

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 3 월 10 일 (10.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/036088 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 59/02 (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009132
- (22) 국제출원일: 2015 년 8 월 31 일 (31.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0118956 2014 년 9 월 5 일 (05.09.2014) KR
- (71) 출원인: 한국엔지니어링플라스틱 주식회사 (KOREA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.) [KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박승진 (PARK, Seung Chin); 06292 서울시 강남구 언주로 30 길 21, 2205, Seoul (KR). 변경섭 (BYUN, Gyung Seob); 13608 경기도 성남시 분당구 백현로 234, 301 동 2202 호, Gyeonggi-do (KR). 이지영 (LEE, Ji Young); 15823 경기도 군포시 수리산로 102, 857 동 1006 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (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, 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, ST, 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))

(54) Title: ACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 아세탈 수지 조성물

(57) Abstract: Provided is an acetal resin composition which, by comprising (a) polyoxymethylene, (b) barium sulfate and (c) metallic stearate, has an excellent radiation shielding property, thereby facilitating easy detection by an x-ray detector and allowing plastic contamination of food and medicine to be prevented.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 폴리옥시메틸렌, (b) 황산바륨 및 (c) 금속 스테아레이트를 포함하여, 방사선 차폐능이 우수하여 엑스레이 검출기에 의한 감지가 용이하고, 식품 또는 의약품이 플라스틱으로부터 오염되는 것을 방지할 수 있는 아세탈 수지 조성물을 제공할 수 있다.



WO 2016/036088 A1

명세서

발명의 명칭: 아세탈 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 아세탈 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 열안전성 및 내마찰마모성이 향상된 검출 성능이 우수한 아세탈 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 식품 또는 의약품은 제조, 포장, 이송 등의 공정상 대부분 플라스틱에 노출되어 있다. 예를 들어, 제조 공정 라인에 플라스틱 부품 또는 그 파편으로부터 식품 또는 의약품이 오염될 수 있으며, 가끔 플라스틱에 오염된 제품 등이 발견되기도 한다. 이는 제품의 리콜 비용, 소송 비용, 제품 신뢰도 하락을 비롯하여 소비자의 신뢰를 회복시키는데 많은 시간과 막대한 비용을 발생시킬 수 있다.
- [3] 식품을 오염시킬 수 있는 플라스틱은 금속 검출기 또는 엑스레이(X-ray) 등의 검출기로 감지할 수 없기 때문에 플라스틱 오염 문제에 대한 해결책을 찾는 것은 오랜 과제였다.
- [4] 이에, 식품의 안전성과 품질을 유지하면서 소비자에 도달되는 최종 제품 전에 플라스틱에 대한 오염 감지 여부를 확인할 수 있도록 감지 첨가제에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [5] 미국공개특허 제6,113,482호(특허문헌 1)에는 음식물에서 파편을 검출할 수 있도록 플라스틱 필름랩에 스테레스 스틸 등을 충전제로 포함시키는 것이 개시되어 있다. 이는 금속 검출기를 이용하여 금속을 검출할 수 있지만, 필름이 등가의 금속물을 함유할 수 있도록 크게 만들어야 하는 한계가 있다. 또한, 스테레스 스틸의 입자 크기, 불규칙적인 입자 형상, 입자의 마모 특성 등은 필름 제조 시 상용으로 제조하기에 어려움이 있다.
- [6] 미국공개특허 제6,177,113호(특허문헌 2)에서는 입자의 비율을 증가시켜 검출율을 높일 수 있는 것이 개시되어 있는데, 이는 금속 입자의 비용이 많이 소모되고, 스테레스 스틸 입자에 대한 오염 위험성이 증가될 수 있는 문제점이 있다.
- [7] 한편, 엑스레이(x-ray)와 같은 방사선을 이용한 검출 방법이 있다. 이는 수지 조성물에 피검출 물질을 함유시켜 방사선을 이용한 검출기를 사용하는 방법으로 황산바륨을 사용할 수 있다. 이때, 함유되는 황산바륨은 입자 크기가 큰 것을 사용한다거나 고함량으로 사용하고 있어, 이에 따른 수지의 열안정성이 취약하며, 가공성 및 생산성이 저하되는 어려움이 있다. 또한, 열분해로 인하여 포름알데히드와 같은 유해가스 방출로 인하여 작업환경이 좋지 않다.
- [8] 이와 같이, 검출 가능한 필름은 식품의 플라스틱 오염을 감지할 수 있으나, 피검출 입자의 크기, 입자 형상 등을 조절하거나 함량을 크게 늘리는 것이 요구되고, 함유하고 있는 피검출 입자의 손실로 인한 오염 위험성이 더욱

증가하거나 검출이 되지 않는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 식품 또는 의약품이 플라스틱으로부터 오염되는 것을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 방사선에 의해 용이하게 감지 가능한 아세탈 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한, 본 발명은 아세탈 수지의 열분해에 따른 가공성 및 생산성 저하를 극복하고, 포름알데히드와 같은 유해가스 방출을 방지할 수 있도록 열안정성을 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 작업성 및 생산성을 극대화할 수 있는 아세탈 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 아세탈 수지와 황산바륨 입자 간의 마찰 발열을 줄임으로써 유해 물질 방출량을 감소시킬 수 있으며, 향상된 내마찰마모성을 구현함으로써 제품 사용 또는 구동 시 마모로 인한 입자 손실을 막고, 탈락된 입자로 인한 식품 또는 의약품의 오염 위험을 현저히 줄일 수 있는 아세탈 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 폴리옥시메틸렌, (b) 황산바륨 및 (c) 금속 스테아레이트를 포함하는 아세탈 조성물을 제공할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물은 (d) 폴리올레핀계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, (a) 폴리옥시메틸렌 및 (b) 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 (c) 금속 스테아레이트를 0.05 내지 10 중량부 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, (a) 폴리옥시메틸렌 및 (b) 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 (d) 폴리올레핀계 화합물을 0.05 내지 10 중량부 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, 금속 스테아레이트는 칼슘 스테아레이트, 아이런 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트, 구리 스테아레이트, 리튬 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 바륨 스테아레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, 폴리올레핀계 화합물은 폴리올레핀 엘라스토머, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 알킬 아크릴레이트, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 폴리올레핀계 수지에 말레인 무수물을 그래프트시킨 말레인 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지를 포함할 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, 말레산 무수물은 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량% 포함될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, 황산바륨은 0.1 내지 100 μ m일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물에 있어서, 금속 입자를 더 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따른 아세탈 수지 조성물은 산화방지제, 포름알데히드 또는 포름산 제거제, 열 안정제, 산화방지제, 윤활제, 충격개질제, 항균제, 가공조제, 충전제, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 난연제, 보강제, 광안정제, 안료, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명은 앞서 상술한 아세탈 수지 조성물로부터 제조되는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

- [23] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 수지의 열화를 억제하고, 가공 시 아세탈 수지와 조성물 내 성분 입자 사이에 압출 토크(Extruder Torque) 및 마찰 발열을 감소시킴으로써 열에 민감한 아세탈 수지의 분해를 최소화하여 열적 안정성을 극대화할 수 있는 장점이 있다. 또한, 우수한 열적 안정성을 나타내어 유기휘발성 물질이 방출되는 것을 현저히 낮출 수 있으며, 이에 작업성 및 생산성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 동시에 아세탈 수지의 분해로 인한 최종 수지제품의 기계적 물성 저하를 억제하고 우수한 성형 가공성 및 표면 특성을 나타낼 수 있는 장점이 있다.
- [24] 또한, 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 내마찰마모성이 뛰어나 제품에 적용 및 사용 시 마모에 의한 부스러기로 인한 오염을 방지하여 식품 또는 의약품을 비롯하여 인체에 영향을 줄 수 있는 제품 등에 안전하게 적용할 수 있으며, 더욱 확대하여 다양한 산업 분야에 그 이용가치가 높은 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하 본 발명의 아세탈 수지 조성물을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [26]
- [27] 본 발명의 아세탈 수지 조성물은 (a) 폴리옥시메틸렌, (b) 황산바륨 및 (c) 금속 스테아레이트를 포함할 수 있다.

- [28]
- [29] 이하, 각 구성성분에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [30] (a) 폴리옥시메틸렌(아세탈 수지)
- [31] 본 발명에서 아세탈 수지(이하, "POM" 또는 "폴리옥시메틸렌"이라 함)는 옥시메틸렌 반복 단위를 가진 중합체이며, 옥시메틸렌 반복 단위를 가진 단독중합체, 옥시메틸렌-옥시알킬렌 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [32] 상기 단독중합체는 포름알데히드 또는 그의 환상 올리고머, 예를 들면 트리옥산을 중합하여 제조할 수 있다.
- [33] 상기 공중합체는 포름알데히드 또는 그의 환상 올리고머를 알킬렌 옥사이드 또는 환상 포르말, 예를 들면, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜포르말, 1,4-프로판디올포르말, 1,4-부탄디올포르말, 1,3-디옥세판포르말, 1,3,6-트리옥소칸 등과 중합반응시켜 제조할 수 있다.
- [34] 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 1,3-디옥소란, 1,4-부탄디올포르말 등의 단량체에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체를 사용하는 것이 좋다. 이들 단량체를 주단량체인 트리옥산 또는 포름알데히드에 첨가하고, 루이스산을 촉매로 사용하여 랜덤 공중합시켜 150°C 이상의 용점을 가지며 주쇄 내에 두 개 이상의 결합 탄소원자를 가진 옥시메틸렌 공중합체를 제조할 수 있다. 공중합체를 사용하는 경우, 공단량체의 양은 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하, 보다 바람직하게는 4 내지 5 중량%일 수 있다.
- [35] 상기 단독중합체 또는 공중합체는 그의 말단기들을 에스테르화 또는 에테르화에 의해 캡핑(capping)함으로써 안정화될 수 있다.
- [36] 본 발명의 조성물에서 사용되는 아세탈 수지(폴리옥시메틸렌)는 분지형 또는 선형일 수 있고, 녹는점 약 160 °C 이상, 결정화도 65 내지 85% 및 중량평균분자량 10,000 내지 200,000 g/mole, 바람직하게는 20,000 내지 90,000g/mole, 및 보다 바람직하게는 25,000 내지 70,000g/mole인 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 옥시에틸렌 공중합체를 사용할 수 있다. 상기 중량평균분자량은 공칭 기공 크기가 60 내지 1000Å인 듀폰트 (DuPont) PSM 바이모달 (bimodal) 컬럼 키트를 사용하여 m-크레졸에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 것일 수 있다.
- [37] 상기 아세탈 수지는 사출 성형을 목적으로 할 경우 용융 흐름 지수가 0.1 내지 100 g/10분, 바람직하게는 0.5 내지 60 g/10분, 또는 더 바람직하게는 0.8 내지 40 g/10분의 범위일 수 있다. 본 명세서에서 용융 흐름 지수는 ISO 1133 규정에 의거 190°C/2.16kg의 조건에서 측정한 것이다. 필름, 섬유, 및 블로우 몰딩과 같은 다른 구조 및 공정에 따라 상기 용융 흐름 지수 범위는 조절 가능하다.
- [38] 상기 아세탈 수지의 상업화된 예로는 한국엔지니어링플라스틱 사의 KEPITAL을 사용할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 아세탈 수지는 조성물 전체 중량에 대하여 20 내지 99중량%, 바람직하게는 40 내지 95중량%, 보다 바람직하게는 70 내지

90중량% 사용할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 다른 성분과의 조합으로 우수한 열안정성 및 기계적 물성을 구현하는 것과 동시에 검출 성능을 향상시킬 수 있다.

[40]

[41] (b) 황산바륨

[42] 황산바륨(BaSO_4)은 무미, 무취, 무색으로 공기 중에 안정적이며, 인체에 해가 없는 방사선 불투과 물질로서, X-ray 조영제 즉 차폐제로 소화기 계통에 조영제로 사용되고 있다.

[43] 상기 황산바륨은 X-ray와 같은 방사선에 의한 피검출 특성이 뛰어나다. 하지만, X-ray 조영성을 구현하기 위하여 높은 함량이 포함되어야 한다. 이는 수지 조성물 내 아세탈 수지의 열분해를 촉진시키는 문제점이 있다. 이러한 수지 조성물의 열분해는 성형 가공성 및 생산성을 떨어뜨릴 수 있다. 또한, 열분해로 인한 포름알데히드와 같은 유기휘발성 물질이 방출되어 작업 환경 및 사용 환경을 나쁘게 할 수 있다. 이에, 본 발명은 황산바륨의 적정 함량과 동시에 조성물 내 다른 성분과의 조합으로 방사선 피검출성능을 높이면서도 우수한 열안정성, 가공성 및 생산성을 구현할 수 있다.

[44] 열 안정성을 위하여 표면을 코팅 처리한 황산바륨을 적용할 수 있으나, 열 개선 효과는 미미하며, 표면 코팅 처리에 따른 생산성이 저하되고 가공성이 저하될 수 있는 단점이 있다. 이에, 표면을 코팅 처리하지 않은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 이러한 문제점을 인식하고 상기 황산바륨과 폴리옥시메틸렌 및 금속 스테아레이트를 포함하는 구성의 조합으로 조성물 내 성분 입자 사이에 압출 토크 및 마찰 발열을 획기적으로 감소시킴으로써 열적 안정성을 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 우수한 내마찰마모성, 성형 가공성, 기계적 물성 및 높은 품질의 외관을 구현할 수 있다.

[45] 본 발명에서 상기 황산바륨은 금속 입자에 기인한 금속 검출 특성을 구현할 수 있다. 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 황산바륨과 동시에 금속 입자를 사용함으로써 금속 피검출 특성의 상승 효과를 구현할 수 있다. 즉, 황산바륨에 추가적으로 금속 입자를 함유할 경우 상기 금속 입자도 x-ray에 대하여 불투과성이므로 x-ray 검출기에서 감지 정도가 향상될 뿐만 아니라 금속 검출기(Metal Detector)에서도 감지가 가능한 이점이 있다.

[46] 상기 금속 입자는 크게 제한되는 것은 아니지만 철, 구리, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 이들의 합금 등을 사용할 수 있으며, 감지가 가능한 것이라면 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 수분 등의 외부 요인에 영향을 거의 영향을 받지 않는 스테인레스 스틸을 사용할 수 있으며, 적용 분야에 따라 이에 제한되지 않고 달리 사용할 수 있다.

[47] 상기 금속 입자는 매트릭스 수지인 아세탈 수지와 접착성을 높이고, 감지 성능을 향상시키기 위하여 분말 형태일 수 있다. 분말 형태의 금속 입자는 수지 조성물 내의 분산성을 향상시키며, 매트릭스 수지인 아세탈 수지와 접착성을

높일 수 있다. 또한, 상기 금속 입자는 평균입경이 $0.1 \sim 10,000 \mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 $5 \sim 8,000 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 금속 입자의 평균 입경이 $10,000 \mu\text{m}$ 초과이면 분산에 불리하고 물성이 저하될 수 있으며, 동일 금속 함량 적용 시 입경이 작은 금속 입자 대비 분산 정도가 고르지 못하여 검출 시 누락될 수 있으며, $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 작업 환경이 좋지 않고 비용이 상승할 수 있다.

[48] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 아세탈 수지 및 황산바륨으로 이루어진 기초 수지를 포함한다. 이때, 상기 기초 수지 전체 중량에 대하여 황산바륨의 함량은 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량%일 수 있다. 상기 황산바륨의 함량이 80 중량%를 초과하면 열안정성 및 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 사용시 마모에 의한 부스러기로 인해 탈락될 수 있으며, 이는 불투과 특성을 감소시킬뿐만 아니라 식품, 의약품 등에 혼입되어 오염 위험성을 증가시킬 수 있다. 또한, 상기 황산바륨의 함량이 1 중량% 미만이면 아세탈 수지 조성물의 X-ray 불투과 특성이 불충분하여 X-ray Detector로 검출 성능이 저하될 수 있다.

[49] 상기 황산바륨은 평균입경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 인 것을 사용할 수 있다. 황산바륨의 평균입경이 $100 \mu\text{m}$ 초과이면 분산에 불리하고 물성이 저하될 수 있으며, 동일 황산바륨 함량 적용 시 입경이 작은 황산바륨 입자 대비 분산 정도가 고르지 못하여 검출 시 누락될 수 있으며, $0.1 \mu\text{m}$ 미만이면 미세 분진이 심해 투입성 및 작업 환경이 좋지 않고 비용이 상승할 수 있다.

[50]

[51] (c) 금속 스테아레이트

[52] 본 발명에서 금속 스테아레이트는 2가의 금속을 사용할 수 있다. 이러한 금속 스테아레이트로는 마그네슘 스테아레이트(Mg-St), 칼슘 스테아레이트(Ca-St), 징크 스테아레이트(Zn-St), 알루미늄 스테아레이트(Al-St), 리튬 스테아레이트, 나트륨 스테아레이트, 바륨 스테아레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는 칼슘 스테아레이트를 사용하는 것이 열안정성을 극대화할 수 있어 좋다.

[53] 상기 금속 스테아레이트는 폴리옥시메틸렌 및 황산바륨과의 조합으로 수지 조성물의 열안정성을 획기적으로 개선시킬 수 있다. 이때, 금속 스테아레이트의 함량은 상기 폴리옥시메틸렌 및 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 0.05 내지 10중량부일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 1 내지 3중량부일 수 있다. 상기 금속 스테아레이트 함량이 0.05 중량부 미만이면 열안정성 향상 효과가 미미할 수 있으며, 10중량부 초과이면 기계적 물성 저하 및 마이그레이션(migration)이 발생할 수 있다.

[54] 또한, 상기 금속 스테아레이트는 본 발명의 수지 조성물에 추가될 수 있는 폴리올레핀계 화합물과의 조합으로 분산성과 동시에 열안정성의 상승효과를 구현할 수 있다. 또한, 상기 조합으로 수지 조성물의 내마찰마모성을

항상시킴으로써 폴리옥시메틸렌과 황산바륨 간의 마찰 발열을 줄일 수 있고, 이에 따른 열안정성의 극대화를 구현할 수 있어 가공시 발생할 수 있는 유기휘발성 물질, 예를 들어 포름알데히드 방출량을 현저히 감소시킬 수 있다.

[55]

[56] (d) 폴리올레핀계 화합물

[57] 본 발명에서 폴리올레핀계 화합물은 다른 성분과의 조합으로 수지 조성물의 내마찰마모성을 향상시킬 수 있다. 이는 생산 공정 상 또는 사용 시 발생할 수 있는 성형품의 마모 부스러기가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 특히, 식품 또는 의약품에 적용되어 피검출 성능을 구현하는 수지 조성물의 경우에는 식품 내 플라스틱이 혼입되는 등 탈락된 입자로 인한 식품 또는 의약품의 오염 위험성을 현저히 낮출 수 있다. 이는 소량 적용으로도 물성 저하를 최소화하면서 동마찰계수 및 마모량을 감소시킬 수 있어 수지 조성물의 내마찰마모성을 획기적으로 개선할 수 있다.

[58] 상기 폴리올레핀계 화합물은 폴리올레핀 엘라스토머, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 알킬 아크릴레이트, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 폴리올레핀계 수지를 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리올레핀계 수지를 말레산 무수물로 개질한 것을 사용할 수 있다. 상기 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지는 보다 바람직하게는 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 엘라스토머를 사용할 수 있다.

[59] 상기 폴리올레핀계 화합물은 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지 총 중량을 기준으로 말레산 무수물의 함량이 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%일 수 있다. 상기 함량이 0.1중량% 미만이면 내마찰마모성 향상 효과가 미미하며, 10중량% 초과이면 수지의 물성이 저하될 수 있다.

[60] 본 발명에서 상기 폴리올레핀계 화합물은 아세탈 수지 및 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 0.05 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부를 사용할 수 있다. 상기 폴리올레핀계 화합물의 함량이 0.05 중량부 미만이면 분산성, 내마찰마모성 및 열안정성 향상 효과가 미미할 수 있다. 또한, 상기 함량이 10 중량부를 초과하면 기계적 물성 및 성형 가공성이 저하될 수 있다.

[61]

[62] (e) 안정제

[63] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 안정제로서 입체장애 페놀계 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 안정제는 다른 성분과의 조합으로 인하여 놀랍게도 유기휘발성물질 방출을 낮출 수 있으며, 열안정성, 표면 특성, 성형 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리올레핀계 화합물을 더 포함하는 구성의 조합으로 내마찰마모성 및 열안정성 향상의 상승 효과를 구현할 수 있다.

[64] 상기 입체장애 페놀계 화합물은 트리에틸렌 글리콜

비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
 2,2-디오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
 N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-히드록신 아마이드),
 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠,
 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트],
 2,4-비스-(*n*-옥테르토)-6-(4-히드록시-3,5-디-*t*-부틸아닐릴)-1,3,5-트리아진,
 옥타디실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트,
 2,2-테오비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀),
 3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트디에틸에스테르,
 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아눌산,
 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페닐)부탄,
 1,1-비스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페닐)부탄,
 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀),
 N,N'-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐]히드라진 등을 들 수
 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[65] 상기 안정제는 아세탈 수지 및 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.05 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부 사용할 수 있다. 상기 범위 내에서 수지 조성물의 열적 안정성 및 성형 가공성을 향상시킬 수 있으며, 다른 성분과의 조합으로 유기휘발물질의 방출을 억제할 수 있다.

[66]

[67] (f) 첨가제

[68] 본 발명은 필요에 따라 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 산화방지제, 포름알데히드 또는 포름산 제거제, 열 안정제, 산화방지제, 윤활제, 충격개질제, 항균제, 가공조제, 충전제, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 난연제, 보강제, 광안정제, 안료, 내마찰제 및 내마모제 등을 포함할 수 있다. 일례로, 하이드라지드계 화합물 또는 우레아계 화합물과 같은 열안정제는 포름알데히드 등의 유기휘발성물질의 방출을 크게 줄일 수 있어 더 포함하여 사용할 수 있다.

[69] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 아미노치환 트리아진 화합물 또는 이들과 포름알데히드의 축합물, 아마이드 화합물, 요소 및 이의 유도체, 이미다졸 화합물, 이미드 화합물, 폴리아미드 화합물 및 히드라지드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 질소 함유 화합물 또는 포름산 포착제로 이루어진 군으로부터 선택되는 열 안정제를 더 포함할 수 있다.

[70] 상기 아미노치환 트리아진 화합물 또는 이들과 포름알데히드의 축합물은 일례로, 멜라민, N-부틸 멜라민, N-페닐 멜라민, N, N-디페닐 멜라민, N, N-디알릴 멜라민, N, N', N"-트리페닐 멜라민, N, N', N"-트리메틸올 멜라민, 벤조구아나민,

- 2,4-디아미노-6-메틸-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-부틸-sym-트리아진,
 2,4-디아미노-6-벤질 옥시-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-부톡시-sym-트리아진,
 2,4-디아미노-6-사이클로헥실-sym-트리아진,
 2,4-디아미노-6-클로로-sym-트리아진, 2,4-디아미노-6-메르캅토-sym-트리아진,
 또는 이들과 포름알데하이드와의 축합물 등을 들 수 있다.
- [71] 상기 아미드 화합물은 일례로, 이소프탈산 디아미드등의 다가 카르복실산
 아미드, 엔트라닐 아미드 등을 들 수 있다.
- [72] 상기 요소 및 요소 유도체 화합물은 N-치환 요소, 요소 축합체, 에틸렌 요소,
 히단토인 화합물, 우레이드 화합물 등을 들 수 있다.
- [73] 상기 이디다졸 화합물은 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸,
 2-페닐이미다졸 등을 들 수 있으며, 이미드 화합물은 숙신이미드, 글루탈이미드,
 프탈이미드 등을 들 수 있다.
- [74] 상기 폴리아미드 화합물은 나일론4-6, 나일론 6, 나일론6-6, 나일론6-10,
 나일론6-12, 나일론 12 등의 폴리아미드 수지 및 이들의 중합체를 들 수 있다.
- [75] 상기 히드라지드 화합물은 스테아린산 히드라지드, 12-하이드록시 스테아린산
 히드라지드, 세바스산 디히드라지드, 도데칸 이산 디히드라지드, 아이코산 이산
 디히드라지드 등의 지방족 카르복실산 히드라지드계 화합물,
 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필 히단토인 등의 지환족
 카르복실산 히드라지드계 화합물, 1-나프토에산 히드라지드, 2-나프토에산
 히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 2,6-나프탈렌디 카르복실산
 디히드라지드 등의 방향족 카르복실산 히드라지드계 화합물, 헤테로 원자 함유
 카르복실산 히드라지드계 화합물 등을 들 수 있다.
- [76] 상기 포름산 포착제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 수산화물,
 무기산염, 카르복실산염 또는 알콕시드가 들 수 있다. 일례로, 나트륨, 칼륨,
 마그네슘, 칼슘 또는 바륨 등의 수산화물, 상기 금속의 탄산염, 인산염, 규산염,
 붕산염, 카르복실산염을 들 수 있다. 포화 또는 불포화 지방족 카르복실산염의
 구체적인 예로서는, 지미리스틴산 칼슘, 지파르미틴산 칼슘, 디스테아린산 칼슘,
 (미리스틴산-팔미트산) 칼슘, (미리스틴산-스테아린산) 칼슘,
 (팔미트산-스테아린산) 칼슘을 들 수 있고, 이 중에서 바람직하게는
 지파르미틴산 칼슘 또는 디스테아린산 칼슘을 사용할 수 있다.
- [77] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 윤활제를 더 포함할 수 있다. 상기
 윤활제로는 바람직하게 알킬 산 아미드, 비스-지방산 아미드, 이온성 계면활성제
 윤활제, 탄화수소 왁스, 클로로하이드로카본, 플루오로카본, 옥시-지방산,
 에스테르, 다가 알코올, 실리콘 등을 사용할 수 있다.
- [78] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 충격개질제를 더 포함할 수 있다. 상기
 충격개질제로는 열가소성 폴리우레탄, 폴리에스테르 폴리에테르 탄성중합체,
 코어-셸 아크릴레이트 중합체 등을 들 수 있다.
- [79] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 광안정제를 더 포함할 수 있다. 상기

광안정제로는 힌더드 아민계 광안정제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논, 방향족 벤조에이트, 시아노 아크릴레이트, 및 옥살산 아닐리드 등을 들 수 있다.

- [80] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 충전재를 더 포함할 수 있다. 상기 충전제로는 유리 섬유, 탄소섬유, 실리콘 섬유, 실리카-알루미나 섬유, 산화 지르코늄 섬유, 붕소 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 스테인리스, 알루미늄, 티탄, 동, 놋쇠등의 금속 섬유등의 무기질 섬유, 섬유길이의 짧은 티탄산 칼륨 휘스커, 산화아연 휘스커-, 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 흑연, 실리카, 석영 분말, 유리 비즈, 유리 가루, 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 카올린, 진흙, 규조토, 울러스터나이트, 산화철, 산화티탄, 알루미늄, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄화규소, 질화규소금속분 끝, 마이카, 가라스 조각, 금속박, 유리 벌룬, 실리카 벌룬, 실러스 벌룬, 금속 벌룬 등으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있다. 또한, 이들 충전제는 표면 처리되거나 표면 처리되지 않은 것으로 제한되지 않는다.
- [81] 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 무기계 안료, 유기계 안료, 메탈릭계 안료, 형광 또는 야광 안료 등의 안료를 더 포함할 수 있다.
- [82] 상기 첨가제의 함량은 본 발명의 조성물의 물리적 특성에 실질적으로 악 영향을 미치지 않는 범위에서 사용할 수 있다.
- [83] 또한, 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물은 내마찰 및 내마모를 위하여 폴리테트라 플루오로에틸렌, 탄산칼슘, 웰라스토나이트(wallastonite), 실리콘계 화합물 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [84] 본 발명의 수지 조성물은 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 일례로, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.
- [85] 본 발명의 아세탈 수지 조성물의 제조방법은 일례로, 폴리옥시메틸렌, 금속 입자 및 폴리올레핀계 화합물을 혼합한 혼합물을 압출기의 메인 피더(main feeder)에 투입하여 용융시켜 압출하여 가공할 수 있다. 이때, 상기 혼합물을 압출기의 메인 피더(main feeder)에 투입하여 용융시키는 공정은 160 내지 240°C에서 실시할 수 있다.
- [86] 상기 아세탈 수지 조성물의 제조 방법은 1축 또는 다축혼련압출기, 롤, 밴 배리 믹서 등의 혼련기를 사용할 수 있다. 바람직하게는 감압 장치와 사이드 피더를 장비한 2축 압출기를 사용할 수 있다.
- [87] 본 발명에서 아세탈 수지 조성물의 제조방법은 본 발명에 따른 아세탈 수지 조성물의 성분을 상기 혼련기를 이용하여 용융 혼련하는 것을 포함한다. 상기 용융 혼련방법은, 전성분을 동시에 용융 혼련하는 방법, 예비적으로 혼합한 혼합물을 용융 혼련하는 방법, 또는 압출기의 배럴의 중간에서 순차적으로 혹은 사이드 피더로부터 각 성분을 공급하여 용융 혼련하는 방법을 들 수 있다.
- [88] 이때, 압출기의 감압도는 제한되지 않지만, 바람직하게는 0 내지 0.1 MPa일 수

있다. 또한, 용융 혼련의 온도는 아세탈 수지의 JIS K7121에 준한 시차주사 열량(DSC) 측정으로 구해지는 용점보다 1~100°C 높은 온도가 바람직하다. 바람직하게는 170 내지 220°C일 수 있다. 또한, 혼련기의 전단속도는 100 rpm 이상인 것이 바람직하고, 혼련시의 평균 체류 시간은 바람직하게는 30초간 내지 1분일 수 있다.

[89] 본 발명의 아세탈 수지 조성물로 제조되는 성형품은 당업자에게 알려진 임의의 방법, 예를 들어 압출, 사출 성형, 압축성형, 블로우 성형, 열성형, 회전성형 및 용융 캐스팅에 의해 제조될 수 있다.

[90]

[91] 이하 본 발명에 대하여 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[92] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[93]

[94] (A) 폴리옥시메틸렌 : 한국엔지니어링플라스틱주의 KEPITAL (1.41g/cm³, 용융지수 : 9 g/10min(ISO 1133, 190°C/2.16kg), 용점 : 165°C, 열변형온도(1.8 MPa) 100°C)

[95] (B) 황산바륨 : 평균입경이 1.1 μ m, 비중이 4.39이며, 흡유량(Oil Absorption (ASTM D-281)이 13 lbs oil/100 lbs, Compacted Bulk Density (lbs/ft³, ASTM C-110) : 90 lbs/ft³

[96] (C1) 칼슘 스테아레이트 : 송원산업의 SONGSTAB SC-110, Melting Point : 152.5 °C, 중량평균분자량(Mw) : 572 g/mol, Ca 함유량 : 7 중량%

[97] (C2) 마그네슘 스테아레이트 : 송원산업의 SONGSTAB SM-310, Melting Point : 130 °C, 중량평균분자량(Mw) : 572 g/mol, Ca 함유량 : 4.6 중량%

[98] (D1) 폴리올레핀 엘라스토머 : 에텐-1-옥텐 공중합체(Ethene-1-octene copolymer)로서, 밀도가 Density : 0.902g/cm³(ASTM D-792), 용융지수가 3.0 g/10min(ISO 1133, 190°C/2.16kg)이며, 연화점(Vicat Softening Point)이 85 °C(ASTM 1525)

[99] (D2) 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체(EMA) : 메틸아크릴레이트 함량 24중량%이며, 밀도가 0.944 g/cm³(ISO 1183)이며, 용융지수가 20 g/10min (ISO 1133, 190°C/2.16kg)

[100] (D3) 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA) : 비닐 아세테이트 함량 28중량%이며, 밀도가 0.950 g/cm³(ASTM 1505)이며, 용융지수가 4.0 g/10min(ASTM D1238, 190°C/2.16kg)이며, 연화점이 44 °C(ASTM 1525)

[101]

[102] [실시예 1 내지 6]

[103] 하기 표 1에서 보이는 바와 같은 함량으로 혼합물을 제조한 후, 이를 이축스크류 압출기(Twin Screw Compounding machine, JSW社제(일본))의 호퍼에 투입하여 컴파운딩 하였다. 상기 이축스크류 압출기는 160 ~ 240°C의

온도조건에서 스크류 속도는 180 rpm, 토출량은 16 kg/hr로 하였다. 이렇게 제조된 수지 조성물을 사출성형기(Fanac사 전동식사출기 및 사출속도 : 20 mm/s, 사출압력 700 kgf, 계량 : 50 mm, 냉각시간 10 sec, 금형온도 : 80°C)를 통하여 사출하여 시편으로 성형하였다.

[104] 제조된 시편을 이용하여 열안정성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[105]

[106] [실시에 7]

[107] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로, 폴리올레핀 엘라스토머(D1)을 더 포함하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[108]

[109] [실시에 8]

[110] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로, 폴리올레핀 엘라스토머(D1) 대신에 에틸렌 메틸 아크릴레이트 공중합체(D2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하였다.

[111]

[112] [실시에 9]

[113] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로, 폴리올레핀 엘라스토머(D1) 대신에 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(D3)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하였다.

[114]

[115] [실시에 10]

[116] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로, 에틸렌 메틸 아세테이트(D2)를 더 포함하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 실시하였다.

[117]

[118] [실시에 11]

[119] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로, 칼슘 스테아레이트(C1) 대신에 마그네슘 스테아레이트(C2)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 실시하였다.

[120]

[121] [실시에 12]

[122] 황산바륨의 함량을 55중량%로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[123]

[124] [비교예 1 내지 2]

[125] 하기 표 1과 같은 성분 함량으로 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[126]

[127] (평가)

[128]

[129] (1) 열안정성(VDA275법)

[130] 크기 100 mm x 40 mm x 2 mm의 성형품을 물 50 ml가 담긴 1L용량의 병에 물에 닿지 않게 고정시킨 후 밀봉하였다. 이와 같이 장치된 병을 60°C에서 3시간 방치한 후, 물에 포집된 CH₂O 함량을 UV분광광도계로 분석하여 성형품의 CH₂O 발생량을 측정하였다. 이 값이 낮을수록 열안정성이 좋음을 나타낸다.

[131]

[132] (2) 내마찰마모성

[133] 외경이 25.6 mm, 내경이 20 mm 및 높이가 15 mm인 관통형 시험편을 사출성형한 후 시험기기(트러스트 타입(Trust Type) 마찰마모 시험기)에 고정시키고, 가압하중 6.6 kgf 및 선속도 10 cm/s의 구동조건으로 시험을 실시한다. 이때, 하기 식을 이용하여 동마찰계수와 비마모량을 계산하여 내마찰마모성을 평가하였다. 얻어진 동마찰계수 및 비마모량이 작을수록 우수한 내마찰마모성을 나타낸다.(단, 시험시간은 2시간)

[134] * 동마찰계수 = (마찰력(kgf)×10 cm)/(가압하중(kgf)×1.14 cm))

[135] * 비마모량 = 마모중량(mg)/(밀도(mg/mm³)×가압하중(kgf)×주행거리(km))

[136]

[137] [Table 1]

구분	실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4	실 시 예 5	실 시 예 6	실 시 예 7	실 시 예 8	실 시 예 9	실 시 예 10	실 시 예 11	실 시 예 12	비 교 예 1	비 교 예 2
(A)폴리옥시메틸렌(중량%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	45	100	75
(B)황산바륨(중량%)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	55	-	25
(C1) 칼슘스테아레이트(중량부)	0.1	0.3	0.5	1	2	3	2	2	2	2	-	2	-	-
(C2) 마그네슘스테아레이트(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-
(D1)폴리올레핀엘라스토머(중량부)	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	0.5	-	-	-	-
(D2) EMA(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	0.5	-	-	-	-
(D3) EVA(중량부)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-

[138]

[139] [Table 2]

구 분	실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 예 4	실 시 예 5	실 시 예 6	실 시 예 7	실 시 예 8	실 시 예 9	실 시 예 10	실 시 예 11	실 시 예 12	비 교 예 1	비 교 예 2
VD A27 5(mg/kg)	234	92	50	31	22	20	18	19	19	18	120	87	4	×

[140]

[141] [Table 3]

구분	실시예 5	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 12	비교예 2
동마찰계수	0.49	0.34	0.33	0.34	0.33	0.56	분해(평가 불가)
비마모량(m ³ /kgf.km)	8.0	0.5	1.8	1.8	1.0	13	분해(평가 불가)

[142]

[143] 상기 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예들은 황산바륨의 높은 함량에도 불구하고, 금속 스테아레이트의 함량이 높을수록 우수한 열 안정성을 나타내어 유기휘발성 물질이 방출되는 것을 현저히 낮출 수 있었다. 반면, 비교예 1은 황산바륨을 포함하고 있지 않아 낮은 CH₂O 값을 나타내었지만, 비교예 2는 분해되어 평가할 수 없었다. 또한, 상기 표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 5, 7 내지 10 및 12는 우수한 동마찰계수 및 비마모량을 나타내어 내마찰마모성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[144]

[145] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[146] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 폴리옥시메틸렌, (b) 황산바륨 및 (c) 금속 스테아레이트를 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
(d) 폴리올레핀계 화합물을 더 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 (a) 폴리옥시메틸렌 및 (b) 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 (c) 금속 스테아레이트를 0.05 내지 10 중량부 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 4] 제 2항에 있어서,
상기 (a) 폴리옥시메틸렌 및 (b) 황산바륨으로 이루어진 기초 수지 100중량부에 대하여 (d1) 폴리올레핀계 화합물을 0.05 내지 10 중량부 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 금속 스테아레이트는 칼슘 스테아레이트, 아이런 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트, 구리 스테아레이트, 리튬 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 바륨 스테아레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 6] 제 2항에 있어서,
상기 폴리올레핀계 화합물은 폴리올레핀 엘라스토머, 에틸렌 비닐 아세테이트, 에틸렌 알킬 아크릴레이트, 선형 저밀도 폴리에틸렌 및 고밀도 폴리에틸렌으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 폴리올레핀계 수지에 말레산 무수물을 그래프트시킨 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지를 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 말레산 무수물은 말레산 무수물로 개질된 폴리올레핀계 수지의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량% 포함되는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 황산바륨은 평균입경이 0.1 내지 100 μm 인 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 조성물은 금속 입자를 더 포함하는 아세탈 수지 조성물.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 조성물은 산화방지제, 포름알데히드 또는 포름산 제거제, 열

안정제, 산화방지제, 윤활제, 충격개질제, 항균제, 가공조제, 충전제, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 난연제, 보강제, 광안정제, 안료, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하는 아세탈 수지 조성물.

[청구항 11]

제1항 내지 제10항 중에서 선택된 어느 하나의 조성물을 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009132**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 59/02(2006.01)i, C08K 3/10(2006.01)i, C08K 3/30(2006.01)i, C08L 23/00(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 59/02; B65B 57/10; C08K 9/12; C09C 1/36; B65D 83/14; C08L 59/00; G01V 15/00; C08K 3/10; C08K 3/30; C08L 23/00

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: polyoxymethylen, polyacetal, metal stearate, metal particle, polyolefin-based compound, barium sulfate, steric hindrance phenol-based compound, anti oxidant, moldings, detector, stainless steel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0097045 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 02 October 2007 See abstract; claims 1-20; and tables 1 and 2.	1-11
A	KR 20-2013-0007177 U (ILLINOIS TOOL WORKS INC.) 13 December 2013 See abstract; paragraphs [0008] and [0015]-[0022]; and claims 1-20.	1-11
A	KR 10-2006-0102417 A (KOLON CORPORATION) 27 September 2006 See abstract; examples 1-9; and claims 1-5.	1-11
A	KR 10-2005-0063178 A (KOREA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.) 28 June 2005 See abstract; paragraphs [0039]-[0042]; and claims 1-5.	1-11
A	US 6177113 B1 (KRESS, John E. et al.) 23 January 2001 See abstract; column 2, line 7 - column 4, line 40; and example 1.	1-11



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

27 NOVEMBER 2015 (27.11.2015)

Date of mailing of the international search report

30 NOVEMBER 2015 (30.11.2015)

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/KR2015/009132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0097045 A	02/10/2007	CN 101061178 A	24/10/2007
		EP 1828308 A2	05/09/2007
		EP 1828308 B1	04/01/2012
		JP 2008-520816 A	19/06/2008
		US 2006-0111473 A1	25/05/2006
		WO 2006-057975 A2	01/06/2006
		WO 2006-057975 A3	13/07/2006
KR 20-2013-0007177 U	13/12/2013	CA 2831263 A1	04/10/2012
		CN 103517856 A	15/01/2014
		EP 2688812 A1	29/01/2014
		KR 10-2015-0046196 A	29/04/2015
		US 2012-0241589 A1	27/09/2012
		US 8980982 B2	17/03/2015
		WO 2012-134981 A1	04/10/2012
KR 10-2006-0102417 A	27/09/2006	NONE	
KR 10-2005-0063178 A	28/06/2005	CN 1898322 A	17/01/2007
		CN 1898322 C	17/01/2007
		EP 1706456 A1	04/10/2006
		JP 2007-515539 A	14/06/2007
		JP 4401391 B2	20/01/2010
		US 2007-0276070 A1	29/11/2007
		WO 2005-061618 A1	07/07/2005
US 6177113 B1	23/01/2001	EP 0729707 A2	04/09/1996
		EP 0729707 A3	18/08/1999
		US 5615559 A	01/04/1997
		US 5644926 A	08/07/1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 59/02(2006.01)i, C08K 3/10(2006.01)i, C08K 3/30(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 59/02; B65B 57/10; C08K 9/12; C09C 1/36; B65D 83/14; C08L 59/00; G01V 15/00; C08K 3/10; C08K 3/30; C08L 23/00

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: 폴리옥시메틸렌, 폴리아세탈, 금속 스테아레이트, 금속 입자, 폴리올레핀계 화합물, 황산바륨, 입체장애 페놀계 화합물, 산화방지제, 성형품, 검출기, 스테인레스 스틸

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0097045 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2007.10.02 요약; 청구항 1-20; 및 표 1 및 2 참조.	1-11
A	KR 20-2013-0007177 U (일리노이즈 툴 워크스 인코포레이티드) 2013.12.13 요약; 단락 [0008] 및 [0015]-[0022]; 및 청구항 1-20 참조.	1-11
A	KR 10-2006-0102417 A (주식회사 코오롱) 2006.09.27 요약; 실시예 1-9; 및 청구항 1-5 참조.	1-11
A	KR 10-2005-0063178 A (한국엔지니어링플라스틱 주식회사) 2005.06.28 요약; 단락 [0039]-[0042]; 및 청구항 1-5 참조.	1-11
A	US 6177113 B1 (KRESS, JOHN E. 등) 2001.01.23 요약; 컬럼 2, 라인 7 - 컬럼 4, 라인 40; 및 실시예 1 참조.	1-11

☐ 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

2015년 11월 27일 (27.11.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 11월 30일 (30.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0097045 A	2007/10/02	CN 101061178 A EP 1828308 A2 EP 1828308 B1 JP 2008-520816 A US 2006-0111473 A1 WO 2006-057975 A2 WO 2006-057975 A3	2007/10/24 2007/09/05 2012/01/04 2008/06/19 2006/05/25 2006/06/01 2006/07/13
KR 20-2013-0007177 U	2013/12/13	CA 2831263 A1 CN 103517856 A EP 2688812 A1 KR 10-2015-0046196 A US 2012-0241589 A1 US 8980982 B2 WO 2012-134981 A1	2012/10/04 2014/01/15 2014/01/29 2015/04/29 2012/09/27 2015/03/17 2012/10/04
KR 10-2006-0102417 A	2006/09/27	없음	
KR 10-2005-0063178 A	2005/06/28	CN 1898322 A CN 1898322 C EP 1706456 A1 JP 2007-515539 A JP 4401391 B2 US 2007-0276070 A1 WO 2005-061618 A1	2007/01/17 2007/01/17 2006/10/04 2007/06/14 2010/01/20 2007/11/29 2005/07/07
US 6177113 B1	2001/01/23	EP 0729707 A2 EP 0729707 A3 US 5615559 A US 5644926 A	1996/09/04 1999/08/18 1997/04/01 1997/07/08