향족 디올을 공중합하여 구조가 다른 단위체를 폴리카보네이트의 주쇄에 도입하여 원하는 물성을 얻고자 하는 연구가 많이 시도되고 있다.

[0004] 그러나, 코폴리카보네이트의 응용 분야가 확대됨에 따라 요구되는 코폴리카보네이트의 내화학성 및 난연성 수준이 점차 높아지고 있으며, 이에 따라 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 내화학성, 난연성을 높일 수 있는 신규한 구조의 코폴리카보네이트의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 내화학성과 난연성이 향상된 코폴리카보네이트를 제조할 수 있는, 신규한 폴리오르가노실록산을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 폴리오르가노실록산을 사용하여 제조되는 코폴리카보네이트를 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산을 제공한다.

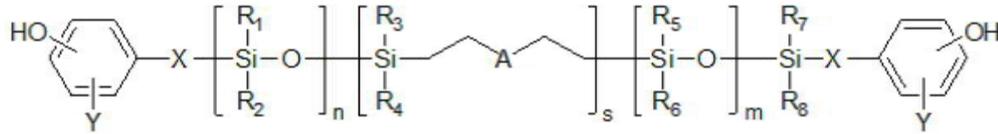
[0009] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 중량평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol인 코폴리카보네이트를 제공한다.

[0010] 또, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품을 제공한다.

[0011] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리오르가노실록산, 코폴리카보네이트 및 성형품에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0013] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산이 제공될 수 있다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1에서,

[0017] A는 C₁₋₁₀ 퍼플루오로알킬렌, 또는 C₆₋₂₀ 퍼플루오로아릴렌이고,

[0018] R₁, 및 R₃ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아틸로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아틸이고,

[0019] R₂는 수소, C₁₋₂₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아틸, C₁₋₂₀ 할로알킬, 또는 C₆₋₂₀ 할로아틸이고,

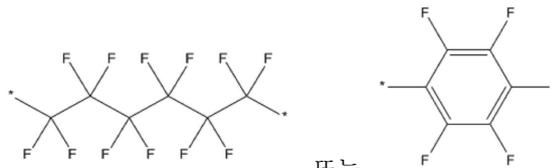
[0020] X는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌, 또는 -(OCO)-(C₁₋₁₀ 알킬렌)-이고,

[0021] Y은 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆ 알킬, 할로젠, 히드록시, C₁₋₆ 알콕시 또는 C₆₋₂₀ 아틸이고,

[0022] n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 999의 정수이고,

[0023] s는 0 또는 1이다.

[0024] 폴리오르가노실록산은 실리콘(silicone)의 일종으로 유기기(organic groups)로 치환된 실록산 결합을 주축으로 하는 중합체를 의미하는데, 이러한 폴리오르가노실록산 중에서, 특히, 상기 일 구현예의 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산은 실리콘 모노머에 의한 우수한 연성과, 화학식 1의 A로 표시되는 플루오로카본류에 의한 우수한 내화학성, 난연성 효과를 모두 발현할 수 있다. 이에 따라, 상기 폴리오르가노실록산은 기존의 폴리카보네이트가 갖는 고유한 특성인 내충격성, 투명성 등이 우수하면서도, 연성, 난연성, 내화학성 향상 효과를 추가로 나타낼 수 있다.



[0025] 바람직하게는, A는 또는 이다.

[0026] 또한 바람직하게는, R₁, 및 R₃ 내지 R₈은 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, R₁, 및 R₃ 내지 R₈은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0027] 또한 바람직하게는, R₂는 수소, 메틸, 또는 1개 내지 3개의 플루오로로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬이다. 또한 바람직하게는, R₂는 -(CH₂)_pCH_qF_r이고, 이 때, p는 1 내지 10의 정수이고, q 및 r은 0 내지 3의 정수이며, q+r은 3이고, 가장 바람직하게는 -(CH₂)₂CF₃ 이다.

[0028] 또한 바람직하게는, X는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌, 또는 -(OCO)-(C₂₋₁₀ 알킬렌)-이고, 보다 바람직하게는 C₂₋₈

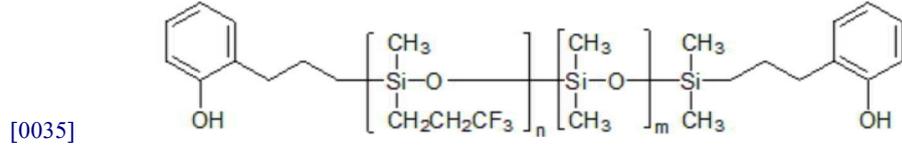
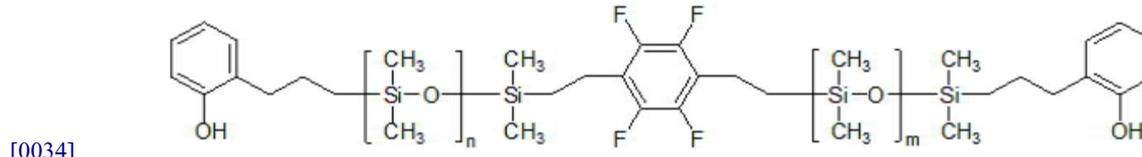
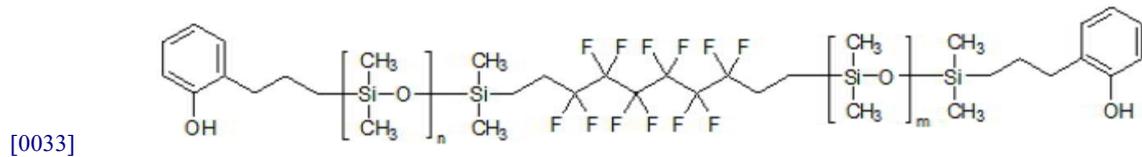
알킬렌, 또는 $-(OCO)-(C_{2-8}$ 알킬렌)-이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일, 또는 $-OCO-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 이다.

[0029] 또한 바람직하게는, Y는 각각 독립적으로 수소, 또는 메톡시이다.

[0030] 또한 바람직하게는, 상기 n 및 m은 각각 1 내지 200의 정수이다. 또한 바람직하게는 상기 n 및 m은 각각 10 이상, 15 이상, 20 이상, 23 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하, 또는 28 이하의 정수이다. 또한 바람직하게는, 상기 n 및 m은 서로 동일하다.

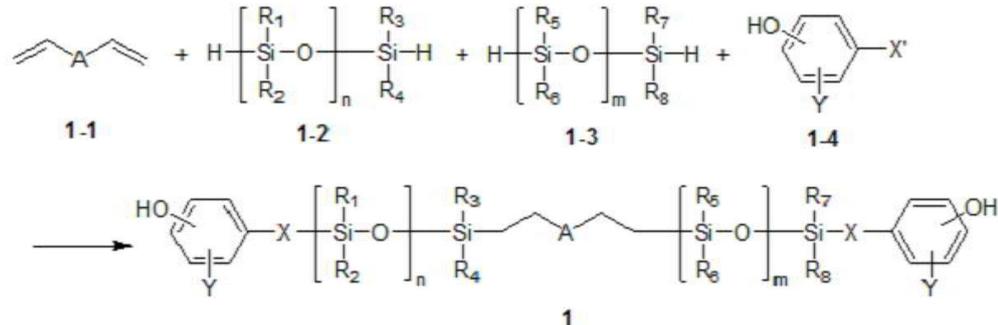
[0031] 또한 바람직하게는, s는 1이고, R₂는 C₁₋₂₀ 알킬이다. 또한 바람직하게는, s는 0이고, R₂는 C₁₋₂₀ 할로알킬(보다 바람직하게는, $-(CH_2)_pCH_2F_r$)이다.

[0032] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산의 구체적인 예로는 하기의 화합물을 들 수 있다:



[0037] 한편, 상기 일 구현예의 폴리오르가노실록산 중 s가 1인 경우, 하기 반응식 1과 같이 제조할 수 있다:

[0038] [반응식 1]



[0040] 상기 반응식 1에서, X'는 C₂₋₁₀ 알킬렌, 또는 $-(OCO)-(C_{2-10}$ 알킬렌)-이고, 나머지 정의는 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0041] 상기 반응에서, 화학식 1-1로 표시되는 디비닐플루오로하이드로카본, 화학식 1-2 및 1-3으로 표시되는 폴리오르가노실록산 및 화학식 1-4로 표시되는 알릴 방향족 알코올을 2:1:2의 몰비로 금속 촉매 하에서, 60 내지 100 °C 및 1 내지 2 bar 조건으로 10 내지 24 시간 동안 반응시켜 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1-1로 표시되는 디비닐플루오로하이드로카본과, 화학식 1-2 및 1-3으로 표시되는 폴리오르가노실록산을 먼저 반응시킨 후, 이어 화학식 1-4로 표시되는 알릴 방향족 알코올을 첨가하여 반응시킨다.

[0042] 그리고, 화학식 1-2 및 1-3으로 표시되는 폴리오르가노실록산은 폴리카보네이트 수지에 적용되는 폴리오르가노실록산인 경우 특별히 제한되지 않고, 일례로 폴리디메틸실록산일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 금속 촉매는 폴리오르가노실록산의 말단 변성 반응에 사용될 수 있는 금속 촉매인 경우 특별히 제한

되지 않으며, 일례로 Pt 촉매일 수 있다. 상기 Pt 촉매는 일례로 애쉬바이(Ashby) 촉매, 칼스테드(Karstedt) 촉매, 라모레오(Lamoreaux) 촉매, 스피어(Speier) 촉매, PtCl₂(1,5-cyclooctadiene), PtCl₂(벤조니트릴)₂, 및 H₂PtBr₆으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

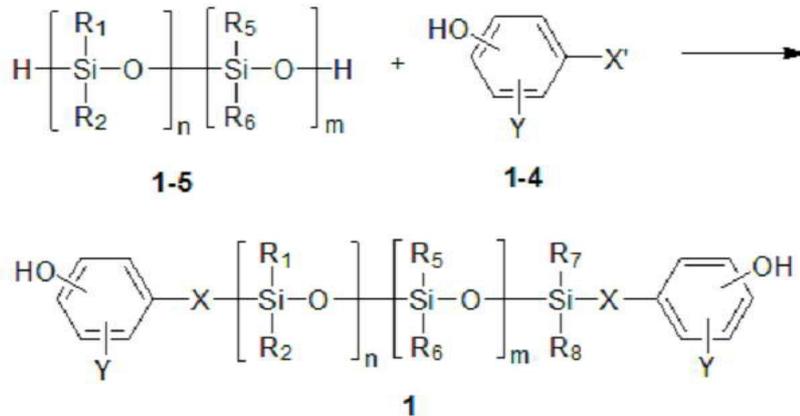
[0044] 상기 금속 촉매는 일례로 화학식 1-2 및 1-3으로 표시되는 폴리오르가노실록산 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 1 중량부, 0.005 내지 0.1 중량부, 혹은 0.01 내지 0.05 중량부로 사용할 수 있다.

[0045] 상기 반응은 일례로 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 펜탄, n-헥산, hexane isomer mixtures, 헵탄, 옥탄, 솔벤트 나프타(solvent naphtha), 석유 에테르(petroleum ether), 벤젠, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매를 사용할 수 있다.

[0046] 그리고, 상기 용매는 일례로 화학식 1-2 및 1-3으로 표시되는 폴리오르가노실록산 100 중량부를 기준으로 100 내지 1000 중량부로 사용할 수 있다.

[0048] 한편, 상기 일 구현예의 폴리오르가노실록산 중 s가 0인 경우, 하기 반응식 2과 같이 제조할 수 있다:

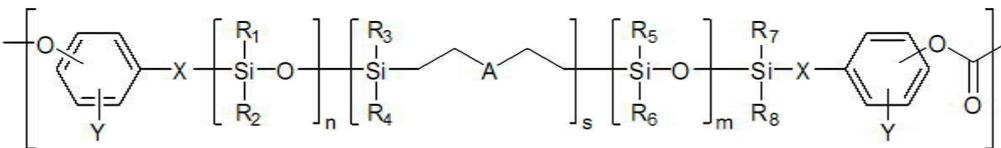
[0049] [반응식 2]



[0050] 상기 반응식 2에서, 화학식 1-4로 표시되는 화합물은 앞서 반응식 1에서 설명한 바와 동일하고, 나머지 정의는 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 또한, 상기 반응은 앞서 반응식 1에서 화학식 1-1로 표시되는 디비닐플루오로하이드로카본을 사용하지 않는다는 점을 제외하고는 동일하다.

[0053] 또한, 발명의 또 다른 구현예에 따르면 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위를 포함하고, 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 g/mol인 코폴리카보네이트가 제공될 수 있다:

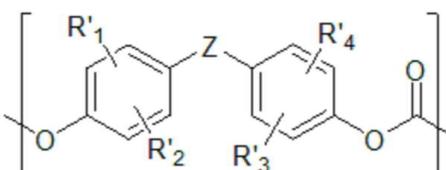
[0054] [화학식 2]



[0055] 상기 화학식 2에서,

[0057] A, R₁ 내지 R₈, X, Y, n, m 및 s는 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

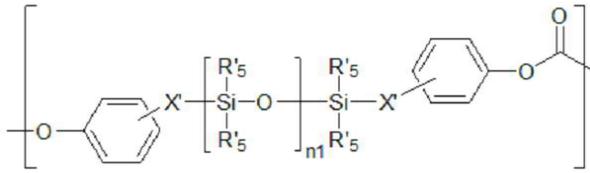
[0058] [화학식 3]



[0059]

- [0060] 상기 화학식 3에서,
- [0061] R'₁ 내지 R'₄는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 할로젠이고,
- [0062] Z는 비치환되거나 또는 페닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 비치환되거나 또는 C₁₋₁₀ 알킬로 치환된 C₃₋₁₅ 사이클로알킬렌, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.
- [0063] 상기 화학식 3에서, R'₁ 내지 R'₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 클로로, 또는 브로모이다. 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 사이클로헥산-1,1-디일, O, S, SO, SO₂, 또는 CO이다.
- [0065] 상기 일 구현예의 코폴리카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 중합하여 제조되는 것으로, 앞서 설명한 바와 같이 기존의 폴리카보네이트가 갖는 고유한 특성인 우수한 내충격성, 투명성 등을 유지하면서도, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산 내의 플루오로카본류에 의하여 난연성, 내화학적 향상 효과를 추가로 나타낼 수 있다.
- [0066] 바람직하게는, 상기 코폴리카보네이트의 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 이상이고, 37,000 이하, 35,000 이하, 또는 32,000 이하이다.
- [0067] 상기 방향족 디올 화합물은 하기 화학식 3-1로 표시되는 화합물로서, 상기 화학식 3에 대응된다.
- [0068] [화학식 3-1]
-
- [0069]
- [0070] 상기 화학식 3-1에서, Z 및 R'₁ 내지 R'₄는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.
- [0071] 상기 방향족 디올 화합물의 구체적인 예로, 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, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A), 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀 Z), 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 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄을 들 수 있다. 바람직하게는, 상기 방향족 디올 화합물은 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A)이다.
- [0072] 상기 카보네이트 전구체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 3-1로 표시되는 화합물을 연결하는 역할을 하는 것으로, 이의 구체적인 예로 포스젠, 트리포스젠, 디포스젠, 브로모포스젠, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디시클로헥실 카보네이트, 디페닐 카보네이트, 디토릴 카보네이트, 비스(클로로페닐) 카보네이트, m-크레실 카보네이트, 디나프틸카보네이트, 비스(디페닐) 카보네이트 또는 비스할로포르메이트를 들 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 일 구현예의 코폴리카보네이트는 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 이외에, 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 더 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 4]



[0075]

[0076] 상기 화학식 4에서,

[0077] X'은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이고,

[0078] R'₅는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 또는 옥시라닐로 치환된 C₁₋₁₀ 알콕시, 또는 C₆₋₂₀ 아틸로 치환된 C₁₋₁₅ 알킬; 할로젠; C₁₋₁₀ 알콕시; 알릴; C₁₋₁₀ 할로알킬; 또는 C₆₋₂₀ 아틸이고,

[0079] n₁은 10 내지 200의 정수이다.

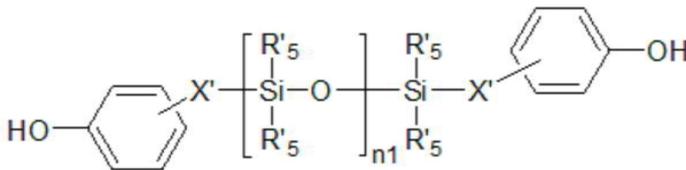
[0080] 상기 화학식 4에서, 바람직하게는, X'는 각각 독립적으로 C₂₋₁₀ 알킬렌이고, 보다 바람직하게는 C₂₋₄ 알킬렌이고, 가장 바람직하게는 프로판-1,3-디일이다.

[0081] 또한 바람직하게는, R'₅는 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'₅는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬이고, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬이고, 가장 바람직하게는 메틸이다.

[0082] 또한 바람직하게는, 상기 n₁은 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.

[0083] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위는 하기 화학식 4-1로 표시되는 실록산 화합물로부터 유래한다.

[0084] [화학식 4-1]



[0085]

[0086] 상기 화학식 4-1에서, X', R'₅ 및 n₁의 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[0087] 상기 '실록산 화합물로부터 유래한다'의 의미는, 상기 실록산 화합물의 하이드록시기와 카보네이트 전구체가 반응하여 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 형성하는 것을 의미한다. 또한, 상기 화학식 4의 형성에 사용할 수 있는 카보네이트 전구체는, 앞서 설명한 바와 같다.

[0088] 그리고, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위와 상기 화학식 4으로 표시되는 반복 단위의 함량을 조절하여, 코폴리카보네이트의 내화특성과 충격강도를 동시에 개선할 수 있다. 상기 반복단위 간의 중량비는 1:99 내지 99:1 가 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.

[0090] 또한, 상기 일 구현예의 코폴리카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체를 포함하는 조성물을 중합하는 단계를 포함하여 제조할 수 있다.

[0091] 상기 중합시, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산은, 상기 조성물 100 중량%에 대해 0.1 중량% 이상, 1 중량% 이상, 또는 3 중량% 이상이고, 20 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 7 중량% 이하를 사용할 수 있다.

[0092] 또한, 상기 방향족 디올 화합물은, 상기 조성물 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.

- [0093] 또한, 상기 카보네이트 전구체는, 상기 조성물 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.
- [0094] 또한, 상기 일 구현예의 코폴리카보네이트는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산, 방향족 디올 화합물 및 카보네이트 전구체 이외에, 상기 화학식 4-1로 표시되는 폴리오르가노실록산을 더 포함하는 조성물을 중합하여 제조할 수도 있다.
- [0095] 이 때, 상기 중합은 계면 중합으로 수행하는 것이 바람직하며, 계면 중합시 상압과 낮은 온도에서 중합 반응이 가능하며 분자량 조절이 용이하다. 또한, 상기 계면중합은 일례로 선중합(pre-polymerization) 후 커플링제를 투입한 다음, 다시 중합시키는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 고분자량의 코폴리카보네이트를 얻을 수 있다.
- [0096] 상기 중합 온도는 0℃ 내지 40℃, 반응 시간은 10분 내지 5시간이 바람직하다. 또한, 반응 중 pH는 9 이상 또는 11 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0097] 상기 중합에 사용할 수 있는 용매로는, 당업계에서 코폴리카보네이트의 중합에 사용되는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0098] 또한, 상기 중합은 산결합제의 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 상기 산결합제로 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속 수산화물 또는 피리딘 등의 아민 화합물을 사용할 수 있다.
- [0099] 또, 상기 중합시 코폴리카보네이트의 분자량 조절을 위하여, 분자량 조절제의 존재 하에 중합하는 것이 바람직하다. 상기 분자량 조절제로 C₁₋₂₀ 알킬페놀을 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로 p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, 데실페놀, 도데실페놀, 테트라데실페놀, 헥사데실페놀, 옥타데실페놀, 에이코실페놀, 도코실페놀 또는 트리아콘틸페놀을 들 수 있다. 상기 분자량 조절제는, 중합 개시 전, 중합 개시 중 또는 중합 개시 후에 투입될 수 있다. 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.
- [0100] 또한, 상기 중합 반응의 촉진을 위하여, 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.
- [0102] 또한, 본 발명은 상기 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품을 제공한다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리오르가노실록산 내 플루오로카본류 유래의 구조에 의하여 코폴리카보네이트가 갖는 고유한 특성은 유지하면서 동시에 내화학적, 난연성이 증가하여, 기존에 사용되던 코폴리카보네이트로 제조되는 성형품에 비하여 응용 분야가 넓다.
- [0103] 상기 성형품은 본 발명에 따른 코폴리카보네이트 외에, 필요에 따라 산화방지제, 가소제, 대전방지제, 핵제, 난연제, 활제, 충격보강제, 형광증백제, 자외선흡수제, 안료 및 염료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 성형품의 제조 방법의 일례로, 본 발명에 따른 코폴리카보네이트와 기타 첨가제를 믹서를 이용하여 잘 혼합한 후에, 압출기로 압출 성형하여 펠릿으로 제조하고, 상기 펠릿을 건조시킨 다음 사출 성형기로 사출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0105] 그리고, 상기 성형품은 일례로 내화학적 및 난연성이 요구되는 가전제품 하우징일 수 있고, 또 다른 예로 냉장고 하우징일 수 있다.

발명의 효과

- [0106] 본 발명에 따른 신규한 폴리오르가노실록산은 코폴리카보네이트의 단량체로 사용될 수 있으며, 연성과 같은 코폴리카보네이트의 고유의 물성은 유지하면서 동시에 내화학적과 난연성은 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0107] 도 1은 제조예 1에서 수득된 변성 폴리오르가노실록산의 ¹H NMR 스펙트럼이다.
- 도 2은 제조예 2에서 수득된 변성 폴리오르가노실록산의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

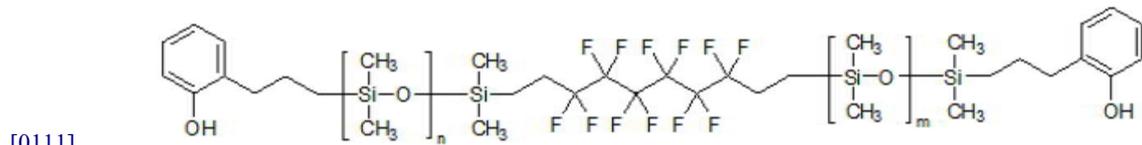
도 3은 제조예 3에서 수득된 변성 폴리오르가노실록산의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 3에서 제조된 코폴리카보네이트 수지의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0108] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

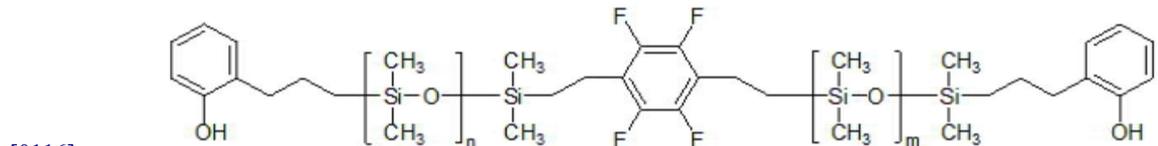
[0110] **제조예 1 - 변성 폴리오르가노실록산의 제조**



[0112] 옥타메틸실클로테트라실록산 35.70g(120mmol), 테트라메틸디실록산 2.40g(17.8mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을 옥타메틸실클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60℃로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위 n, m는 ¹H NMR로 확인한 결과 각각 25이었다.

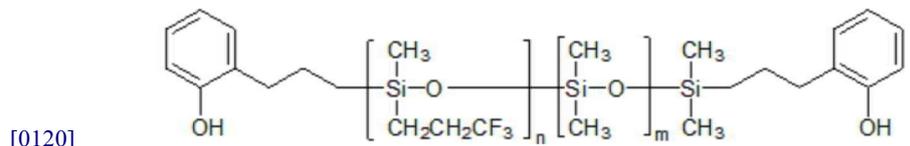
[0113] 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 1,6-디비닐퍼플루오로헥산 (1,6-DIVINYLPERFLUOROHEXANE) 5.59g(15.8mmol), 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01g(50ppm)을 투입하여 90℃에서 1시간 동안 반응시킨 후, 2-알릴페놀 4.81g(35.9mmol)을 추가로 투입하여 3시간 동안 더 반응시켰다. 반응종료 후 미반응 실록산은 120℃, 1torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 하여 액상의 연황색 투명한 성질의 변성 폴리오르가노실록산을 수득하였다. 여기에서 제조된 변성 폴리오르가노실록산의 구조는 ¹H NMR로 확인하였다(도 1 참조).

[0115] **제조예 2 - 변성 폴리오르가노실록산의 제조**



[0117] 상기 제조예 1에서 1,6-디비닐퍼플루오로헥산 대신에 1,4-디비닐퍼플루오로벤젠을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 변성 폴리오르가노실록산을 수득하였다. 여기에서 제조된 변성 폴리오르가노실록산의 구조는 ¹H NMR로 확인하였다(도 2 참조).

[0119] **제조예 3 - 변성 폴리오르가노실록산의 제조**



[0121] 상기 제조예 1에서 1,6-디비닐퍼플루오로헥산을 사용하지 않은 것과, 말단 미변성 폴리오르가노실록산과 함께 폴리(메틸-트리플루오로프로필) 디메틸 실록산을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 변성 폴리오르가노실록산을 수득하였다. 여기에서 제조된 변성 폴리오르가노실록산의 구조는 ¹H NMR로 확인하였으며, 반복단위 n, m은 각각 25이었다(도 3 참조).

[0123] **제조예 4 - 변성 폴리오르가노실록산의 제조**

[0124] 옥타메틸실클로테트라실록산 47.60g(160mmol), 테트라메틸디실록산 2.40g(17.8mmol)을 혼합한 후, 이 혼합물을

옥타메틸실클로테트라실록산 100 중량부 대비 산성백토(DC-A3) 1 중량부와 함께 3L 플라스크(flask)에 넣고 60 °C로 4시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 이를 에틸아세테이트로 희석하고 셀라이트(celite)를 사용하여 빠르게 필터링하였다. 이렇게 수득된 미변성 폴리오르가노실록산의 반복단위(n1)는 ¹H NMR로 확인한 결과 35이었다.

[0125] 수득된 말단 미변성 폴리오르가노실록산에 2-알릴페놀 4.81g(35.9mmol)과 칼스테드 백금 촉매(Karstedt's platinum catalyst) 0.01g(50ppm)을 투입하여 90°C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후 미반응 실록산은 120°C, 1torr의 조건으로 이베이퍼레이션하여 제거하였다. 이렇게 수득한 변성 폴리오르가노실록산은 연황색을 띄며, 반복단위(n1)는 35이었고, 더 이상의 정제는 필요하지 않았다.

[0127] **실시예 1**

[0128] <코폴리카보네이트 수지의 제조>

[0129] 중합 반응기에 물 1784g, NaOH 385g, BPA(bisphenol A) 232g을 넣고, N₂ 분위기 하에 혼합하여 녹였다. 여기에 PTBP(para-tert butylphenol) 4.3g과 상기 제조예 1에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산 13.4g을 MC(methylene chloride)로 용해하여 넣어주었다. 그 다음 TPG(triphosgene) 128g을 MC에 녹여 20% NaOH 수용액으로 pH를 11 이상으로 유지시켜 주면서 1 시간 동안 투입하여 반응시킨 다음 10 분 뒤에 TEA(triethylamine) 46g을 넣어 커플링(coupling) 반응을 시켰다. 총 반응시간 1시간 20분이 지난 다음 35% HCl 용액으로 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 °C에서 건조하여 최종 코폴리카보네이트 수지를 얻었다.

[0130] 수득한 코폴리카보네이트 수지는 PC 스탠다드(Standard)를 이용한 GPC로 분자량을 측정하여 중량평균분자량이 31,000g/mol인 것을 확인하였다.

[0132] <사출시편의 제조>

[0133] 제조된 코폴리카보네이트 수지에 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 HAAKE Mini CTW를 사용하여 펠릿화한 후, HAAKE Minijet 사출성형기를 사용하여 실린더 온도 300 °C, 금형온도 120 °C로 사출성형하여 Izod 시편과, Disk(1.5 mm height, 40 mm diameter)를 사용하여 Haze 시편을 제조하였다.

[0135] **실시예 2**

[0136] <코폴리카보네이트 수지 및 사출시편의 제조>

[0137] 상기 제조예 2에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 제조된 코폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은 30,800 g/mol인 것을 확인하였다.

[0139] **실시예 3**

[0140] <코폴리카보네이트 수지 및 사출시편의 제조>

[0141] 상기 제조예 3에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 여기에서 제조된 코폴리카보네이트 수지의 구조는 ¹H NMR로 확인하였고(도 4 참조), 제조된 코폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은 32,300 g/mol인 것을 확인하였다.

[0143] **실시예 4**

[0144] <코폴리카보네이트 수지 및 사출시편의 제조>

[0145] 상기 제조예 1에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산과 상기 제조예 4에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산 2종을 20:80으로 혼합하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코폴리카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 여기서 제조된 코폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 31,300 g/mol인 것을 확인하였다.

[0147] **실시예 5**

[0148] 상기 제조예 2에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산과 제조예 4에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산 2종을

20:80으로 혼합하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코폴리카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 여기서 제조된 코폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 30,800 g/mol인 것을 확인하였다.

[0150] 실시예 6

상기 제조예 3에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산과 제조예 4에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산 2종을 20:80으로 혼합하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코폴리카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 여기서 제조된 코폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 29,800 g/mol인 것을 확인하였다.

[0153] 비교예 1

제조예 1에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산을 사용하지 않고, 제조예 4에서 수득한 변성 폴리오르가노실록산 만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 이 때의 코폴리카보네이트 수지의 중량평균분자량은 33,000g/mol인 것을 확인하였다.

[0156] 비교예 2

상기 실시예 1에서 변성 폴리오르가노실록산을 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법을 사용하여 폴리카보네이트 수지 및 이의 사출시편을 제조하였다. 수득한 폴리카보네이트 수지는 중량평균분자량이 29,500 g/mol인 것을 확인하였다.

[0159] [시험예]

상기 실시예 1~5, 비교예 1~2에서 제조된 코폴리카보네이트 수지의 사출시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

- [0161] * 중량평균분자량(g/mol): Agilent 1200 series를 이용, PC standard로 검량하여 측정하였다.
- [0162] * 반복단위: Varian 500MHz을 이용하여 ¹H-NMR로 측정하였다.
- [0163] * 내화학성: ASTM D543 방법에 의거하여 168시간 용매를 접촉하여 무게 감소량을 측정하였다(평가 기준: ◎ - Excellent(1~3wt% 감소), ○ - Good(3~10%), △ - Poor(10wt% 이상).
- [0164] * 상온 및 저온 충격강도: ASTM D256(1/8inch, Notched Izod)에 의거하여 23℃, -30℃에서 측정하였다.
- [0165] * 흐름성(MI): ASTM D1238(300℃, 1.2kg 조건)에 의거하여 측정하였다.
- [0166] * 난연성: UL94 방법에 의거하여 측정하였다.

표 1

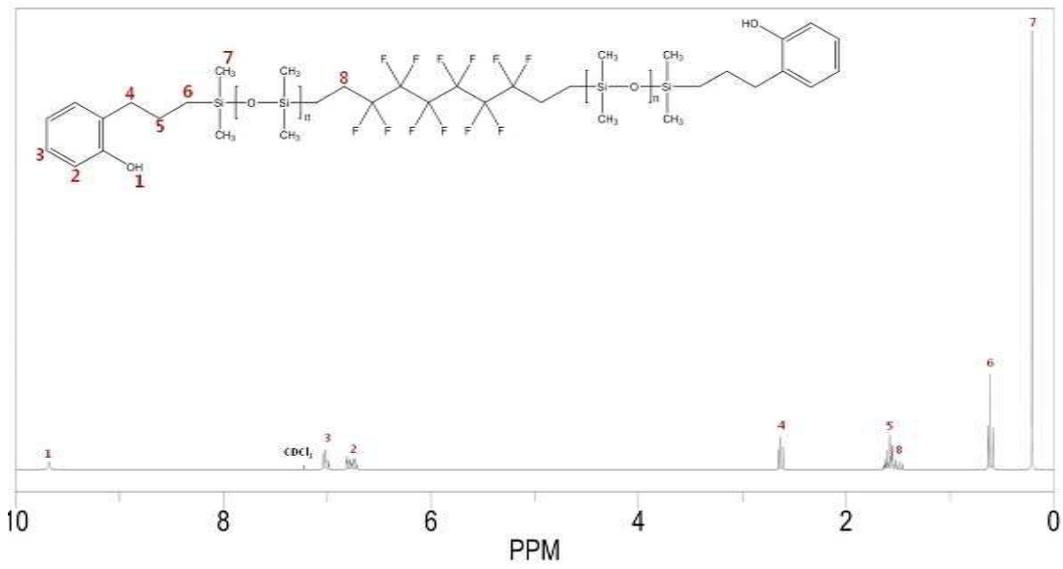
		실시예						비교예	
		1	2	3	4	5	6	1	2
내화학성 (용매)	HCl	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
	NaOH	○	○	○	△	△	△	△	△
	MeOH	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
	Toluene	○	○	△	△	△	△	△	△
충격강도	23℃	68	68	72	65	65	72	65	78
	-30℃	62	62	68	56	56	58	48	11
유동성(흐름성)		9	9	13	10	10	16	11	8
난연성		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2

[0170] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 일 구현예의 변성 폴리오르가노실록산을 단독으로 포함하는 코폴리카보네이트 수지(실시예 1 내지 3)는 알릴페놀 변성 폴리실록산을 코모노머로 함유하는 코폴리카보네이트 수지(비교예 1)나 종래의 코폴리카보네이트 수지(비교예 2)와 비교하여 내화학성, 저온 충격강도 및 난연성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

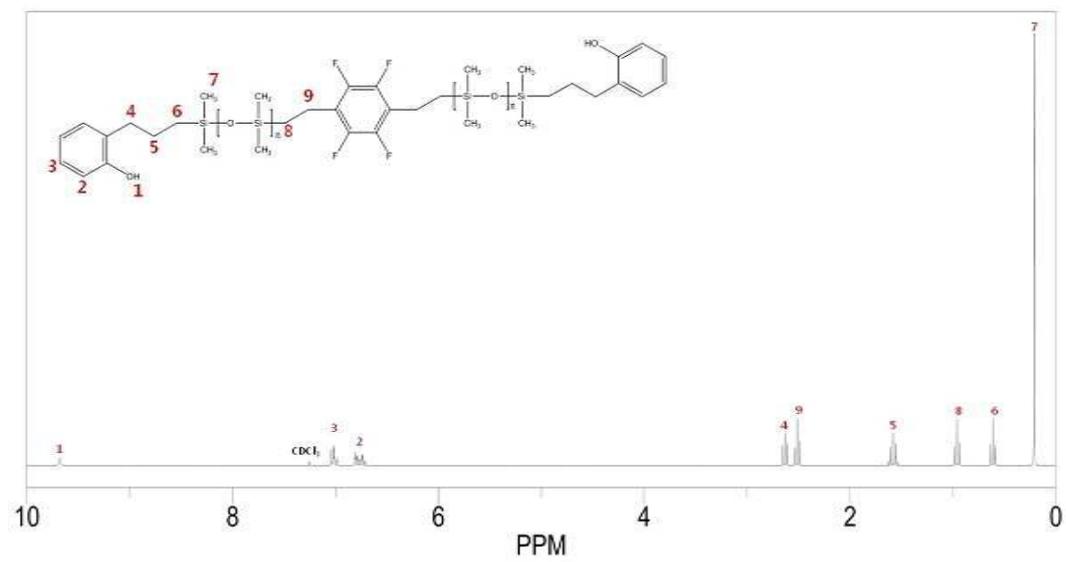
[0171] 또한, 실시예 4 내지 6에서와 같이 상기 일 구현예의 변성 폴리오르가노실록산과 비교예 1의 알릴페놀 변성 폴리실록산을 함께 코모노머로 사용한 코폴리카보네이트 수지의 경우에도 비교예 1, 2 대비 내화학성 및 난연성은 동등 이상이고, 저온 충격강도는 크게 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

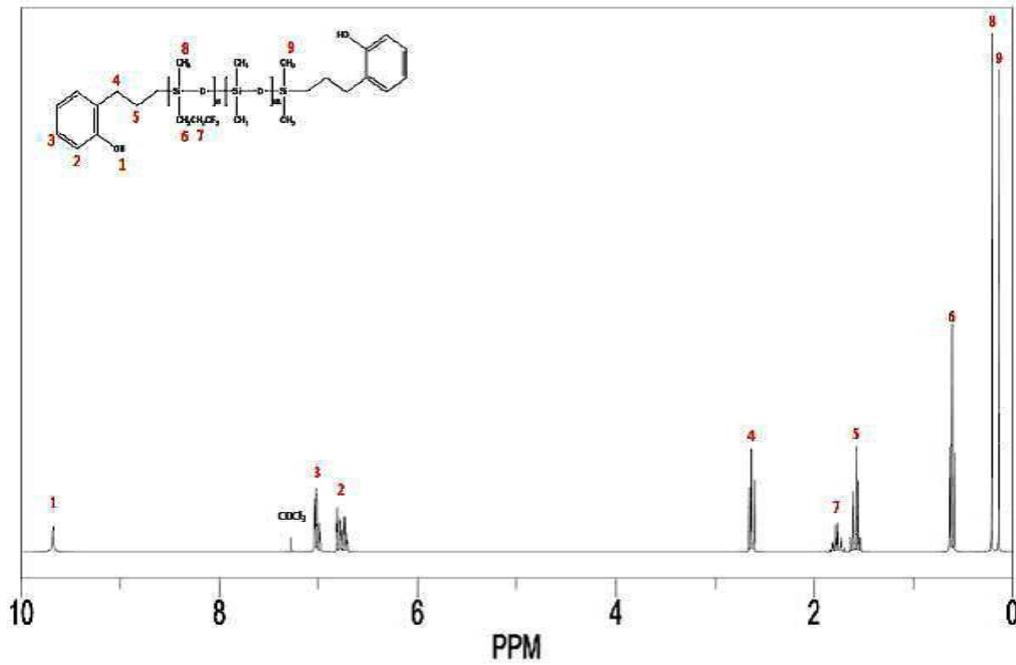
도면1



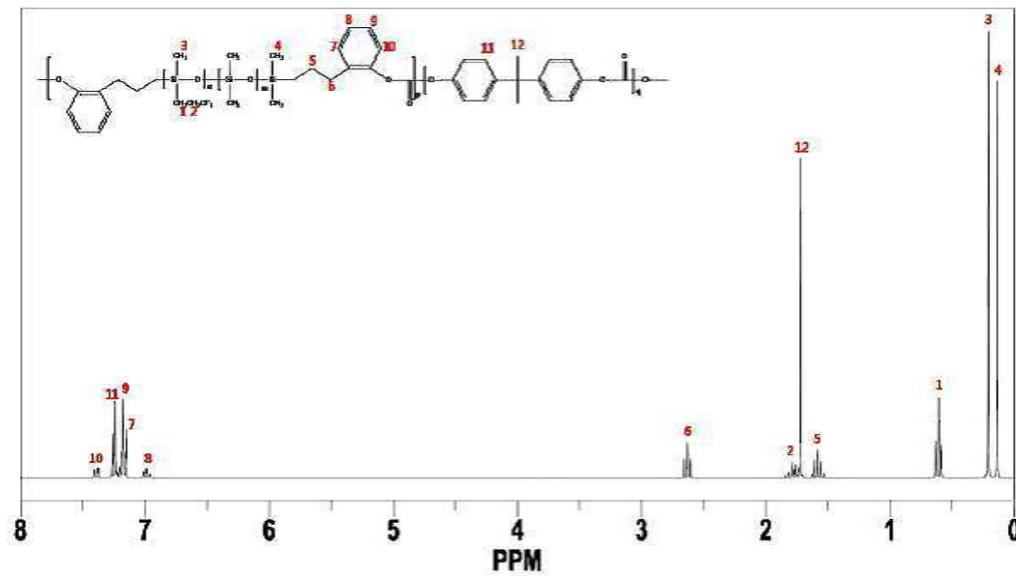
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 [0018] 및 [0078]

【변경전】

옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C1-10 알콕시

【변경후】

옥시라닐로 치환된 C1-10 알콕시

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1, 7, 9

【변경전】

옥시라닐, 옥시라닐로 치환된 C1-10 알콕시

【변경후】

옥시라닐로 치환된 C1-10 알콕시