

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104856 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 77/00 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01) C08K 5/13 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012390
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 30일 (30.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0157459 2012년 12월 28일 (28.12.2012) KR
10-2013-0166592 2013년 12월 30일 (30.12.2013) KR
- (71) 출원인: **코오롱플라스틱 주식회사 (KOLON PLASTICS, INC.)** [KR/KR]; 740-180 경상북도 김천시 공단 3길 64 (웅명동), Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **정현규 (JEONG, Heon Kyu)**; 740-150 경상북도 김천시 신음동 우방 1 차아파트 102동 906호, Gyeongsangbuk-do (KR). **김창규 (KIM, Chang Gyu)**; 730-180 경상북도 구미시 구평동 부영아파트 706동 1701호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: **공민호 (KONG, Min Ho)** 등; 135-080 서울시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 1004호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

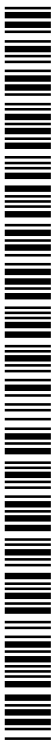
- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 폴리아미드 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a polyamide resin composition, and more particularly, to a polyamide resin composition comprising: a polyamide resin; and 5 to 100 parts by weight of a polypropylene resin, 10 to 135 parts by weight of glass fiber, and 0.1 to 8 parts by weight of a phenol-based heat resistant agent, with respect to 100 parts by weight of the polyamide resin. Thus, the polyamide resin composition of the present invention may have low ion elution, may have less variations in the physical properties of said composition even when same is exposed to a low temperature or high temperature external environment, and may exhibit superior productivity. Accordingly, the polyamide resin composition of the present invention can be easily applied to a material for a membrane humidifier of a fuel cell vehicle.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폴리아미드 수지; 상기 폴리아미드 수지 100 중량부에 대하여, 폴리프로필렌 수지 5 내지 100 중량부, 유리섬유(GLASS FIBER) 10 내지 135 중량부 및 페놀계 내열제 0.1 내지 8 중량부를 포함하여, 이온용출도가 낮으며, 고온 또는 저온의 외부환경에 노출되어도 물성변화가 작고, 우수한 생산성을 나타내어 연료전지 자동차 막가습기 소재용으로 용이하게 적용될 수 있는 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2014/104856 A1

명세서

발명의 명칭: 폴리아미드 수지 조성물

기술분야

- [0001] 본 발명은 자동차의 연료전지 장치의 성능 유지 및 향상시키는 역할을 하는 가습기 소재에 사용되는 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 연료전지란 수소와 산소가 가지고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 직접 전기에너지로 변화시키는 고효율의 무공해 발전 장치로, cathode에는 산소가, anode에는 수소가 공급되어 물의 전기분해 역반응으로 전기화학반응이 진행되어 물, 열과 함께 전기가 발생하는 원리를 갖는다. 연료전지는 건전지나 축전지 등 일반 화학전지와 달리 수소와 산소가 공급되는 한 계속 전기를 생산할 수 있고, 열손실이 없어 내연기관보다 2배 정도 효율이 높다. 따라서, 연료전지는 환경친화적일 뿐만 아니라 화석 연료 고갈에 대한 걱정을 줄일 수 있는 이점이 있다.
- [0003] 이러한 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 크게 고분자 전해질형 연료전지, 인산형 연료전지, 용융 탄산염형 연료전지, 고체 산화물형 연료전지, 및 알칼리형 연료전지 등으로 분류할 수 있다.
- [0004] 고분자 전해질형 연료전지의 성능을 향상시키는데 있어서 가장 주요한 요인 중 하나는, 막-전극 접합체의 고분자 전해질막에 적절한 온도 및 소정의 수분을 공급함으로써 함수율을 유지하도록 하는 것이다. 이는, 고분자 전해질 막이 건조되면 발전 효율이 급격히 저하되기 때문이다.
- [0005] 이렇게 막-전극 접합체의 고분자 전해질막에 적절한 온도 및 습도의 환경을 유지시키기 위해서는 가습장치가 필수이다.
- [0006] 가습기는 고분자 전해질 막에 미반응 가스 중에 포함된 수증기만을 선택적으로 투과시키는 막을 이용하여 미반응 가스 중의 수증기를 고분자 전해질 막에 제공하는 방식으로, 가습기를 경량화 및 소형화할 수 있다는 이점이 있다. 이러한 선택적 투과막에는 단위 체적당 투과 면적이 큰 중공사막이 바람직하다.
- [0007] 가습 막 방식에 사용되는 소재는 중공사 막의 성능에 악영향을 주어서는 안된다. 이온은 시간이 지남에 따라 막의 성능을 저하시킨다. 따라서, 가습기 소재에서 이온이 용출되면 안되고 용출되더라도 그 정도가 낮아야 한다. 또한 자동차에 적용될 시 자동차 내진동, 내열, 내한 등의 특성이 좋아야 하며, 건물용으로 적용될 시 내충격특성 또한 우수해야 한다.
- [0008] 이러한 특성을 만족하기 위하여 다양한 고분자 소재가 제안되어 왔다. 특히 고내열 폴리아미드 수지는 기계적 물성뿐만 아니라 내열 또는 내한 성질도 우수하기 때문에 최근 가습기 재료로서 사용이 제안되었다.
- [0009] 다만, 고내열폴리아미드 수지는 제품 성형 시 용융온도가 높기에 cycle time이

상당히 길어 생산성이 좋지 않다.

- [0010] 따라서, 최근에는 고내열 폴리아미드 수지의 장점인 낮은 이온용출도, 기계적 물성, 내열, 내한 특성을 모두 만족하면서 단점인 성형 cycle time도 단축시킬 수 있는 가습기용 재료에 대한 개발이 요구되고 있다.

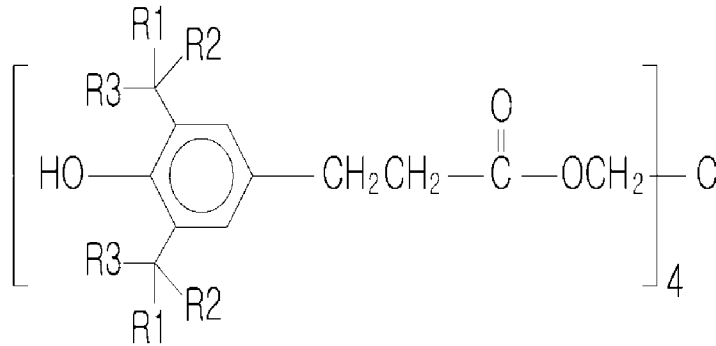
발명의 요약

기술적 과제

- [0011] 본 발명은 자동차의 내부 환경인 장시간 고온 다습 환경에 노출되어도 이온용출도가 매우 작을 뿐만 아니라 우수한 기계적 특성과 내열성, 내한성, 높은 생산성을 가져 자동차 연료전지용 가습장치 소재로 적용할 수 있는 폴리아미드 수지 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [0012] 이에 본 발명은 바람직한 제1 구현예로서, 폴리아미드 수지; 상기 폴리아미드 수지 100중량부에 대하여, 폴리프로필렌 수지 5 내지 100중량부, 유리섬유(GLASS FIBER) 5 내지 135중량부 및 페놀계 내열제 0.01 내지 8 중량부를 포함하며, 표면적이 80cm² 인 시편을 제작하여, 상기 시편을 DEIONIZED WATER 200ML에 침적시킨 후 80°C 에서 1500시간 동안 가열한 후 전기전도도가 80마이크로 지멘스 이하, 표면적이 270cm² 인 시편을 제작하여, 상기 시편을 DEIONIZED WATER 200M에 침적시킨 후 80°C 에서 168시간 동안 가열한 후, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 구리, 요오드, 인, 리튬, 알루미늄, 망간, 철 및 니켈을 포함하는 양이온 농도의 총 합이 8ppm 이하인 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다.
- [0013] 상기 구현예에 의한 폴리아미드 수지는 상대점도 2.0 내지 3.5이고, 폴리아미드6, 폴리아미드12, 폴리아미드66, 폴리아미드 6/66, 폴리아미드 6/12, 폴리아미드 6/6T, 폴리아미드6/6I 및 이들의 공중합체 중에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 구현예에 의한 폴리프로필렌 수지는 무수말레익산이 0.4 내지 2중량% 그래프팅되어 있는 호모폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체 및 에틸렌옥텐 공중합체 중 선택된 적어도 1종의 상용화제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 구현예에 의한 폴리프로필렌수지는 ASTM D1238에 의거하여 측정한 용융지수(MI, MELT INDEX)가 3내지 50 g/10min 인 것일 수 있다.상기 구현예에 의한 페놀계 내열제는 하기 구조식(I)로 표시되는 것일 수 있다.
- [0016] 구조식(I)
- [0017]



[0018] 여기서, R1은 메틸기이고, R2 및 R3는 탄소수 1~5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 같거나 서로 다른 치환기이다.

[0019] 상기 구현예에 의한 폴리아미드 수지 조성물은 산화방지제, 난연제, 형광증백제, 가소제, 증점제, 대전방지제, 이형제, 안료 및 핵제로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 구현예에 의한 폴리아미드 수지 조성물은 ASTM D638에 의거한 인장강도가 1,100kg/cm² 이상, ASTM D790에 의거한 굴곡강도가 1,700 kg/cm² 이상, ASTM D64에 의거한 열변형 온도는 4.6kg/cm² 하중에서 150 °C 이상인 것일 수 있다.

[0021] 상기 구현예에 의한 폴리아미드 수지 조성물은 자동차 내장품인 연료전지막 가습기용으로 사용되는 것일 수 있다.

[0022]

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 폴리아미드 수지 조성물은 장시간 진동환경, 고온, 저온 환경에 방치하여도 기계적 물성이 크게 변화하지 않으며 우수한 물리적 특성 및 내열적 특성을 갖으며, 장시간 물속에 침적되어도 이온 용출이 크게 이루어지지 않기에 연료전지 장치의 성능 유지 및 향상 역할을 하는 가습기용으로 적용하기에 적합하다.

[0024]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0025] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 폴리아미드 수지; 상기 폴리아미드 수지 100중량부에 대하여, 폴리프로필렌 수지 5내지 100중량부, 유리섬유 10 내지 135 중량부 및 페놀계 내열제 0.1 내지 8중량부를 포함하는 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것이다.

[0027]

[0028] 일반적으로, 폴리아미드 수지는 아미드(amide) 그룹(-CONH-)을 포함하는 열가소성 수지를 의미하는데, 폴리아미드 수지 중 폴리아미드6와 폴리아미드66의 구조식은 각각 하기 구조식 (II) 및 (III)과 같다.

[0029] 구조식 (II)

- [0030] $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO})_n$
- [0031] 구조식(III)
- [0032] $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{HN}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO})_n$
- [0033] 상기 구조식 (II) 및 (III)에서, n 은 200 내지 15,000까지의 정수이다.
- [0034]
- [0035] 본 발명에 있어서, 폴리아미드 수지는 폴리아미드6, 폴리아미드12, 폴리아미드66, 폴리아미드 6/66, 폴리아미드 6/12, 폴리아미드 6/6T, 폴리아미드6/6I 및 이들의 공중합체 중에서 선택된 1 종 이상이며, 바람직하게는 폴리아미드6, 폴리아미드66 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0036] 상기 폴리아미드 수지는 상대점도 2.0 내지 3.5로서, 상대점도는 20°C에서, 96% 황산 100ml 중에 폴리아미드 수지 1g을 첨가하여 측정한 값이다.
- [0037] 상기 상대점도가 2.0 미만이면 강성 및 내열성이 저하될 수 있으며, 3.5를 초과하면 고속 생산시 내에서의 스크류와 수지간의 과도한 마찰열이 발생하고 수지가 분해되거나 성형을 위해 고압의 압력이 필요하게 되어 성형기와 금형에 무리를 발생시켜 사출성형이 어려워질 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌 수지는 폴리아미드와 상용성이 좋지 않기에 두 수지의 상용성을 최대화하기 위해 상용화제가 포함될 수 있다.
- [0039] 상용성을 확보하지 못할 경우 폴리아미드와 폴리프로필렌 수지간의 상분리가 되어 폴리프로필렌수지 대비 이온용출성이 높은 폴리아미드 수지에 의해 양이온농도 및 전기전도도가 상승하게 된다.
- [0040] 상기 상용화제는 무수말레익산이 0.4 내지 2 중량% 그래프팅된 호모 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체 및 에틸렌옥텐 공중합체 중 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이때, 무수말레익산이 그래프팅된 함량인 0.4 내지 2중량%는 무수말레익산이 그래프팅된 호모폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체 또는 에틸렌옥텐 공중합체 각각의 전체를 기준으로 한 함량이며, 무수말레익산의 그래프팅된 함량이 0.4중량% 미만이면 결합력이 부족하여 상용화제로서의 역할을 못하게 되며 내충격성 향상 효과가 미미하고, 2중량% 초과이면 초과되는 함량이 미반응물로 존재하여 물과 접촉 시 변색이 되는 문제가 있으며, 제품의 표면에 가스자국이 생기는 문제가 있다.
- [0041] 또한, 상기 폴리프로필렌 수지는 용융지수(MELT INDEX, MI)가 3 내지 50g/10min인 폴리프로필렌에 상용화제로서 무수말레익산이 0.4 내지 2중량% 그래프팅된 호모폴리프로필렌 또는 에틸렌프로필렌 공중합체 또는 에틸렌옥텐 공중합체를 1 ~ 35중량% 포함할 수 있다. 용융지수는 ASTM D1238을 따라 230°C에서 2160g의 weight로 orifice를 통해 내려온 무게로 계산을 한다.
- [0042] 이때, 폴리프로필렌수지에 대해, 상기 무수말레익산이 0.4 내지 2중량% 그래프팅된 호모폴리프로필렌 또는 에틸렌프로필렌 공중합체 또는 에틸렌옥텐 공중합체를 하나 이상 포함하는 상용화제의 함량이 1중량% 미만이면 폴리프로필렌수지와 폴리아미드 수지와의 상용성이 좋지 않아 내충격성 향상

효과가 미미하고, 35 중량% 초과이면 초과 함량대비 물성 향상 효과가 미미하여 경제적인 면에서 문제가 있다.

[0043] 또한, 용융지수가 3g/10min 미만이거나, 50g/10min 초과이면 압출기 내에서 폴리아미드 수지와 혼련 시 상분리가 되는 문제점이 있다.

[0044]

[0045] 이와 같은 폴리프로필렌 수지의 함량은 전체 폴리아미드 수지 조성물 100 중량부에 대하여 5 ~ 100 중량부일 수 있으며, 폴리프로필렌의 함량이 5 중량부 미만이면 충격성이 저하될 수 있고, 100 중량부를 초과하면 내열성이 부족하여 후변형이 발생할 수 있으므로 상기의 범위가 바람직하다. 그러나, 요구되는 물성에 따라 함량 조율이 가능하다.

[0046]

[0047] 또한, 발명의 일 구현예에서는, 폴리아미드 수지 조성물의 강성을 향상시키기 위해 유리섬유를 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 유리섬유는 통상적으로 사용되는 유리섬유로서, Chop 형태의 유리섬유에서 단순히 길이만 3내지 6mm인 것으로, 주성분은 $\text{CaO} \bullet \text{SiO}_2 \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ 이고 CaO가 10 내지 20 중량부, SiO_2 가 50 내지 70중량부, Al_2O_3 가 2내지 15중량부로 구성된 것이다. 바람직하게는 최종 조성물과의 계면접착력을 위해 유리섬유 표면에 실란(Silane)으로 커플링(Coupling) 처리된 것이며, 유리섬유의 직경은 10 내지 $13\mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물에 사용한 유리섬유는 KCC사의 상품명 "CS-311"을 사용했으며, 그 첨가량은 상기 폴리아미드 수지 100 중량부에 대하여 10 내지 135중량부이다. 만일, 10중량부 미만으로 첨가할 경우에는 인장강도와 굴곡강도가 떨어지며 135중량부 초과이면 성형상의 표면 불량 또는 전기전도도가 증가할 수 있다.

[0048] 유리섬유는 주성분이 Ca, Si, Al 등의 양이온으로 구성되어 있기에 양이온농도 및 전기전도도를 높게 하는 가장 큰 요인이다. 따라서, 가수분해로 인한 양이온 용출을 억제하기 위해서는 본 발명에서 사용된 유리섬유처럼 실란으로 표면처리 된것이 효과적이며, 폴리아미드수지, 폴리프로필렌수지와와의 접착력을 향상시켜 유리섬유가 물로 노출되는 것을 방지하는 것이 양이온 용출을 억제하는데 가장 효과적이다.

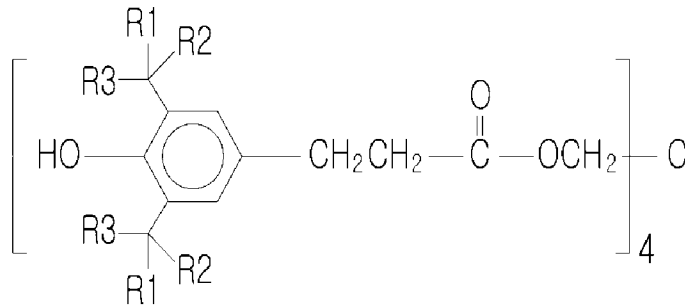
[0049] 또한, 발명의 일 구현예에서는, 폴리아미드 수지 조성물의 내열성을 향상시키기 위해 페놀계 내열제를 포함할 수 있으며, 상기 페놀계 내열제는 하기 구조식(I)로 표시되는 것일 수 있다. 상기 폴리아미드 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 8중량부로 포함할 수 있다. 상기 폴리아미드 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만으로 포함되면 내열성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없고, 8중량부를 초과하여 포함되어도 내열성 향상 효과가 미미하여 경제성 면에서 의미가 없다.

[0050] 페놀계 내열제는 폴리머의 분해를 낮추는 역할을 한다. 이는 폴리머의 분해를 억제해 폴리머로부터 나오는 이온에 의한 전기전도도 상승을 억제시킬 수 있다.

[0051]

[0052] 구조식(I)

[0053]



[0054] 여기서, R1은 메틸기이고, R2 및 R3는 각각 탄소수 1~5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 같거나 서로 다른 치환기이다.

[0055]

[0056] 후술하는 실험예에 나타난 바와 같이, ASTM D638에 의거하여 인장강도가 1,100kg/cm² 이상, ASTM D790에 의거하여 굴곡강도가 1,700 kg/cm² 이상, ASTM D648에 의거하여 열변형 온도는 4.6kg/cm² 하중에서 150 °C 이상의 폴리아미드 수지 조성물을 제공하며, 후술하는 방법에 의해 전기전도도가 80마이크로 지멘스 이하인 폴리아미드 수지 조성물을 제공한다. 상기 폴리아미드 수지 조성물의 전기전도도 값이 80 마이크로 지멘스 이상이면 멤브레인의 전체 술포산 그룹의 5% 이상 오염이 되어 WATER FLUX의 변화를 가져오게 되어 멤브레인의 열화로 인한 수명 저하의 가장 큰 원인이 된다.

[0057] 상기의 전기전도도는 표면적이 80cm²인 시편을 사출 제작하여 시편의 어느 한 부분도 수면 위로 나오지 않게 DEIONIZED WATER 200ML가 담긴 정질 유리병에 침적시켜 밀봉한 뒤 OVEN으로 80°C에서 1500시간 동안 가열한 후 OVEN에서 꺼내어 상온 상태가 될 때까지 방치한 후 전기전도도를 통해 측정한다. DEIONIZED WATER는 용해되어 있는 이온을 모두 제거한 물을 말하는데, 보통 이온교환수지가 사용되며, 공업용수·음료수 등으로 이용된다. 또한 지멘스란 이온의 농도 즉 전기전도도의 단위로써 1을 전기 저항의 단위인 옴으로 나누어서 표현한다. 상기의 전기전도도는 METTLER TOLEDO사의 SEVEN COMPACT 제품에 InLab 741 센서를 사용하여 측정하였다.

[0058] 상술한 폴리아미드 수지 조성물은 장시간 진동환경, 고온, 저온 환경에 방치하여도 기계적 물성이 크게 변화하지 않으며 우수한 물리적 특성 및 내열적 특성을 갖기 때문에, 가습기에 용이하게 적용될 수 있다.

[0059] 상술한 폴리아미드 수지 조성물은 폴리아미드 수지, 폴리프로필렌 수지, 페놀계 내열제 및 GLASS FIBER를 240°C 내지 270°C에서 용융 혼련하여 제조될 수 있다.

[0060] 상기 용융 혼련의 온도가 240°C 미만인 경우 폴리아미드 수지의 녹는점과 거의 유사해져 용융 혼련이 충분히 일어날 수 없고, 270°C 초과인 경우에는 첨가제

또는 폴리아미드 수지가 열분해 되거나 휘발될 수 있기에 품질의 저하를 야기할 수 있다.

[0061] 상기 폴리아미드 수지 조성물을 제조에는, 통상적으로 사용될 수 있는 용융 혼련 방법 및 기기가 사용될 수 있는데, 이러한 용융 혼련에 사용되는 기기의 구체적인 예로 1축 또는 2축 스크류 압출기가 있으며, 이러한 압출기는 원료의 균일한 혼련을 위하여 2 이상의 투입구를 구비할 수 있다. 이러한 제1 및 제2투입구를 구비한 1축 또는 2축 스크류 압출기를 이용하는 경우, 제1투입구로는 폴리아미드 수지, 폴리프로필렌 수지 및 내열제를 투입하고, 제2 투입구로는 GLASS FIBER를 투입하는 것이 압출기 내에서 스크류의 웨어에 의한 균일한 혼련의 효과를 가져올 수 있어 바람직하다.

[0062] 용융 혼련 시 첨가제의 휘발을 줄이고 조성물의 물성을 최대화하기 위해서 압출기 등의 기기 내에서의 체류시간을 최소화하는 것이 바람직하다. 그리고, 본 발명의 목적에 위배되지 않는 범위에서 산화방지제, 난연제, 형광증백제, 가소제, 증점제, 대전방지제, 이형제, 안료, 핵제 및 이들의 혼합물 등을 첨가할 수 있다.

[0063] 전술한 바와 같은 폴리아미드 수지 조성물은 장시간 진동환경, 고온, 저온 환경에 방치하여도 기계적 물성이 크게 변화하지 않으며 우수한 물리적 특성 및 내열적 특성을 갖기 때문에, 가습기에 용이하게 적용될 수 있다. 앞에서 설명한 폴리아미드 수지 조성물은 연료전지 자동차의 스택의 발전 효율성을 높이기 위해 필요한 장치인 중공사막 가습장치로 사용된다. 상기 가습장치는 두께가 1내지 10mm인 원형 또는 사각형의 구조를 갖는다. 또한 상기 폴리아미드 수지 조성물은 건물용 연료전지 막 가습기 장치로 사용될 수 있다.

[0064]

발명의 실시를 위한 형태

[0065] 이하 본 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0066]

[0067] 실시예 1 내지 11

[0068] 주원료 공급 FEEDER부터 제품 토출부까지 240~270°C로 순차적으로 가열된 이축 압출기(독일 COPERION 社)의 1차 원료 투입구에, 폴리아미드 수지, 폴리프로필렌 수지, 페놀계 내열제를 하기 표1의 조성으로 투입하고, 열용융 및 혼련 공정을 통해 폴리아미드 수지 조성물을 제조하였다.

[0069] 폴리아미드 수지 조성물을 열용융 및 혼련 후, 상기 폴리아미드 수지 조성물을 칩 상태로 만들어 제습형 건조기를 이용하여 80°C에서 4시간 동안 건조하였다.

[0070]

[0071] 비교예 1 내지 5

[0072] 하기 표1에 기재된 바와 같이 성분별 함량을 조절한 점을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 폴리아미드 수지 조성물을 제조하고, 칩 상태로 만들어 건조하였다.

[0073]

[0074] [Table 1]

구분	성분별 함량(중량부)					
	폴리아미드수지		폴리프로필렌수지		유리섬유	페놀계 내열제
실시예1	100	A1	28	P1	87	2.2
실시예2	100	A1	100	P1	135	3.4
실시예3	100	A1	5	P1	71	1.8
실시예4	100	A1	3	P1	11	0.1
실시예5	100	A2	28	P1	87	2.2
실시예6	100	A3	28	P1	87	2.2
실시예7	100	A4	28	P1	87	2.2
실시예8	100	A3	28	P2	89	4.5
실시예9	100	A3	28	P3	87	2.2
실시예10	100	A5	28	P1	89	4.5
실시예 11	100	A1	20	P1	85	6.5
비교예1	100	A1	3.5	P1	70	1.75
비교예2	100	A1	136	P1	160	4.0
비교예3	100	A1	16	P1	6	1.2
비교예4	100	A1	36	P1	139	2.8
비교예5	100	A1	20	P1	80	0.08

[0075]

[0076] * A1: POLYAMIDE 6 100 %중량 (KOLON INDUSTRIES)

[0077] * A2: POLYAMIDE 66 100 %중량 (ASCEND)

[0078] * A3: POLYAMIDE 6 90 %중량, POLYAMIDE 66 10 %중량으로 구성

[0079] * A4: POLYAMIDE 6 10 %중량, POLYAMIDE 66 90 %중량으로 구성

[0080] * A5: POLYAMIDE 6 100 %중량(Relative viscosity 3.3) (KOLON INDUSTRIES)

[0081] * A1 ~ A4 : Relative viscosity 2.7

[0082] *P1: 무수말레인산 1중량%가 그래프팅된 호모폴리프로필렌(Exxonmobil社 제품)를 포함하는 폴리프로필렌 수지

- [0083] *P2: 무수말레인산 1중량%가 그래프팅된 에틸렌옥텐 엘라스토머(Dupont社 제품)를 포함하는 폴리프로필렌 수지
- [0084] *P3: 무수말레인산 1중량%가 그래프팅된 에틸렌프로필렌 엘라스토머(Dupont社 제품)를 포함하는 폴리프로필렌 수지
- [0085]
- [0086] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리아미드 수지 조성물의 물성, 전기전도도 및 양이온 농도를 다음과 같은 평가기준에 의거하여 평가한 뒤, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0087] (1) 인장강도: ASTM D638 에 의거하여 1/8 inch 시편을 제작한 후 측정하였으며 1,100 kg/cm² 미만의 값은 불량으로 판단하였다.
- [0088] (2) 굴곡강도: ASTM D790 에 의거하여 1/8 inch 시편을 제작한 후 측정하였으며 1,700 kg/cm² 미만의 값은 불량으로 판단하였다.
- [0089] (3) 열변형온도: ASTM D648에 의거하여 1/4 inch 시편을 제작한 후 측정하였으며 4.6kg/cm² 하중에서 150 °C 미만의 값은 불량으로 판단하였다.
- [0090] 상기 각 물성 평가 기준에 의거하여 상기 실시예 1내지 10 및 비교예 1내지 6에서 얻어진 폴리아미드 수지 조성물의 물성을 측정하였다.
- [0091] (4) 전기전도도: 상기 실시예 및 비교예의 폴리아미드 수지 조성물을 이용하여 표면적이 80cm² 인 시편을 제작하여 DEIONIZED WATER 200ML에 완전히 침적시킨 후, 80°C 환경에서 1500시간이 지난 후 전기전도도를 측정하였다.
- [0092] (5) 양이온농도: 상기 실시예 및 비교예의 폴리아미드 수지 조성물을 이용하여 표면적이 270cm² 인 시편을 제작하여 DEIONIZED WATER 200ML에 완전히 침적시킨 후, 80°C 환경에서 168시간이 지난 후 ICP-MS를 사용하여 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 구리, 요오드, 인, 리튬, 알루미늄, 망간, 철 및 니켈의 양이온 농도를 측정 하였다.
- [0093]
- [0094]

[Table 2]

	인장강도 (kg/cm ²)	굴곡강도 (kg/cm ²)	열변형온 도 (°C)	전기전도 도 (μS)	양이온 농도(ppm)	비고
실시예1	1530	2278	213	52	3.3	-
실시예2	1351	2054	162	42	2.8	-
실시예3	1895	2978	218	78	7.5	-
실시예4	1158	1891	198	78	7.6	-
실시예5	1596	2334	234	64	4.3	-
실시예6	1541	2264	217	55	3.5	-
실시예7	1572	2305	231	62	4.3	-
실시예8	1548	2275	219	51	3.2	-
실시예9	1584	2315	218	57	4.4	-
실시예10	1579	2321	219	60	5.0	-
실시예11	1576	2283	210	51	3.3	-
비교예1	1890	2975	218	85	8.2	-
비교예2	1051	1740	155	38	2.8	-
비교예3	880	1490	183	48	3.1	-
비교예4	1678	2144	220	89	8.4	표면 불량
비교예5	1568	2257	206	91	10.8	

[0095] * 표면불량: 제품표면에 GLASS FIBER의 흐름 자국이 생겨 표면이 부드럽지 못한 현상

[0096]

[0097] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 폴리아미드 수지 및 폴리프로필렌 수지와 Glass fiber, 내열제를 본 발명에 따른 조성비로 포함하는 실시예 1 내지 11의 경우, 각 성분의 함량비가 본 발명의 범위에서 벗어나는 비교예 1 내지 5에 비하여 인장강도, 굴곡강도 등의 물성 측면과 열변형 온도, 전기전도도, 양이온농도 등에서 동시에 우수한 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0098]

청구범위

[청구항 1]

폴리아미드 수지;
 상기 폴리아미드 수지 100중량부에 대하여, 폴리프로필렌 수지 5 내지 100중량부; 유리섬유(GLASS FIBER) 10 내지 135중량부; 및 페놀계 내열제 0.1 내지 8중량부;를 포함하며, 표면적이 80cm²인 시편을 제작하여, 상기 시편을 DEIONIZED WATER 200ML에 침적시킨 후 80°C에서 1500시간 동안 가열한 후 측정된 전기전도도가 80마이크로 지멘스 이하, 표면적이 270cm²인 시편을 제작하여, 상기 시편을 DEIONIZED WATER 200M에 침적시킨 후 80°C에서 168시간 동안 가열한 후 측정된, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 구리, 요오드, 인, 리튬, 알루미늄, 망간, 철 및 니켈을 포함하는 양이온 농도의 총 합이 8ppm 이하인 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 2]

제 1항에 있어서,
 상기 폴리아미드 수지는 상대점도 2.0 내지 3.5이고, 폴리아미드6, 폴리아미드12, 폴리아미드66, 폴리아미드 6/66, 폴리아미드 6/12, 폴리아미드 6/6T, 폴리아미드6/6I 및 이들의 공중합체 중에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것임을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 3]

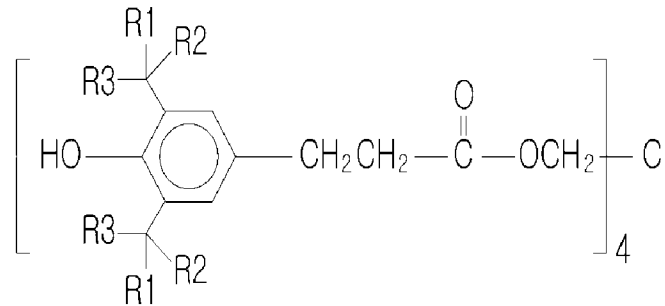
제 1항에 있어서,
 상기 폴리프로필렌 수지는 무수말레익산이 0.4 내지 2중량% 그래프팅되어 있는 호모폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌 공중합체 및 에틸렌옥텐 공중합체 중 선택된 적어도 1종의 상용화제를 1내지 35 중량% 포함하는 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 4]

제 1항에 있어서,
 상기 폴리프로필렌수지는 ASTM D1238에 의거하여 측정된 용융지수(MI, MELT INDEX)가 3내지 50 g/10min인 것임을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 5]

제 1항에 있어서,
 상기 페놀계 내열제는 하기 구조식(I)로 표시되는 것임을 폴리아미드 수지 조성물.
 구조식(I)



여기서, R1은 메틸기이고, R2 및 R3는 탄소수 1~5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 같거나 서로 다른 치환기이다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

산화방지제, 난연제, 형광증백제, 가소제, 증점제, 대전방지제, 이형제, 안료 및 핵제로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

ASTM D638에 의거한 인장강도가 1,100kg/cm² 이상,

ASTM D790에 의거한 굴곡강도가 1,700 kg/cm² 이상,

ASTM D64에 의거한 열변형 온도는 4.6kg/cm² 하중에서 150 °C 이상인 폴리아미드 수지 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

자동차 내장품인 연료전지막 가습기용으로 사용되는 폴리아미드 수지 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012390**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 77/00(2006.01)i, C08L 23/10(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08K 5/13(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 77/00; C08K 3/32; C08L 77/02; C08L 23/10; C08K 3/22; C08K 7/14; C08K 5/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyamide resin, polypropylene resin, glass fiber, phenol-based heat resistant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0075703 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 06 July 2011 See claims 1, 4, 7-11, 13-16.	1-8
A	KR 10-1994-0014657 A (KOLON CORPORATION) 19 July 1994 See claims 1, 4.	1-8
A	KR 10-1995-0000802 A (TONY YANG NYLON CO.,LTD; TONG YANG POLYESTER CORPORATION) 03 January 1995 See claims 1-2, 6.	1-8
A	KR 10-1997-0042832 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY; KOLON CORPORATION) 26 July 1997 See claims 1, 3.	1-8
A	US 5863974 A (TJAHJADI, M. et al.) 26 January 1999 See claims 1, 7, 17-18.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2014 (21.04.2014)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2014 (22.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/012390

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0075703 A	06/07/2011	CN 102115590 A TW 201124474 A US 2011-0160378 A1	06/07/2011 16/07/2011 30/06/2011
KR 10-1994-0014657 A	19/07/1994	NONE	
KR 10-1995-0000802 A	03/01/1995	NONE	
KR 10-1997-0042832 A	26/07/1997	NONE	
US 5863974 A	26/01/1999	DE 69823245 D1 DE 69823245 T2 EP 0855421 A1 EP 0855421 B1 ES 2218765 T3 JP 04246281 B2 JP 10-273589 A SG 65728 A1	27/05/2004 14/04/2005 29/07/1998 21/04/2004 16/11/2004 02/04/2009 13/10/1998 22/06/1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 77/00(2006.01)i, C08L 23/10(2006.01)i, C08K 7/14(2006.01)i, C08K 5/13(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 77/00; C08K 3/32; C08L 77/02; C08L 23/10; C08K 3/22; C08K 7/14; C08K 5/13

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리아미드 수지, 폴리프로필렌 수지, 유리섬유, 페놀계 내열제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0075703 A (제일모직주식회사) 2011.07.06 청구항 1, 4, 7-11, 13-16 참조.	1-8
A	KR 10-1994-0014657 A (주식회사 코오롱) 1994.07.19 청구항 1, 4 참조.	1-8
A	KR 10-1995-0000802 A (동양나이론 주식회사; 동양폴리에스터 주식회사) 1995.01.03 청구항 1-2, 6 참조.	1-8
A	KR 10-1997-0042832 A (현대자동차 주식회사; 주식회사 코오롱) 1997.07.26 청구항 1, 3 참조.	1-8
A	US 5863974 A (TJAHJADI, M. 외 3명) 1999.01.26 청구항 1, 7, 17-18 참조.	1-8



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 04월 21일 (21.04.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 04월 22일 (22.04.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

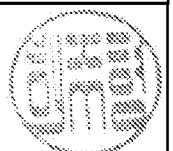
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0075703 A	2011/07/06	CN 102115590 A TW 201124474 A US 2011-0160378 A1	2011/07/06 2011/07/16 2011/06/30
KR 10-1994-0014657 A	1994/07/19	없음	
KR 10-1995-0000802 A	1995/01/03	없음	
KR 10-1997-0042832 A	1997/07/26	없음	
US 5863974 A	1999/01/26	DE 69823245 D1 DE 69823245 T2 EP 0855421 A1 EP 0855421 B1 ES 2218765 T3 JP 04246281 B2 JP 10-273589 A SG 65728 A1	2004/05/27 2005/04/14 1998/07/29 2004/04/21 2004/11/16 2009/04/02 1998/10/13 1999/06/22