



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월11일

(11) 등록번호 10-1664249

(24) 등록일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 73/00 (2006.01) *B29C 45/00* (2006.01)
C08G 67/02 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
F24C 15/08 (2006.01) *F24C 7/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0154631

(22) 출원일자 2014년11월07일

심사청구일자 2014년11월07일

(65) 공개번호 10-2016-0054966

(43) 공개일자 2016년05월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990064241 A*

KR1020110078383 A

KR1019990063385 A

KR1020120004834 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 효성

서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)

(72) 발명자

백승조

경기도 안양시 동안구 달안로 125 한가람두산아파트 106-1104

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 폴리케톤 전자레인지 부품

(57) 요약

본 발명은 폴리케톤 전자레인지 부품에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 사용하여 내충격성, 내습성, 내마모성 및 사출성형성이 우수하고 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓에 적용가능한 폴리케톤 전자레인지 부품에 관한 것이다.

명세서

청구범위

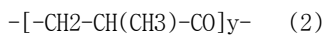
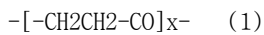
청구항 1

하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.03~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 사출성형하여 제조되고, 상기 폴리케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g 이며,

상기 폴리케톤 공중합체의 중합시 촉매조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이며,

사출성형하여 제조된 전자레인지 부품은 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓이며,

사출성형하여 제조된 전자레인지 부품의 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하이고, 사출 사이클이 20sec 미만인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.



(x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전자레인지 부품은 열변형온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리케톤 전자레인지 부품에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 엔지니어링 플라스틱인 폴리케톤을 전자레인지 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓에 적용하여 내열성 및 내마모성이 우수한 폴리케톤 전자레인지 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자레인지란, 마이크로웨이브 또는/및 히터열을 사용하여 조리물을 가열하는 조리기기이다. 이와 같은 전자레인지에는, 마이크로웨이브의 발진을 위한 마그네트론, 및 히터열을 발생을 위한 히터와 같은 가열원을 포함하는 다양한 부품이 구비된다.

[0003] 또한 전자레인지에는, 상대적으로 고발열하는 부품, 예를 들면, 히터와, 상대적으로 저발열하는 부품, 예를 들면, 마그네트론과 같이, 그 발열량이 상이한 부품이 구비된다.

[0004] 때문에, 전자레인지 부품으로는 PTFE를 사용하여 내열성 소재로 이루어 지는데, 특히 전자레인지 턴테이블 롤러 및 브라켓의 경우 마모가 쉽게 되는 문제가 있었다. 또한, PTFE는 내화학적성은 좋으나 가공 공정상의 약점을 안고 있다. 다른 상업적 플라스틱들과는 달리 PTFE는 성형물을 만들기 위해 희석제에 분산된 PTFE 현탁 분말을

원하는 형태로 몰딩하며, 희석제는 증발에 의해 제거하고 성형품은 용융(melting) 없이 소결(sintering)에 의해 고화(consolidation)된다. 즉, PTFE는 melting이 되지 않아 사출 성형으로 제조하기 어려웠다.

[0005] 한편, 폴리케톤(Polyketone, PK)은 폴리아미드, 폴리에스터 및 폴리카보네이트 등의 일반 엔지니어링 플라스틱 소재 대비 원료 및 중합 공정비가 저렴한 소재인데, 내열성, 내화학적, 내연료투과성 및 내마모성 등의 물성이 우수하여 각종 산업에 폭넓게 적용되고 있다.

[0006] 때문에 폴리케톤 또는 폴리케톤 폴리머로 알려져 있는, 일산화탄소와 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 탄화수소로 되는 한 무리의 선상 교대 폴리머에 대한 관심이 높아지고 있다. 미국특허 제4,880,903호는 일산화탄소와 에틸렌과 타 올레핀계 불포화 탄화수소, 예를 들면 프로필렌(propylene)으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머(polyketone terpolymer)를 개시하고 있다. 폴리케톤 폴리머의 제조 방법은 통상 팔라듐(palladium), 코발트(cobalt) 또는 니켈(nikel)중으로부터 선택된 제VIII족 금속의 화합물과, 비하이드로 할로젠(hydro halogen) 강산(strongon-hydrohalogentic acid)의 음이온과, 인, 비소 또는 안티몬(Antimon)의 2차 배위자로부터 생성되는 촉매 조성물을 사용한다. 미국 특허 제4,843,144는 팔라듐 화합물과, pKa가 6 미만의 비하이드로할로젠산의 음이온과, 인의 2차 배위자로 되는 촉매를 사용하여 일산화탄소와 적어도 1개의 에틸렌계 불포화 탄화수소와의 폴리머를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 1006685720000호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제 1004453540000호
(특허문헌 0003) 한국 등록특허 제 1008108650000호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 내마모성, 내열성 및 사출성형성이 우수한 폴리케톤 전자레인지 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적을 달성하고자, 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.03~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 사출성형하여 제조되고, 이 때, 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품을 제공한다.

[0010] $-[-CH_2CH_2-CO]_x-$ (1)

[0011] $-[-CH_2-CH(CH_3)-CO]_y-$ (2)

[0012] (x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)

[0013] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 전자레인지 부품은 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 전자레인지 부품은 열변형온도가 130℃ 이상인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 전자레인지 부품은 사출 사이클이 20 sec 미만인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 폴리케톤 전자레인지 부품은 기존에 사용되던 PTFE소재에 비하여 내마모성 및 사출성형성이 우수한 폴리케톤 전자레인지 부품을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명의 폴리케톤 전자레인지 부품은 폴리케톤으로 구성되어 있다.

[0019] 1. 폴리케톤의 중합

[0020] 폴리케톤의 중합은 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물, (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 유기금속 착체 촉매의 존재 하에, 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌성 및 프로필렌성 불포화 화합물을 삼원 공중합시켜 폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서, 상기 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌은 알코올 (예컨대, 메탄올)과 물의 혼합용매에서 액상 중합되어 선상 터폴리머를 생성하는데, 상기 혼합용매로는 메탄올 100 중량부 및 물 2~10 중량부의 혼합물을 사용할 수 있다. 혼합용매에서 물의 함량이 2 중량부 미만이면 케탈이 형성되어 공정시 내열안정성이 저하될 수 있으며, 10 중량부를 초과하면 제품의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0021] 여기서 촉매는, 주기율표(IUPAC 무기화학 명명법 개정판, 1989)의 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물, (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 것이다.

[0022] 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a) 중 제 9족 전이금속 화합물의 예로서는, 코발트 또는 루테튬의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는 초산 코발트, 코발트 아세틸아세테이트, 초산 루테튬, 트리플루오로 초산 루테튬, 루테튬 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 루테튬 등을 들 수 있다.

[0023] 제 10족 전이금속 화합물의 예로서는, 니켈 또는 팔라듐의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는 초산 니켈, 니켈 아세틸아세테이트, 초산 팔라듐, 트리플루오로 초산 팔라듐, 팔라듐 아세틸아세테이트, 염화 팔라듐, 비스(N,N-디에틸카바메이트)비스(디에틸아민)팔라듐, 황산 팔라듐 등을 들 수 있다.

[0024] 제 11족 전이금속 화합물의 예로서는, 구리 또는 은의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는 초산 구리, 트리플루오로 초산 구리, 구리 아세틸아세테이트, 초산 은, 트리플루오로 초산 은, 은 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 은 등을 들 수 있다.

[0025] 이들 중에서 값싸고 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물(a)은 니켈 및 구리 화합물이고, 폴리케톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물(a)은 팔라듐 화합물이며, 촉매활성 및 고유점도 향상의 면에서 초산 팔라듐을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0026] 제 15족의 원자를 가지는 리간드(b)의 예로서는, 2,2'-비피리딜, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딜, 2,2'-비-4-피콜린, 2,2'-비키놀린 등의 질소 리간드, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,3-비스[디(2-메틸)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-이소프로필)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스(디페닐포스피노)시클로헥산, 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠, 1,2-비스[(디페닐포스피노)메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판 등의 인 리간드 등을 들 수 있다.

[0027] 이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는, 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이고, 특히 폴리케톤의 수득량의 면에서 바람직한 인 리간드는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 폴리케톤의 분자량의 측면에서는 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판이고, 유기용제를 필요로 하지 않고 안전

하다는 면에서는 수용성의 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]메틸]벤젠이고, 합성이 용이하고 대량으로 입수가 가능하고 경제면에 있어서 바람직한 것은 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스포노)부탄이다. 바람직한 제 15족의 원자를 가지는 리간드(b)는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판 또는 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판이고, 가장 바람직하게는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판 또는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스포노)이다.

[0028] 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a)의 사용량은, 선택되는 에틸렌성 및 프로필렌성 불포화 화합물의 종류나 다른 중합조건에 따라 그 적합한 값이 달라지기 때문에, 일률적으로 그 범위를 한정할 수는 없으나, 통상 반응대역의 용량 1리터당 0.01~100밀리몰, 바람직하게는 0.01~10밀리몰이다. 반응대역의 용량이라는 것은, 반응기의 액상의 용량을 말한다. 리간드(b)의 사용량도 특별히 제한되지는 않으나, 전이금속 화합물(a) 1몰당, 통상 0.1~3몰, 바람직하게는 1~3몰이다.

[0029] 또한, 폴리케톤의 중합시 벤조페논을 첨가하는 것을 또 다른 특징으로 한다. 본 발명에서는 폴리케톤의 중합시 벤조페논을 첨가함으로써 폴리케톤의 고유점도가 향상되는 효과를 달성할 수 있다. 상기 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물과 벤조페논의 몰비는 1 : 5~100, 바람직하게는 1 : 40~60 이다. 전이금속과 벤조페논의 몰비가 1 : 5 미만이면 제조되는 폴리케톤의 고유점도 향상의 효과가 만족스럽지 못하고, 전이금속과 벤조페논의 몰비가 1 : 100을 초과하면 제조되는 폴리케톤 촉매활성이 오히려 감소하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

[0030] 일산화탄소와 공중합하는 에틸렌성 불포화 화합물의 예로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 비닐시클로헥산 등의 α -올레핀; 스티렌, α -메틸스티렌 등의 알케닐 방향족 화합물; 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸노르보르넨, 5-페닐노르보르넨, 테트라시클로도데센, 트리스클로도데센, 트리스클로운데센, 펜타시클로펜타데센, 펜타시클로헥사데센, 8-에틸테트라시클로도데센 등의 환상 올레핀; 염화비닐 등의 할로젠화 비닐; 에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 에틸렌성 불포화 화합물은 α -올레핀이고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2~4인 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0031] 일산화탄소와 상기 에틸렌성 불포화 화합물 및 프로필렌성 불포화 화합물 삼원 공중합은 상기 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a), 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b) 로 이루어지는 유기금속 착체 촉매에 의해 일어나는 것으로, 상기 촉매는 상기 2성분을 접촉시킴으로써 생성된다. 접촉시키는 방법으로서의 임의의 방법을 채용할 수 있다. 즉, 적당한 용매 중에서 2성분을 미리 혼합한 용액으로 만들어 사용해도 좋고, 중합계에 2성분을 각각 따로따로 공급하여 중합계 내에서 접촉시켜도 좋다.

[0032] 중합법으로서의 액상 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법, 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용된다. 중합은 배치식 또는 연속식 중 어느 것이어도 좋다. 중합에 사용하는 반응기는, 공지의 것을 그대로, 또는 가공하여 사용할 수 있다. 중합온도에 대해서는 특별히 제한은 없고, 일반적으로 40~180℃, 바람직하게는 50~120℃가 채용된다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압~20MPa, 바람직하게는 4~15MPa이다.

[0033] 상기와 같은 중합법에 의하여 선상 교대 폴리케톤이 제조된다.

[0034] 2. 폴리케톤 수지

[0035] 본 발명의 폴리케톤은 근래 개발된 새로운 수지로서, 충격강도 등과 같은 기계적 물성 및 성형 특성이 탁월하여 각종 성형품이나 부품의 소재로 유용하게 적용되고 있는 열가소성 합성수지이다. 폴리케톤 수지의 기계적 물성은 고성능 플라스틱의 범주에 속하며, 일산화탄소를 원료로 합성하는 고분자 물질인 바, 친환경 소재로서도 크게 주목받고 있다.

[0036] 폴리케톤 수지는 나일론 재질에 비하여 수분흡습도가 낮아 수분 흡습에 따른 치수 및 물성변화가 적고 다양한 제품 설계가 가능한 소재이다. 특히 폴리케톤 수지는 알루미늄 재질에 비하여 밀도가 낮아 제품 경량화에도 매우 적합하다.

[0037] 한편, 본 발명의 폴리케톤 폴리머는 선상 교대 구조체이고, 또 불포화 탄화 수소 1분자 마다 실질적으로 일산화

탄소를 포함하고 있다. 폴리케톤 폴리머의 전구체로서 사용하는데 적당한 에틸렌계 불포화 탄화수소는 20개까지, 바람직한 것은 10개까지의 탄소 원자를 가진다. 또한 에틸렌계 불포화 탄화수소는 에텐 및 α -올레핀, 예를 들면 프로펜(propene), 1-부텐(butene), 아이소부텐(iso-butene), 1-헥센(hexene), 1-옥텐(octene)과 같은 지방족이거나 또는 다른 지방족 분자상에 아릴(aryl) 치환기를 포함하고, 특히 에틸렌계 불포화 탄소 원자상에 아릴 치환기를 포함하고 있는 아릴 지방족이다. 에틸렌계 불포화 탄화 수소 중 아릴 지방족 탄화 수소의 예로서는 스티렌(styrene), p-메틸스티렌(methyl styrene), p-에틸스티렌(ethyl styrene) 및 m-이소프로필 스티렌(isopropyl styrene)을 들 수 있다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 폴리케톤 폴리머는 일산화탄소와 에텐(ethene)과의 코폴리머 또는 일산화탄소와 에텐과 적어도 3개의 탄소원자를 가지는 제2의 에틸렌계 불포화 탄화수소, 특히 프로펜(propene) 같은 α -올레핀과의 터폴리머(terpolymer)이다.

[0038] 상기 폴리케톤 터폴리머를 본 발명의 블랜드의 주요 폴리머 성분으로서 사용할 때에, 터폴리머내의 제2의 탄화수소 부분을 포함하고 있는 각단위에 대하여, 에틸렌 부분을 포함하고 있는 단위가 적어도 2개 있다. 제2의 탄화수소 부분을 포함하고 있는 단위가 10~100개 있는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명에서 바람직한 폴리케톤 폴리머의 폴리머 고리는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0040] [화학식 1]

[0041] $-\text{[CO-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-)]}_x\text{-[CO-(G)]}_y\text{-}$

[0042] 상기 화학식 1 중, G는 에틸렌계 불포화 탄화수소로서, 특히 적어도 3개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 탄화수소로부터 얻어지는 부분이고, x:y는 적어도 1:0.01인 것이 바람직하다.

[0043] 다른 구체예로, 상기 폴리케톤 폴리머는 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 공중합체로서, y/x가 0.03~0.3 인 것이 바람직하다. 상기 y/x값의 수치가 0.03 미만인 경우, 용융성 및 가공성이 떨어지는 한계가 있고, 0.3을 초과하는 경우는 기계적 물성이 떨어진다. 또한 y/x는 더욱 바람직하게 0.03 내지 0.1이다.

[0044] $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-CO]}_x\text{-}$ (1)

[0045] $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO]}_y\text{-}$ (2)

[0046] 또한, 폴리케톤 폴리머의 에틸렌과 프로필렌의 비를 조절하여 폴리머의 용점을 조절할 수 있다. 일례로, 에틸렌 : 프로필렌 : 일산화탄소의 몰비를 46 : 4 : 50으로 조절하는 경우 용점은 약 220℃이나, 몰비를 47.3 : 2.7 : 50 으로 조절하는 경우의 용점은 235℃로 조절된다.

[0047] 겔 투과 크로마토그래피(chromatography)에 의하여 측정된 수평균 분자량이 100~200,000 특별히 20,000~90,000의 폴리케톤 폴리머가 특히 바람직하다. 폴리머의 물리적 특성은 분자량에 따라서, 폴리머가 코폴리머인, 또는 터폴리머인 것에 따라서, 또 터폴리머의 경우에는 존재하는 제2의 탄화 수소부분의 성질에 따라서 정해진다. 본 발명에서 사용하는 폴리머의 통상의 용점은 175℃~300℃이고, 또한 일반적으로는 210℃~270℃ 이다. 표준 세관 점도 측정장치를 사용하고 HFIP(Hexafluoroisopropylalcohol)로 60℃에 측정된 폴리머의 극한 점도 수(LVN)는 0.5dl/g~10dl/g, 또한 바람직하게는 0.8dl/g~4dl/g이며, 더욱 바람직하게는, 1.0dl/g~2.0dl/g 이다. 이 때 극한 점도 수가 0.5dl/g 미만이면 기계적 물성이 떨어지고, 10dl/g 을 초과하면 가공성이 떨어지는 문제점이 발생한다.

[0048] 한편, 폴리케톤의 분자량 분포는 1.5 내지 2.5인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 1.8~2.2이 좋다. 1.5 미만은 중합수율이 떨어지며, 2.5 이상은 성형성이 떨어지는 문제점이 있었다. 상기 분자량 분포를 조절하기 위해서는 팔라듐 촉매의 양과 중합온도에 따라 비례하여 조절이 가능하다. 즉, 팔라듐 촉매의 양이 많아지거나, 중합온도가 100℃이상이면 분자량 분포가 커지는 양상을 보인다.

[0049] 상기 폴리케톤 수지의 용점은 통상 175℃~300℃, 구체적으로 210℃~270℃의 범위이다. 본 발명의 폴리케톤은 열변형온도가 130℃ 이상인 것이 특징이다.

[0050] 한편, 상기한 바와 같은 본 발명의 폴리케톤은 압출, 사출 등의 방법으로 성형되어 텀테이블 롤러 또는 텀테이블 브라켓 등의 전자레인저 부품으로 제조된다.

[0051] 특히, 본 발명의 폴리케톤 전자레인저 부품은 우수한 기계적 강도는 물론 내열성 및 내마모성과 사출성형성이 우수한 특성이 있다.

- [0052] 3. 제조방법
- [0053] 이하, 상기와 같은 폴리케톤 전자레인지 부품을 제조하기 위한 제조방법은 다음과 같다.
- [0054] 본 발명의 폴리케톤 전자레인지 부품의 제조방법은 팔라듐 화합물의 pKa값이 6 이하인 산, 및 인의 2배위자 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 준비하는 단계; 알코올(예컨대, 메탄올)과 물을 포함하는 혼합용매(중합용매)를 준비하는 단계; 상기 촉매 조성물 및 혼합용매의 존재 하에서 중합을 진행하여 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌의 선상 터폴리머를 제조하는 단계; 상기 선상 터폴리머에서 남은 촉매 조성물을 용매(예컨대, 알코올 및 아세톤)로 제거하여 폴리케톤 수지를 수득하는 단계; 및 상기 폴리케톤 수지를 혼합, 압출하는 단계;를 포함하는 것이다.
- [0055] 촉매 조성물을 구성하는 상기 팔라듐 화합물로는 초산 팔라듐을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 몰이 적절하다.
- [0056] 촉매 조성물을 구성하는 상기 pKa값이 6 이하인 산으로는 트리플루오르 초산, p-톨루엔술폰산, 황산 및 술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 바람직하게는 트리플루오르 초산을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 팔라듐 화합물 대비 6~20 (몰)당량이 적절하다.
- [0057] 촉매 조성물을 구성하는 상기 인의 2배위자 화합물로는 1,3-비스[다이페닐포스피노]프로판(예컨대, 1,3-비스[다이(2-메톡시페닐포스피노)]프로판, 1,3-비스[비스(아니실)포스피노메틸]-1,5-디옥사스피로[5,5]운데칸 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 팔라듐 화합물 대비 1~1.2 (몰)당량이 적절하다.
- [0058] 상기 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌은 알코올(예컨대, 메탄올)과 물의 혼합용매에서 액상 중합되어 선상 터폴리머를 생성하는데, 상기 혼합용매로는 메탄올 100 중량부 및 물 2~10 중량부의 혼합물을 사용할 수 있다. 혼합용매에서 물의 함량이 2 중량부 미만이면 케탈이 형성되어 공정시 내열안정성이 저하될 수 있으며, 10 중량부를 초과하면 제품의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 중합시 반응온도는 50~100℃, 반응압력은 40~60bar의 범위가 적절하다. 생성된 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며, 남은 촉매 조성물은 알코올 또는 아세톤 등의 용매로 제거한다.
- [0060] 본 발명에서는 상기 얻어진 폴리케톤 수지를 유리섬유와 혼합한 다음 압출기로 압출하여 최종적으로 블렌드 조성물을 수득한다. 상기 블렌드는 2축 압출기에 투입하여 용융혼련 및 압출함으로써 제조된다.
- [0061] 이때, 압출온도는 230~260℃, 스크류 회전속도는 100~300rpm의 범위가 바람직하다. 압출온도가 230℃ 미만이면 혼련이 적절히 일어나지 않을 수 있으며, 260℃를 초과하면 수지의 내열성 관련 문제가 발생할 수 있다. 또한 스크류 회전속도가 100rpm 미만이면 원활한 혼련이 일어나지 않을 수 있으며, 300rpm을 초과하면 유리섬유가 파괴되어 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0062] 상기와 같은 방법으로 수지를 제조하고 이를 사출함으로써 폴리케톤 전자레인지 부품을 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 전자레인지 부품은 전자레인지 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓인 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명에 따라 제조된 폴리케톤 전자레인지 부품은 요구되는 내수성, 내마모성 및 사출성형성이 탁월한 것으로 확인되었다.
- [0065] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한 되는 것으로 해석되지 않는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0066] 실시예 1
- [0067] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대

4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[0068] 실시예 2

[0069] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[0070] 실시예 3

[0071] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[0072] 실시예 4

[0073] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[0074] 실시예 5

[0075] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머는 초산 팔라듐, 트리 플루오르 초산 및 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)으로부터 생성한 촉매 조성물의 존재 하에서 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[0076] **비교예 1**

[0077] 기존에 전자레인지 부품의 소재로 사용되던 PTFE를 이용하여 전자레인지 부품용 시편을 제조하였다.

[0078] **물성평가**

[0079] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 전자레인지 부품용 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0080] 1. 아이조드 충격강도 평가: ASTM D256에 의거하여 실시하였다.

[0081] 2. 수분흡습율 평가: 온도 50℃, 상대습도 90%에서 24시간 처리 후 수분함유량 측정

[0082] 3. 내마찰마모성 (Ring-on-Ring Type, 대수지) : 외경이 25.6mm, 내경이 20mm 및 높이가 15mm인 관통형 시험편을 사출성형한 후 시험기기에 고정시키고, 가압하중 6.6kgf 및 선속도 10cm/s의 구동조건으로 시험을 실시한다. 이 때, 하기 식을 이용하여 비마모량을 계산하여 내마찰마모성을 평가하였다. 얻어진 비마모량이 작을수록 우수한 내마찰마모성을 나타낸다.

[0083] $\text{비마모량} = \frac{\text{마모중량(mg)}}{[\text{밀도(mg/mm}^3\text{)} \times \text{가압하중(kgf)} \times \text{주행거리(km)}]}$

[0084] * 시험기기 : 트러스트 타입(Trust type) 마찰마모 시험기

[0085] 4. cycle time(사출성형성 평가 sec) : 실시예 혹은 비교예에서 제조된 펠렛이 용융 후에 결정화 되기까지의 시간을 sec 단위로 측정하였다.

[0086] 실시예와 비교예의 물성은 하기 표 1과 같았다.

표 1

[0087]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
물성	IV : 1.2 MWD : 2.0	IV : 1.4 MWD : 2.0	IV : 1.6 MWD : 2.0	IV : 1.4 MWD : 1.8	IV : 1.4 MWD : 2.2	PTFE
아이조드 충격강도(kJ/m ²)	14	12	11	13	15	6
제품 흡습율(% , 5 0℃/90%RH)	0.8	0.9	0.9	1.0	0.8	5.0
내마모량(mm ³ /kg/k m)	0.62	0.60	0.55	0.60	0.62	5.10
사출 사이클(sec)	17	17	17	17	17	23

[0088] 상기 표 1에서 보듯이, 실시예의 경우 비교예 대비 수분 흡습율이 더욱 낮고, 마모량도 적어 내마모성이 매우 우수한 것으로 평가되었다. 또한 사출사이클도 짧아 사출성형성이 우수한 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 폴리케톤 전자레인지 부품은 내충격성, 내마모성, 내습성 및 사출성형성이 매우 우수한 전자레인지 부품으로 적용하기에 매우 적합하였다.