



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08J 5/06 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년07월23일

(11) 등록번호

10-0742064

(24) 등록일자

2007년07월16일

(21) 출원번호	10-2005-0085612	(65) 공개번호	10-2006-0051283
(22) 출원일자	2005년09월14일	(43) 공개일자	2006년05월19일
심사청구일자	2005년09월14일		

(30) 우선권주장	JP-P-2004-00286264	2004년09월30일	일본(JP)
	JP-P-2005-00224320	2005년08월02일	일본(JP)

(73) 특허권자
 도요다 고세이 가부시키가이샤
 일본국 아이치肯 니시카스가이군 하루히쵸 오아자 오치아이 아자나가하타 1반지

도요다 지도샤 가부시키가이샤
 일본 아이찌켄 도요다시 도요다조 1반지

(72) 발명자
 츠츠미 다이스케
 일본국 아이치肯 니시카스가이군 하루히쵸 오아자 오치아이아자나가하
 타 1반지 도요다 고세이 가부시키가이샤 내

하야시 코이치로
 일본국 아이찌켄 도요다시 도요다조 1반지 도요다 지도샤가부시키가이
 샤 내

야스나가 켄이치
 일본국 아이찌켄 도요다시 도요다조 1반지 도요다 지도샤가부시키가이
 샤 내

(74) 대리인
 최달용

(56) 선행기술조사문현
 EP 1116571 A1
 US 2002/052440 A1
 EP 0491043 A1
 US 5294461 A

심사관 : 박노춘

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 수지 조성물 및 수지 성형품 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수지 성형품(특히 연료계 부품)의 특정한 성질(특히 연료 배리어성)과 내충격성과의 양립을 도모하기 위한 것으로서, 상기 목적을 달성하기 위한 해결 수단에 있어서, 수지 성형품은, 열가소성 수지(1)의 매트릭스중에, 해당 열가소성

수지보다도 용점이 높은 또는 불용성의 길이 4 내지 20mm의 섬유(2)가 분산되어 있는 것이다. 수지 성형품은, 열가소성 수지의 용점보다 높고 또한 섬유의 용점보다 낮은 성형 온도로 성형된다. 본 발명은 연료에 폭로되는 연료계 부품(연료 탱크 등)에 바람직하게 적용할 수 있고, 그 경우, CE10에 대한 65°C에서의 연료 투과 계수가 $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} / \text{MPa}$ 이하인 열가소성 수지를 이용하는 것이 바람직하다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

[삭제]

청구항 2.

[삭제]

청구항 3.

폴리아세탈(POM) 수지에, 상기 폴리아세탈 수지보다도 용점이 높은 또는 불용성의 길이 4 내지 20mm의 폴리에틸렌테레프탈레이트(Poly-ethylene terephthalate) 섬유가 혼합되고,

상기 폴리아세탈 수지는, 툴루엔/이소옥탄/에탄올의 혼합 체적비가 45/45/10의 조성의 시험 연료에 대한 65°C에서의, 차압식 가스 투과율 측정 시험기를 사용하여 측정된 연료 투과 계수가 $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} / \text{MPa}$ 이하인 것을 특징으로 하는 연료에 폭로되는 연료계 부품용의 수지 조성물.

청구항 4.

[삭제]

청구항 5.

[삭제]

청구항 6.

폴리아세탈(POM) 수지의 매트릭스 중에, 상기 폴리아세탈 수지보다도 용점이 높은 또는 불용성의 길이 4 내지 20mm의 폴리에틸렌테레프탈레이트(Poly-ethylene terephthalate) 섬유가 분산되어 있고,

상기 폴리아세탈 수지는, 툴루엔/이소옥탄/에탄올의 혼합 체적비가 45/45/10의 조성의 시험 연료에 대한 65°C에서의, 차압식 가스 투과율 측정 시험기를 사용하여 측정된 연료 투과 계수가 $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} / \text{MPa}$ 이하인 것을 특징으로 하는 연료에 폭로되는 연료계 부품으로서의 수지 성형품.

청구항 7.

[삭제]

청구항 8.

폴리아세탈(POM) 수지에, 상기 폴리아세탈 수지보다도 용점이 높은 또는 불용성의 길이 4 내지 20mm의 폴리에틸렌테레프탈레이트(Poly-ethylene terephthalate) 섬유를 혼합하고, 상기 폴리아세탈 수지의 용점보다 높고 또한 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유의 용점보다 낮은 성형 온도로 사출 성형하는 것을 특징으로 하는 연료에 폭로되는 연료계 부품으로서의 수지 성형품의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

기술분야

본 발명은, 수지 조성물 및 수지 성형품 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 연료에 폭로되는 연료 탱크 등의 연료계 부품에 적합한 것이다.

종래기술

자동차용의 수지제의 연료 탱크에는, 블로우 성형으로 일체 형성한 것과, 사출 성형으로 2분할 형성한 분할 성형체끼리를 용착부에서 용착하여 이루어지는 것이 있지만, 어느쪽이든 내(耐)연료 배리어성과 내충격성을 양립시킬 필요가 있다.

(1) 블로우 성형으로 일체 형성한 연료 탱크에서는, 복수층의 패리슨을 이용함으로써 복수층 구조를 용이하게 실현할 수 있기 때문에, 내충격성에 우수하지만 연료 배리어성에 뒤떨어지는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 수지로 이루어지는 베이스 층과, 연료 배리어성에 우수한 에틸렌비닐알코올(EVOH) 공중합체 수지로 이루어지는 배리어층을 적층한 다층 구조체가 검토되어 있다(특히 문헌 1, 2). 그러나, 블로우 성형에 의한 연료 탱크는, 사출 성형과 비교하면 생산성이 뒤떨어지거나, 형상 자유도에 한계가 있거나, 블로우 성형에서 단말(端末)을 끼워 찌부러뜨리는 핀치부나 벨브 등의 부품을 부착하기 위해 가공하는 부착구멍부 등의 특수 부위에서 배리어층이 불연속으로 되고 일반부위에 비하여 연료 투과가 증가한다는 문제가 있다.

(2) 다른한편, 사출 성형으로 2분할 형성한 분할 성형체끼리를 용착부에서 용착하여 이루어지는 연료 탱크에서는, 블로우 성형에 비하면 생산성에 우수하고, 특수 부위에서도 일반부위에 비하여 연료 투과가 그다지 변하지 않는다는 이점이 있다. 그러나, 사출 성형으로는 복수층 구조의 실현이 곤란하기 때문에, 단층으로 연료 배리어성과 내충격성에 우수한 사출 성형 재료를 채용하는 것이 중요하게 된다. 지금까지의 경우, 사출 성형 재료로서는 주로 나일론6, 나일론12가 검토되고 있지만(특히 문헌 3), 메탄올이나 에탄올 등의 알코올을 포함하는 연료의 투과가 크다는 문제가 있다. 또한, 최근에는 연료 배리어성에 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 폴리페닐렌술피드(PPS) 수지와, 내충격성을 늘리는 올레핀계 수지와의 블렌드 도 검토되어 있지만(특히 문헌 4), 사출 성형에서의 유동성이 부족하다는 문제가 있다.

[특히 문헌 1] 특개평6-340033호 공보

[특히 문헌 2] 특개평6-191296호 공보

[특히 문헌 3] 실원소61-89188호(실개소62-20922호)의 마이크로 필름

[특히 문헌 4] 특개2002-226707 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

또한, PPS 수지와 올레핀계 고분자와의 블렌드에서는, 장기적으로 보면, 도 6에 실선으로부터 2점 쇄선으로의 변화로 나타낸 바와 같이, PPS 수지(51)중의 올레핀계 고분자(52)에 연료가 저장되어 팽윤(澎潤)에 의한 치수 변화가 일어날 가능성이 있다. 올레핀계 고분자는 내연료 유성(油性)에 뒤떨어지기 때문에, 연료에 용해 또는 팽윤하는 것이 일반적이기 때문이다.

본 발명은, 상기 과제를 해결하고, 특정한 성질(특히 연료 배리어성)에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 열가소성 수지에 관해 그 내충격성을 높임에 의해, 특정한 성질(특히 연료 배리어성)과 내충격성과의 양립을 도모할 수 있는 수지 조성물 및 수지 성형품(특히 연료계 부품)을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

(1) 본 발명의 수지 조성물은 열가소성 수지에, 해당 열가소성 수지보다도 융점이 높은 또는 불융성(不融性)의 길이 4 내지 20mm의 섬유가 혼합된 것을 특징으로 하고 있다.

(2) 본 발명의 수지 성형품은, 열가소성 수지의 매트릭스중에, 해당 열가소성 수지보다도 융점이 높은 또는 불융성의 길이 4 내지 20mm의 섬유가 분산되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

(3) 본 발명의 수지 성형품의 제조 방법은 열가소성 수지에, 해당 열가소성 수지보다도 융점이 높은 또는 불융성의 길이 4 내지 20mm의 섬유를 혼합하고, 상기 열가소성 수지의 융점보다 높고 또한 상기 섬유의 융점보다 낮은 성형 온도로 성형하는 것을 특징으로 하고 있다.

a : 열가소성 수지

열가소성 수지로서는, 특히 한정되지 않지만, 바람직한 것으로서 다음의 것을 예시할 수 있다.

(1) 후술하는 연료계 부품의 성형에 적용하는 경우, 연료 배리어성이 높은 열가소성 수지, 구체적으로는 툴루엔/이소옥탄/에탄올의 혼합 체적비가 45/45/10의 조성의 시험 연료(이하 「CE10」이라고 한다)에 대한 65°C에서의 연료 투과 계수가 $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} / \text{MPa}$ 이하인 열가소성 수지가 바람직하다.

(2) 내연료 유성에 우수한 열가소성 수지, 구체적으로는 65°C에서의 CE10에 의한 포화팽윤량이 10질량% 이하인 열가소성 수지가 바람직하다.

(3) 유동성이 높은 열가소성 수지, 구체적으로는 ASTM-D1238에 따라 측정한 멜트 플로우 레이트(MFR)(5000g 하중)가 15g/10분 이상인 열가소성 수지가 바람직하다.

(4) 종류로서는 폴리아세탈 수지, 폴리에스테르 수지, 케톤 수지, 폴리아미드 수지 및 불소계 수지의 군으로부터 선택된 1종(단체) 또는 2종 이상의 블렌드인 것이 바람직하다.

(5) 상기 (1), (2), (3)의 어느 하나 또는 2개 이상의 조건을 충족시키는 상기 (4)의 종류의 열가소성 수지가 보다 바람직하고, 그 몇개인가의 예를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

재료 종류	재료명	융점 [°C]	연료투과계수【 $m^3 \cdot m/m^2 \cdot sec/MPa$ 】	비고
폴리아세탈	homoPOM	190	1.7×10^{-12}	
	co-POM	165	6.3×10^{-12}	
폴리에스테르	PBT	220	1.4×10^{-12}	PET도 가능
	PEN		4.9×10^{-12}	
	PBN		4.7×10^{-12}	
케톤 수지	지방족		5.5×10^{-13}	
	PEEK		1.3×10^{-13}	
폴리아미드	PA11	185	6.0×10^{-12}	모든 PA 가능
	PA12	175	2.0×10^{-12}	
	PA6	215	3.1×10^{-12}	
	PA66	265	3.9×10^{-13}	
	MXD6	240	1.2×10^{-13}	
불소계	ETFE	200	6.0×10^{-13}	기타, PTFE, PVdF, FEP, PFA 등
기타	EVOH	190	6.6×10^{-14}	
	PPS	280	5.7×10^{-14}	
	PEI	—	8.9×10^{-15}	

또한, 표 1중 연료 투과 계수는, 시판의 차압식 가스 투과율 측정 시험기(GTR 테크 주식회사 제 : 형번 GTR-30XVT)를 사용하여 측정하였다. 도 3에 도시한 바와 같이, 동 시험기의 항온조(31) 내에 일정 온도하에 세트된 시료대(32)의 소결 금속(38)상에 시험막(S)을 세트하고, 시험막(S)의 주위를 누르는 액 밀봉용 치구(33)를 시료대(32)에 볼트 고정한다. 다음에, 시험막(S) 위에 시험 연료(F)로서의 CE10을 쏟고, 액 밀봉용 치구(33)의 윗뚜껑(34)을 닫는다. 이렇게 하여 시험막(S)의 상면을 시험 연료(F)에 폭로하고, 시험막(S)의 아래를 진공 펌프(35)로 감압하고, 이 상태 그대로 일정 온도하에서 방치하여 시험막(S)을 정상화(定常化) 시킨다. 정상화 후, 일정 시간당에 시험막(S)을 투과한 시험 연료(F)를 계량관(36)을 통하여 트랩 하고, 가스 크로마토그래피(37)에 주입하여 피크를 검출하여 정성·정량하였다. 정량은, 미리 가스 크로마토그래피(37)에 규정량의 CE10중의 각각의 성분을 주입하여 피크를 검출하고, 각 성분량과 피크 면적과의 관계를 나타내는 검량선을 구하여 두고, 이 검량선에 상기 일정 시간당의 투과에 의한 피크를 적용시켜서 행하였다.

b : 섬유

섬유로서는, 상기한 바와 같이 열가소성 수지보다도 융점이 높은 또는 불용성의 길이 4 내지 20mm의 섬유이다. 열가소성 수지보다도 융점이 높은 또는 불용성의 섬유로 한 것은, 열가소성 수지의 용융에 대해 섬유 형태를 유지하기 위해서이다. 또한, 길이 4 내지 20mm의 섬유로 한 것은, 4mm 미만이면 내충격성을 높이는 효과가 저하되고, 20mm을 넘으면 성형품의 외관이 저하되는 경향이 있기 때문이다. 보다 바람직하게는 길이 6 내지 10mm의 섬유이다. 섬유에 관해, 그 밖은 특허 한정되지 않지만, 바람직한 것으로서 다음의 것을 예시할 수 있다.

(1) 유기 섬유 또는 카본 섬유인 것. 그 밖의 섬유(예를 들면 유리 섬유)는 채용 가능하기는 하지만, 제외하여도 좋다.

(2) 유기 섬유의 종류로서는 셀룰로오스 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리비닐알코올계 섬유, 폴리 염화 비닐계 섬유, 폴리 염화 비닐리덴계 섬유, 폴리올레핀계 섬유, 폴리우레탄계 섬유, 폴리알킬렌파라옥시벤조에이트 섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 섬유의 군으로부터 선택된 1종(단체) 또는 2종 이상의 혼합인 것이 바람직하다. 그 몇개인가의 예를 카본 섬유와 동시에 표 2에 나타낸다.

[표 2]

섬유 종류	섬유명	융점 [°C]
셀룰로오스	레이온	불용
	큐프라	불용
	아세테이트	불용
폴리아미드	나일론6	215
	나일론66	265
	아라미드(전방향족)	불용
폴리에스테르	PET	245
	PBT	220
폴리비닐알코올계	비닐론	230
폴리 염화 비닐계	염화 비닐	180
폴리 염화 비닐리덴계	염화 비닐리텐	212
폴리올레핀계	폴리에틸렌	120
	폴리프로필렌	160
폴리우레탄계	폴리우레탄	100
폴리알킬렌파라옥시벤조에이트계	벤조에이트	불용
기타	폴리테트라플루오로에틸렌	불용
	폴리페닐렌설파이트	285
	카본	불용

c : 열가소성 수지와 섬유와의 조합

- (1) 불용성의 섬유는, 어떤 열가소성 수지에도 혼합할 수 있다.
- (2) 열용해성의 섬유는, 보다 융점이 높은 어떤 열가소성 수지에도 혼합할 수 있다.
- (3) 구체적인 조합으로서, 표 3의 좌란의 열가소성 수지와 우란의 섬유와의 조합을 예시할 수 있다.

[표 3]

수지	섬유
PBT	PET, PA66, 비닐론, 셀룰로오스, 불소계, 폴리페닐렌설파이트, 아라미드, 카본
POM	PET, PBT, PA6, PA66, 비닐론, 셀룰로오스, 불소계, 폴리페닐렌설파이트, 아라미드, 카본
나일론6	레이온, 나일론66, 아라미드, 폴리페닐렌설파이트

d : 그 밖의 첨가물

열가소성 수지에는, 섬유 외에 첨가물을 첨가하여도 좋고, 다음의 것을 예시할 수 있다.

(1) 산화 방지제

(2) 개질제 : 커플링제, 가소제, 결정핵제, 금속 비누, 이형제, 착색 방지제, 활제, 자외선 방지제, 착색제, 난연제, 발포제 등의 통상의 개질제를 배합할 수 있다.

(3) 충전제

e : 수지 조성물의 혼합비율

수지 조성물의 혼합비율은, 섬유가 5 내지 50질량%이고, 열가소성 수지와 그 밖의 첨가물이 잔부(殘部)인 것이 바람직하다. 섬유가 5질량% 미만이면, 내충격성을 높인 효과가 저하되고, 섬유가 50질량%를 넘으면, 성형 가공성(외관·용착성)이 저하되는 경향이 있기 때문이다. 보다 바람직하게는, 섬유가 20 내지 40질량%이다.

f : 수지 조성물의 제조 방법

수지 조성물의 제조 방법(열가소성 수지와 섬유와의 혼합 방법)은, 특히 한정되지 않지만, 다음에 예시하는 방법이 바람직하다. 도 1(a)에 도시한 바와 같이, 수지 압출기 선단에 부착한 크로스 헤드(8)에, 용융한 열가소성 수지(1)를 공급함과 함께, 복수개의 연속상태의 섬유(2)를 공급한다. 해당 섬유(2)의 공급은, 복수개의 모노필라멘트로 이루어지는 섬유 다발(絲)(2a)을 보빈(9)에 감아 두고, 해당 보빈(9)으로부터 복수개의 섬유 다발(2a)을 보내는 등으로 행할 수 있다. 크로스 헤드(8)로부터, 끌어당겨 가지런하게 한 복수개의 섬유에 열가소성 수지가 코팅된 상태의 장척체(長尺體)(3)를 압출하고, 그 장척체(3)를 소정의 길이(이 길이가 섬유의 길이로 된다)의 펠릿(4)으로 컷트함에 의해, 펠릿상태의 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 이 펠릿(4)을 사출 성형기 등의 혼련기에서 용융 및 혼합함에 의해 용융상태의 수지 조성물을 얻을 수 있다.

g : 섬유의 분산 상태

도 1(b)는, 용융상태의 수지 조성물 또는 그것에 의해 성형된 수지 성형품에 있어서의 마이크로 조직을 모식적으로 예시한 확대도이고, 열가소성 수지(1)의 매트릭스중에 섬유(2)가 모노필라멘트 단위로 분리하여 분산된 상태(모노필라멘트의 일부가 서로 부분적으로 뒤얽혀 있어도 좋다)를 나타내고 있다. 이와 같은 분산 상태가 바람직하다고 생각된다. 섬유(2)는 열가소성 수지(1)보다도 용점이 높은 또는 불용성의 것이기 때문에, 열가소성 수지(1)의 용융에도 관계없이 섬유 형태를 유지하고 있다. 또한, 상기한 바와 같이 섬유(2)의 섬유 길이가 4mm 이상이면, 동 도면에 도시되어 있는 바와 같이 뒤얽힘이 많아진다. 이와 같이 섬유(2)가 분산되어 있으면, 수지 성형품에 충격력이 가해졌을 때, 열가소성 수지(1)의 매트릭스와 섬유(2) 사이의 마찰에 의해 충격 에너지가 흡수되고, 내충격성이 높아지는 것이 아닌가 하고 추정된다. 특히 섬유(2)의 섬유 길이 4 내지 20mm의 장섬유이면, 그 마찰도 많아지고, 또한 뒤얽힘이 많아지는 것도 서로 어울려서 내충격성이 보다 높아지는 것이라고 생각된다.

h : 수지 성형품

수지 성형품은, 특정 용도의 물품으로 한정되지 않고, 자동차의 부품, 내장품, 전기 전자 장치의 부품·케이스, 기계 장치의 부품·케이스, 실내 장식품의 본체·케이스 등, 각종 용도의 수지 성형품에 실시할 수 있다. 특히, 연료 배리어성에 우수한 열가소성 수지에 섬유를 혼합함에 의해, 연료 배리어성과 내충격성이 양립하기 때문에, 연료에 폭로되는 연료계 부품에 바람직하게 적용할 수 있다. 연료계 부품으로서는 연료 탱크, 밸브, 연료 호스, 연료 호스 조인트, 연료 펌프, 연료 펌프 하우징, 캐니스터 등을 예시할 수 있고, 특히 연료 탱크에 적합하다.

i : 성형 방법

수지 성형품의 성형 방법으로서는, 특히 한정되지 않지만, 용융 성형(사출 성형, 사출 프레스 성형 등), 블로우 성형, 압출 성형, 스템핑 성형, 진공 성형, 압공(壓空) 성형, 슬래시 성형, 압축 성형 등을 예시할 수 있다. 특히 연료계 부품의 경우는 용융 성형이 바람직하다.

j : 성형 온도

수지 성형품의 성형 방법은, 상기한 바와 같이 상기 열가소성 수지의 용점보다 높고 또한 상기 섬유의 용점보다 낮은 성형 온도이지만, 바람직하게는 상기 열가소성 수지의 용점보다 10 내지 50°C 높고 또한 상기 섬유의 용점보다 20 내지 30°C 이상 낮은 성형 온도이다. 열가소성 수지의 용융을 확실하게 함과 함께, 섬유의 용융을 확실하게 방지하기 위해서이다.

본 발명의 수지 조성물 및 수지 성형품 및 그 제조 방법에 의하면, 특정한 성질에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 열가소성 수지에 관해 그 내충격성을 높임으로써, 특정한 성질과 내충격성과의 양립을 도모할 수 있다. 특히, 연료 배리어성에 우수한 열가소성 수지를 이용한 수지 조성물 및 연료계 부품에 의하면, 연료 배리어성에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 열가소성 수지에 관해 그 내충격성을 높임으로써, 연료 배리어성과 내충격성과의 양립을 도모할 수 있고, 그로써 용융 성형(사출 성형, 사출 프레스 성형 등)에 의한 단층(單層)의 연료계 부품을 실현할 수 있다.

발명의 구성

도 2는, 연료 배리어성 및 유동성이 높은 열가소성 수지에, 해당 열가소성 수지보다도 용점이 높은 또는 불용성의 섬유를 혼합하여 이루어지는 수지 조성물을 이용하여 제조된 연료 탱크를 도시하고 있다. 마이크로적으로는, 앞에 도시한 도 1(b)와 같이, 열가소성 수지의 매트릭스중에 섬유가 모노 필라멘트 단위로 분리하여 분산되어 있다. 이 연료 탱크는, 사출 성형으로 2분할 형성한 분할 성형체로서의, 하면이 개구한 뒤집힌 바닥이 있는 컵형상의 어퍼 셀(10)과, 상면이 개구한 바닥이 있는 컵형상의 로우 셀(20)을, 용착부(30)에서 용착하여 이루어지는 것이다. 어퍼 셀(10) 및 로우 셀(20)의 일반부의 두께는 약 4mm이고, 내 치수는 폭 약 400mm×속 길이 약 600mm이다. 어퍼 셀(10)의 하면 개구로부터 내천면(内天面)까지의 깊이는 약 150mm이고, 로우 셀(20)의 상면 개구로부터 내저면까지의 깊이는 약 150mm이다. 용착부(30)는, 어퍼 셀(10)의 하단면(11)(도시예에서는 주연(周緣)을 바깥쪽으로 돌출시킨 플랜지(12)를 수반한다)과, 로우 셀(20)의 상단면(21)(마찬가지로 플랜지(22)를 수반한다)을 맞댄 부위이다. 어퍼 셀(10)의 윗면(일반부)에는 부착구멍(13)이 형성되고, 해당 부착구멍(13)에는 펌프 모듈(14)의 부착판(14a)이 맞대어지고, 로크 링(15)에 의해 개스킷(도시 생략)을 사이에 두고 채워져 있다.

이 연료 탱크는, 다음의 공정순으로 제조된다.

- (1) 상기 수지 조성물을, 상기 열가소성 수지의 용점보다 높고 또한 상기 섬유의 용점보다 낮은 성형 온도로, 어퍼 셀용의 성형틀로 사출하여 어퍼 셀(10)을 사출 성형하고, 로우 셀용의 성형틀에 사출하여 로우 셀(20)을 사출 성형한다(도 2(a)).
- (2) 어퍼 셀(10)의 하단면(11)과 로우 셀(20)의 상단면(21)을 열판(熱板) 가열하여 맞대여(열판 용착), 용착부(30)를 형성한다(도 2(b)(c)).
- (3) 어퍼 셀(10)의 부착구멍(13)(사출 성형시에 형성되지만, 그 성형 후의 편침 가로공이라도 좋다)에, 펌프 모듈(14)의 부착판(14a)을 로크 링(15)에 의해 부착한다(도 2(b)).

본 실시 형태의 연료 탱크에 의하면, 다음의 작용 효과를 얻을 수 있다.

- (A) 상기 수지 조성물을 이용하여 어퍼 셀(10) 및 로우 셀(20)을 사출 성형하기 때문에 생산성이 높다. 또한, 상기한 바와 같이 유동성이 높은 열가소성 수지를 이용하기 때문에 성형성에 우수하고, 두께 모자람(언더필)이 생기지 않음과 함께 충격 특성이나 인장 강도가 확보된다.
- (B) 연료 배리어성(특히 가솔린, 알코올에 대한 배리어성)이 높은 열가소성 수지를 이용하여 어퍼 셀(10) 및 로우 셀(20)을 사출 성형하기 때문에, 일반부에서의 연료 투과를 억제할 수 있다. 또한, 용착부(30)에서도 해당 열가소성 수지끼리가 융합한 구조로 되기 때문에, 용착부(30)의 연료 배리어성은 일반부와 동등하고, 연료 투과를 억제할 수 있다.
- (C) 길이 4 내지 20mm의 섬유가 분산되어 있음에 의해 내충격성이 늘어나기 때문에, 내충격성에 우수한 연료 탱크를 얻을 수 있다.

[실시예]

다음 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 수지 조성물에 의해 수지 성형품으로서의 연료 탱크를 성형하고, 성능을 측정 및 비교하였다.

[표 4]

수지	섬유30% (섬유지름 30mm)	형성온도 °C	형성품 중의 섬유 구조	-40°C 충격 강도 J/m	연료투과량 g·mm/m ² /d	포화광윤식의 치수변화율 %
실시 예1 POM(호모타입)	PET	200	O	320	7.5	1.4
실시 예2 POM(코-폴리타입)	PET	200	O	540	7.5	1.4
실시 예3 나일론6	나일론66	240	O	480	1.9	0.4
실시 예4 POM(코-폴리타입)	나일론66	200	O	520	7.0	1.3
실시 예5 PBT	나일론66	240	O	440	2.5	0.4
실시 예6 PBT	아라미드	240	O	480	2.3	0.3
실시 예7 나일론6	아라미드	240	O	500	1.7	0.3
실시 예8 PPS	아라미드	300	O	450	1.1	0.1
비교 예1 POM(호모타입)	—	200	—	53	7.0	1.5
비교 예2 에폭시 에틸렌- α -클라페온- 공중합체	PPS	—	300	—	450	6.3 11.0
비교 예3	PBT	250	x	30	2.5	0.5
비교 예4	나일론6	나일론66	x	20	1.8	0.4

실시예 1 및 실시예 2를 예로 들어 그 상세를 설명하면, 상술한 도 1(a)에 도시한 방법에 의해, 연료 배리어성이 높은 열가소성 수지로서의 POM 수지에, 섬유로서의 길이 6mm의 PET(Poly-ethylene terephthalate) 섬유를 30질량% 혼합한 수지 조성물의 펠릿을 작성하였다. 보다 구체적으로는, 도 1(a)에 도시한 섬유의 공급은, 192개의 모노필라멘트로 이루어지는 섬유 다발(실)(2a)(1670d TEX)의 12개를 크로스 헤드(8)에 보내어 행하였다. 이 펠릿을 사출 성형기(도시 생략)의 혼련 기로 용융 및 혼합하여 형으로 사출하여 상기 연료 탱크의 어퍼 셀과 로우 셀을 성형하였다. 성형 온도는 POM의 용점보다 높고 또한 PET의 용점보다 낮은 약 200°C이다.

실시예 3은, 나일론6 수지에 나일론66 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 나일론6의 용점보다 높고 또한 나일론66의 용점보다 낮은 약 240°C이다.

실시예 4는, POM 수지에 나일론66 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 POM의 용점보다 높고 또한 나일론66의 용점보다 낮은 약 200°C이다.

실시예 5는, PBT 수지에 나일론66 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 PBT의 용점보다 높고 또한 나일론66의 용점보다 낮은 약 240°C이다.

실시예 6은, PBT 수지에 아라미드 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 PBT의 용점보다 높고 또한 아라미드의 용점보다 낮은 약 240°C이다.

실시예 7은, 나일론6 수지에 아라미드 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 나일론6의 용점보다 높고 또한 아라미드의 용점보다 낮은 약 240°C이다.

실시예 8은, PPS 수지에 아라미드 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 PPS의 용점보다 높고 또한 아라미드의 용점보다 낮은 약 240°C이다.

비교예 1은, 섬유를 혼합하지 않는 POM 수지 단체(單體)이고, 성형 온도는 200°C이다.

비교예 2는, PPS 수지에 올레핀계 고무로서의 에폭시 변성 폴리에틸렌 및 에틸렌-α올레핀 공중합체를 총량 30질량% 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 300°C이다.

비교예 3은, PBT 수지에 PET 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 PBT의 용점보다 높고 또한 PET의 용점보다 높은 약 250°C이다.

비교예 4는, 나일론6 수지에 나일론66 섬유를 혼합한 수지 조성물이고, 성형 온도는 나일론6의 용점보다 높고 또한 나일론66의 용점보다 높은 약 260°C이다.

그리고, 실시예 3, 4, 5 및 비교예 2, 3에서의 섬유 길이, 섬유량, 펠릿의 작성 방법, 및 셀의 성형 방법은 실시예 1과 마찬가지이고, 비교예 1에서의 셀의 성형 방법도 실시예 1과 마찬가지이다.

또한, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 수지 조성물 및 각 성형 온도에 의해, 연료 투과량의 측정용 시험편과 아이죠드 충격 강도의 측정용 시험편을 성형하고, 연료 투과량과 아이죠드 충격 강도를 측정하였다. 또한, 연료에 대한 포화팽윤시의 치수 변화율을 측정하였다. 이들의 측정 방법은 후술하는 바와 같다. 이들의 측정 결과를 상기한 표 4에 나타낸다.

[아이죠드 충격 강도의 측정]

사출 성형한 테스트 피스에 후가공하여 노치를 넣고, ASTM-D256에 따라, 온도 분위기 -40°C에서, 노치를 넣은 아이죠드 충격 강도를 측정하였다.

[연료 투과량의 측정(컵법)]

컵법이란, 도 4에 도시한 바와 같은 플랜지가 있는 컵(내경 : 34mm, 컵 내 높이 : 25mm)(40)에, 시험 연료(F)를 17ml 투입하고, 플랜지부(41)에 시험편(S)를 싣고, 또한, 철망(42)을 사이에 두고 누르는 링(43)으로 누르고, 볼트(44)로 세트하고, 계속해서, 이 컵 조립체를 반전시키고, 시험 연료(F)의 일산량(逸散量)을 경시 측정하는 방법이다. 시험 연료(F)는 CE10으로 하고, 65°C로 측정하였다. 수치는, 1mm두께로 환산한 때의 값이다.

[포화팽윤시의 치수 변화율의 측정]

65°C의 CE10에 2000시간 침지한 전과 후에 있어서의, 테스트 피스(ISO3167에 규정된 다목적 시험편 타입 A 중앙부)의 폭방향의 치수를 측정하고, 치수 변화율을 구하였다.

표 4와 같이, 비교예 1은 연료 배리어성에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지고, 비교예 2는 포화팽윤에 의한 치수 변화가 큰 것에 대해, 실시예 1 내지 8은 연료 배리어성, 내충격성 및 내포화팽윤성의 어느것에서도 우수하다. 또한, 비교예 3, 4는, 열가소성 수지보다도 용점이 높은 섬유를 혼합하였음에도 불구하고, 섬유의 용점보다 높은 성형 온도로 사출 성형함으로써, 내충격성에 뒤떨어지는 결과로 되었다. 섬유가 일단 용융하면, 섬유로서의 형태가 남지 않고, 매트릭스와 융합하여 버리기 때문에, 내충격성을 높이는 작용이 발현되지 않게 되는 것이라고 생각된다.

다음에, 실시예 2의 수지 조성물(POM 수지(코폴리 타입)+PET 섬유)의 PET 섬유량을 20, 30, 40질량%로 바꾼 수지 조성물을 다시 작성하고, 성형 온도 약 200°C로 측정용 시험편을 성형하고, 아이죠드 충격 강도를 측정하였다. 그 측정 결과를 다음 표 5에 나타낸다. PET 섬유량 20 내지 40질량%의 어느 경우에도 높은 충격 강도가 얻어지고, 30질량%의 경우에 가장 높은 충격 강도가 얻어졌다. 이 30중량%의 경우의 측정용 시험편의 파단면의 현미경 사진을 도 5에 도시한다.

[표 5]

섬유량(질량%)	20	30	40
-40°C 아이조드 충격 강도(J/m)	380	540	450

다음에, 실시 예 2의 수지 조성물(POM 수지(코폴리 타입)+ PET 섬유)의 PET 섬유 길이를 3, 6, 9mm로 바꾼 수지 조성물을 다시 작성하고, 성형 온도 약 200°C로 측정용 시험편을 성형하고, 아이조드 충격 강도를 측정하였다. 그 측정 결과를 다음 표 6에 나타낸 바와 같이, PET 길이 3 내지 6mm의 어느 경우에도 높은 충격 강도가 얻어지고, 6mm 이상의 경우에 특히 높은 충격 강도가 얻어졌다.

[표 6]

섬유길이(mm)	3	6	9
-40°C 아이조드 충격 강도(J/m)	250	540	530

또한, 본 발명은 상기 실시 형태·실시예로 한정되는 것이 아니고, 예를 들면 이하와 같이, 발명의 취지로부터 일탈하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 구체화할 수도 있다.

- (1) 어퍼 셀(10) 및 로우 셀(20)을 사출 프레스 성형하는 것.
- (2) 본 발명의 수지 조성물을 이용하여, 연료 탱크 이외의 각종 용도의 수지 성형품을 용융 성형하는 것.
- (3) 본 발명의 수지 조성물을 이용하여, 용착부를 갖지 않는 수지 성형품을 용융 성형하는 것.

발명의 효과

본 발명의 수지 조성물 및 수지 성형품 및 그 제조 방법에 의하면, 특정한 성질에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 열가소성 수지에 관해 그 내충격성을 높임으로써, 특정한 성질과 내충격성과의 양립을 도모할 수 있다. 특히, 연료 배리어성에 우수한 열가소성 수지를 이용한 수지 조성물 및 연료계 부품에 의하면, 연료 배리어성에는 우수하지만 내충격성에 뒤떨어지는 열가소성 수지에 관해 그 내충격성을 높임으로써, 연료 배리어성과 내충격성과의 양립을 도모할 수 있고, 그로써 용융 성형(사출 성형, 사출 프레스 성형 등)에 의한 단층(單層)의 연료계 부품을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 수지 조성물을 도시하고, (a)는 펠릿의 제법을 도시한 개략도, (b)는 수지 조성물의 확대도.

도 2는 실시 형태에 관한 연료 탱크의 단면도.

도 3은 연료 투과량의 측정 방법을 도시한 개략도.

도 4는 투과량의 다른 측정 방법을 도시한 개략도.

도 5는 실시 예 2의 아이조드 충격 시험에서 파단한 측정용 시험편의 파단면의 현미경 사진.

도 6은 종래 예의 수지 조성물의 개략도.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1 : 열가소성 수지

2 : 섬유

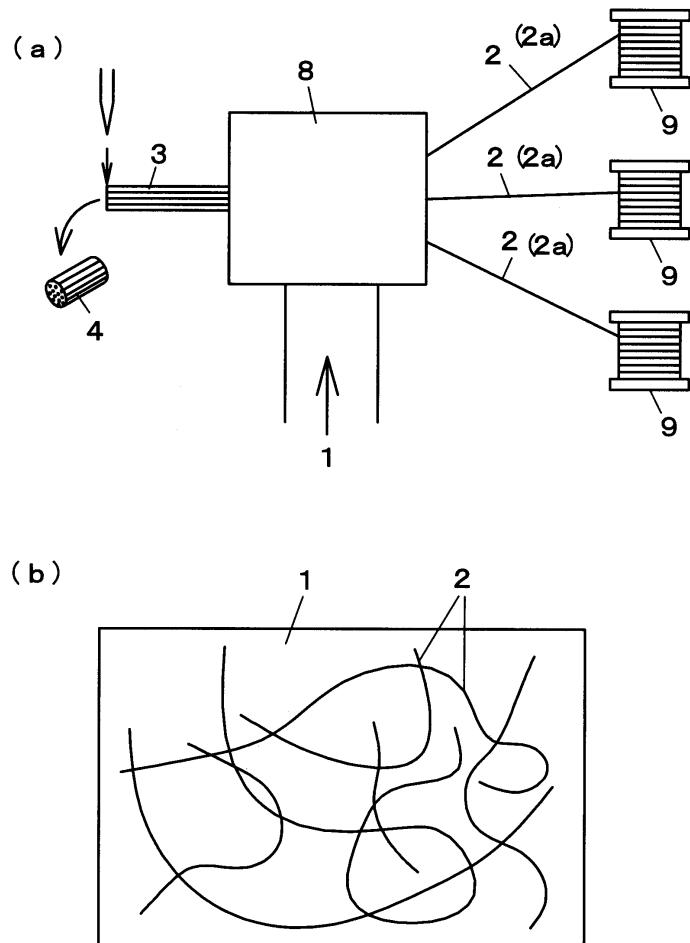
4 : 펠릿

10 : 어퍼 셀

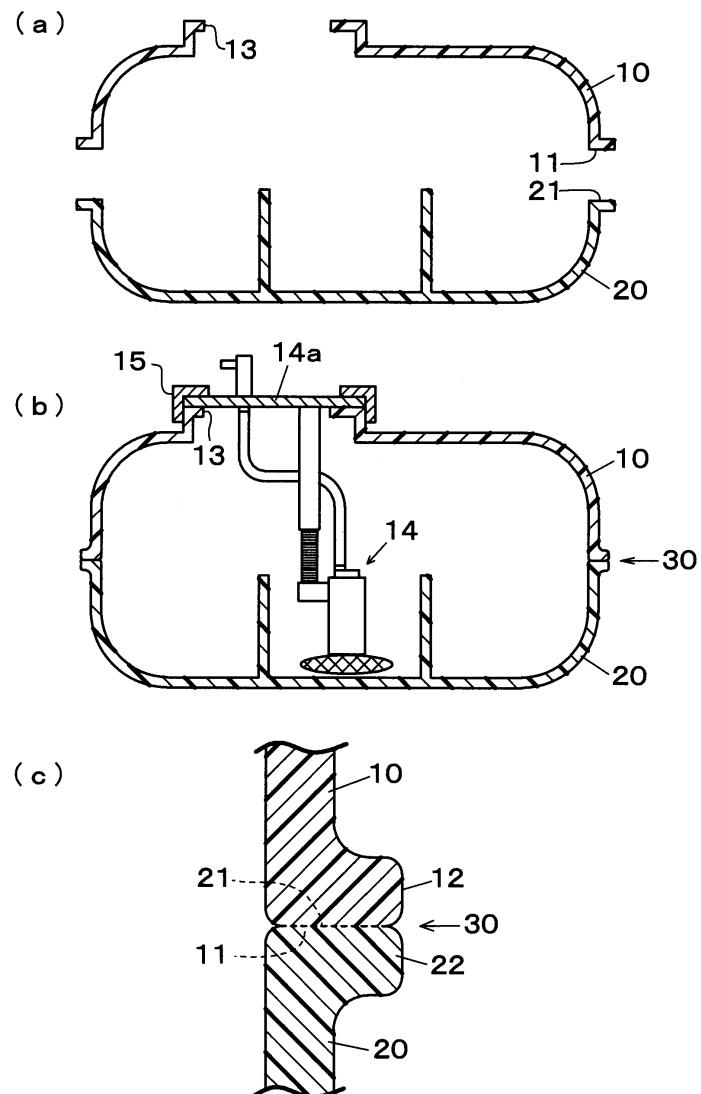
20 : 로우 셀

도면

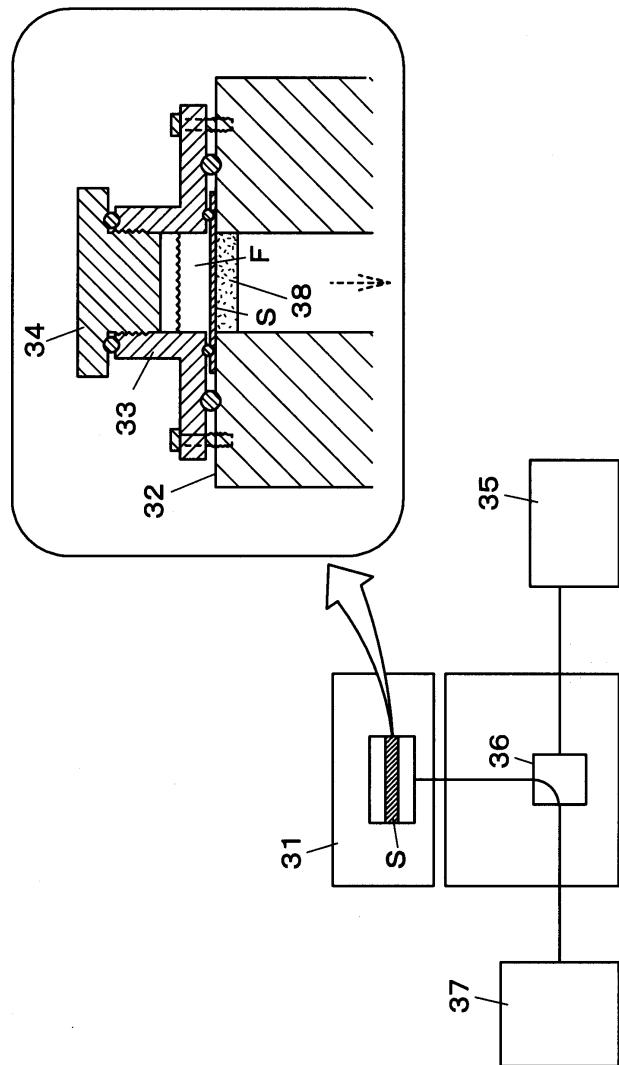
도면1



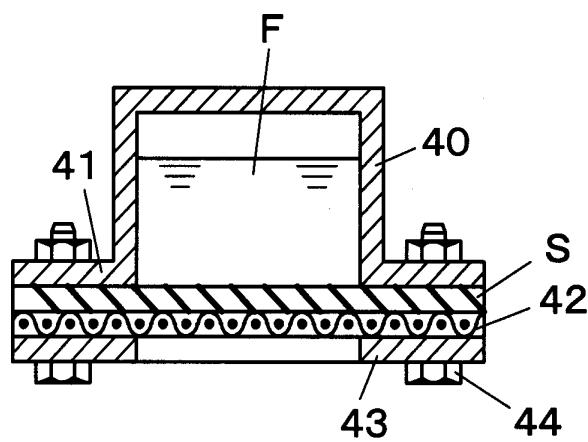
도면2



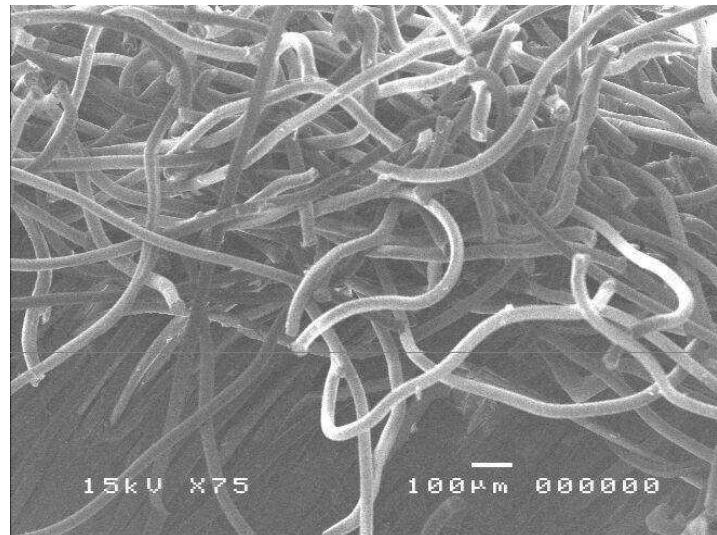
도면3



도면4



도면5



도면6

