



(51) 국제특허분류:

C08G 67/02 (2006.01) A47L 7/00 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) B60J 3/00 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) B60J 5/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) E05B 85/20 (2014.01)
F24C 15/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2015/011026

(22) 국제출원일:

2015년 10월 19일 (19.10.2015)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

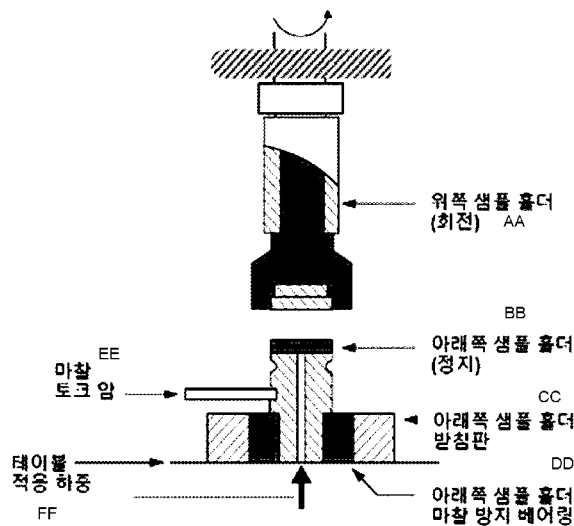
10-2014-0154631 2014년 11월 7일 (07.11.2014) KR
10-2014-0154632 2014년 11월 7일 (07.11.2014) KR
10-2014-0161980 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0161984 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0161985 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0162002 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0162020 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0162021 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR

10-2014-0162023 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2014-0162024 2014년 11월 19일 (19.11.2014) KR
10-2015-0073986 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0073987 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0073988 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0073990 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0073991 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0073992 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074015 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074018 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074019 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074021 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074022 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074025 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074026 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074027 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074030 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074031 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074034 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR
10-2015-0074036 2015년 5월 27일 (27.05.2015) KR

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYKETONE RESIN COMPOSITION WITH EXCELLENT WEAR RESISTANCE

(54) 발명의 명칭 : 내마모성이 우수한 폴리케톤 수지 조성물



AA ... Upper sample holder (rotation)
BB ... Lower sample holder (stop)
CC ... Supporter of lower sample holder
DD ... Anti-friction bearing of lower sample holder
EE ... Friction torque arm
FF ... Table applied load

(57) Abstract: The present invention relates to a polyketone resin composition which is prepared from a polyketone copolymer comprising repeating units represented by general formulae (1) and (2) below and exhibits excellent wear resistance and impact resistance, and thus can be used for gears, microwave containers, cams, helmet gears for electric welding, plastic boards, yarn guides, bedding cleaner cams, office supplies, window drums for automobiles, sun visor retainers, door frame inner covers for automobiles, safety belt jointers for automobiles, auto gear slides for automobiles, door latch housings for automobiles, slide guides for automobiles, switch shafts in heating, ventilation and air conditioning (HAVC) systems for automobiles, actuator gears for automobiles, trim mounting clips for automobiles, cup holders for automobiles, roof racks for automobiles, outside door handles for automobiles, air intake garnishes for automobiles, medical transportation trays, medical pipettes, refrigerator door closures, cellular phone polishing fixtures, ATM gears, etc. $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1) $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2) (wherein x and y denote the mol % of each of the general formula (1) and (2) in a polymer, and y/x is from 0.03 to 0.3)

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



- (71) **출원인:** (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION) [KR/KR]; 121-720 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩 (공덕동), Seoul (KR).
- (72) **발명자:** 최종인 (CHOI, Jong In); 08329 서울시 구로구 개봉로 20 길 6 현대아파트 101 동 1401 호, Seoul (KR). 윤성균 (YOON, Sung Kyoun); 14044 경기도 안양시 동안구 동안로 209 관악성원아파트 301 동 102 호, Gyeonggi-do (KR). 김가영 (KIM, Ka Young); 15402 경기도 안산시 단원구 도일로 46 안산아이파크 108 동 1204 호, Gyeonggi-do (KR). 김성환 (KIM, Seong Hwan); 06189 서울시 강남구 도곡로 93 길 12 대치래미안하이스턴 201 동 905 호, Seoul (KR). 이종 (LEE, Jong); 07541 서울시 강서구 양천로 75 길 19 강변현대홈타운 101 동 703 호, Seoul (KR).
- (74) **대리인:** 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 06131 서울시 강남구 강남대로 94 길 67, 4 층, 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, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 폴리케톤 수지 조성물에 관한 것으로 내마모성과 내충격성이 우수하여 기어, 전자레인지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 양가이드, 칩구 청소기용 캠, 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대, ATM 기어 등으로 사용 가능하다. $-(CH_2CH_2CO)_x-(CH_2CH(CH_3)CO)_y-$ (1) $-(CH_2CH(CH_3)CO)_y-$ (2) (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x 가 0.03 내지 0.3)

명세서

발명의 명칭: 내마모성이 우수한 폴리케톤 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 내마모성과 내충격성이 우수한 폴리케톤 수지 조성물에 관한 것으로 보다 상세하게는 폴리케톤 공중합체에 내마모제를 혼합하여 제조되며 기어, 전자레인지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 얇가이드, 침구 청소기용 캠, 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대, ATM 기어 등으로 사용 가능한 폴리케톤 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기어, 전자레인지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 얇가이드, 침구 청소기용 캠, 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대 등의 다양한 산업분야에서는 통상적으로 폴리 아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 등과 같은 엔지니어링 플라스틱이 사용되고 있다. 상기 엔지니어링 플라스틱은 기계적 성질, 내피로성, 내유성 및 전기적 특성이 우수하지만, 하중이나 외력에 따른 내마모성, 외부의 충격을 견디는 내충격성이 만족스럽지 못한 것이 현실이다.
- [3] 최근 상기한 엔지니어링 플라스틱을 폴리케톤(polyketone, PK)으로 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 폴리케톤은 일산화탄소(CO)와 에틸렌(ethylene) 및 프로필렌(propylene)과 같은 올레핀(olefin)을 촉매로 팔라듐(Pd)이나 니켈(Ni) 등과 같은 전이 금속 착체(complex)를 이용하여 중합시킴으로써 일산화탄소와 올레핀이 서로 번갈아 결합함으로써 제조된다. 이렇게 제조되는 폴리케톤은 종래의 일반적인 엔지니어링 플라스틱인 폴리 아세탈, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 등의 소재에 비해 원료 및 중합 공정비가 저렴할 뿐만 아니라 내마모성, 내충격성 등이 우수한 특징이 있다. 뿐만 아니라 종래 엔지니어링 플라스틱과 대등한 수준의 강도를 가지고 있다.

- [4] 종래의 일반적인 엔지니어링 플라스틱의 내마모성을 향상시키기 위하여 강구된 기술을 살펴보면 대한민국 등록특허공보 10-1086028에는 폴리에틸렌(PE), 폴리아세탈(POM), 폴리우레탄, 나일론에서 선택된 어느 하나의 용융 상태의 플라스틱 재료에 입자상 카본 블랙을 중량비로 90 ~ 110 : 5 ~ 35의 비율로 균일하게 혼합하여 플라스틱의 내마모성을 향상시키는 기술에 대하여 공지되어 있다. 폴리카톤의 경우 미국특허 4870133호에는 용융강도를 향상시키기 위하여 폴리카톤에 폴리테트라플루오르에틸렌을 블렌딩하는 기술에 대하여 나타나 있다.
- [5] 그러나 폴리카톤의 내마모성을 향상시키기 위한 연구는 아직까지 진행되거나 보고된바 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 내마모성과 내충격성이 우수한 폴리카톤 수지 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 삼는다.
- [7] 본 발명에 의한 폴리카톤 수지 조성물은 기어, 전자렌지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 안가이드, 침구 청소기용 캠, 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대, ATM 기어 등으로 사용 가능하다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3 인 폴리카톤 공중합체 100 중량부와 실리콘, 폴리테트라플루오르에틸렌, 탄산칼슘, 말레인산, 몰리브덴, 유리섬유 및 스테아린산 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 내마모제 0.1 내지 20 중량부를 블렌딩한 후, 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 연료 탱크를 과제 해결을 위한 수단으로 제공한다.
- [9] $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)
- [10] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)
- [11] (x, y 는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%)
- [12] 또한 본 발명은 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3 인 폴리카톤 공중합체를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기, 침구 청소기용 캠,

전기용접 헬멧에 부착되는 기어, 플라스틱 판재, 안가이드 및 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대를 파제 해결을 위한 수단으로 제공한다.

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

[14] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

[15] (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%)

[16]

[17] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어진 선상 교대 폴리케톤; 및 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 탄산칼슘, 말레인산, 폴리브덴, 유리섬유 및 스테아린산 마그네슘으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 내마모재;를 블렌딩하여 제조되는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되고, 50rpm의 속도, 150N의 하중 및 3km의 마모거리에서 측정된 마모량이 0.005g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품을 제공한다. 상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 9 내지 24 : 1, 체 폴리케톤 조성물 중량에 대하여 폴리케톤의 함량이 80 내지 99.9중량%이고 내마모재의 함량이 0.1 내지 20중량%, 선상 교대 폴리케톤의 고유점도가 1.0 내지 2.0 dl/g이고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 것이 바람직 하며, 상기 성형 부품은 OA 내마모 부품, ATM 기어, 전기전자 기어, 도시가스 계량기 기어 및 레이저 프린터 토너용 기어로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형부품을 제공한다.

[18]

[19] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 50ppm 이하이고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기를 제공한다. 상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 9 내지 24:1, 상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g, 전자렌지용 용기는 베이스 상태에서 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기를 제공한다.

[20] 상기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 폴리케톤 캡으로 폴리케톤 공중합체의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g, 내마모측정시 소음발생 정도가 70dB 이하, 25 °C 에서 2 일간 방치한 후, Taber 마모 시험기 (DAITO ELECTRON CO., LTD., 제조, 조건 : 하중 1 kg, 마모륜 H-22) 를 사용하여, JIS K-7311 에 준하여 마모량을 측정시 25mg 이하인

것을 특징으로 하는 폴리케톤 캠을 제공한다.

[21]

[22] 전기용접 헬멧에 부착되는 기어에 있어서, 기어는 상기의 일반식 (1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 수지를 재질로 하는 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어로, 폴리케톤 수지는 고유점도가 1.0~2.0dl/g, 폴리케톤 수지는 분자량 분포가 1.5~2.5, 기어는 스러스트 워셔 테스트 장치를 사용하여 25°C에서 측정된 마모 계수(K_{LNP})가 200~300인 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어를 제공한다.

[23]

[24] 플라스틱 기어를 블랭킹 성형하는 플라스틱 판재에 있어서, 상기 플라스틱 판재는 상기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체이고, JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km에서 내마모량이 0.020g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 플라스틱 판재로서, 플라스틱 판재는 내마모제를 첨가하고, 상기 내마모제는 파우더 형태의 실리콘 수지이며, 내마모제는 폴리케톤 공중합체 100중량부 대비 0.1~15중량부를 함유하고, 리케톤 공중합체의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g, 분자량 분포는 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 한 폴리케톤 플라스틱 판재를 제공한다.

[25]

[26] 보빈에 감겨져 있는 실을 니들에 안내하는 얇가이드에 있어서, 상기 얇가이드는 실이 통과되는 실안내공과; 상기 실안내공을 통과한 실을 니들에 안내하는 사도(絲道)와; 가이드 부재 및 롤러로 구성되며, 상기 실안내공과 사도(絲道)와 가이드 부재와 롤러는 상기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 폴리케톤 얇가이드를 제공한다. 또한, 폴리케톤 공중합체의 고유점도가 1.0~2.0dl/g, 폴리케톤 공중합체의 중합시 사용되는 촉매조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이며, 폴리케톤 공중합체의 분자량 분포가 1.5~2.5인 것을 특징으로 한다.

[27]

[28] 상기 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/g이며, 사출성형하여 제조된 전자레인지 부품의 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품으로서, 전자레인지 부품은 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓인 것을 특징으로 하며, 전자레인지 부품은 열변형온도가 130°C 이상, 전자레인지 부품은 사출 사이클이 20sec 미만인 것을 특징으로 한다.

[29]

[30] 침구 청소기의 흡입기구를 진동시키는 진동기의 회전축에 고정되어 커넥팅 로드를 직선 왕복운동시키는 침구 청소기용 캠에 있어서, 상기 캠은 상기의

일반식(1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 침구 청소기용 캠을 제공한다. 또한, 상기 폴리케톤 공중합체는 팔라듐 화합물, pKa값이 6 이하인 산, 및 인의 2배위자 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 준비하는 단계; 메탄올과 물을 포함하는 혼합용매를 준비하는 단계; 상기 촉매 조성물 및 혼합용매의 존재 하에서 중합을 진행하여 일산화탄소, 에틸렌 및 프로펜의 선상 터폴리머를 제조하는 단계; 상기 제조된 선상 터폴리머에서 남은 촉매 조성물을 알코올 용매로 제거하여 폴리케톤 수지를 수득하는 단계;를 순차적으로 거쳐 제조되며, 폴리케톤 공중합체는 HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 고유점도(LVN)가 1.0~2.0dl/g, 캠은 내마모량이 25mg 이하인 것을 특징으로 한다.

[31]

[32] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5이고, 팔라듐 촉매잔량이 20ppm이하인 선상 교대 폴리케톤을 사출성형하여 제조되고, 이때 충격강도가 8 내지 15kJ/m² 인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리케톤 부품으로, 선상 교대 폴리케톤의 중합 시 촉매조성물의 리간드는

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이며, 선상 교대 폴리케톤은 베이스 상태에서 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하, 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g, 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5이고, 팔라듐 촉매잔량이 20ppm이하인 선상 교대 폴리케톤과 내마모제를 블렌드한 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되고, 이때 내마모량이 0.1mm³/kg/km 이하, 상기 내마모제는 폴리케톤 조성물 전체 0.5 내지 2.0 중량% 이고, 실리콘 오일 또는 실리콘 검 인 것을 특징으로 한다.

[33]

[34] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼으로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하며, 폴리케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 윈도우 드럼은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[35]

[36] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 선바이저

리테이너로서, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 선바이저 리테이너는 내마모성 Rmax가 1.0이하인 것을 특징으로 한다.

[37]

[38] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 85 중량%와 유리섬유 15 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 프레임 이너 커버로, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 도어 프레임 이너 커버는 충격강도가 20kJ/m² 이상이고, 치수변화율이 2% 이하인 것을 특징으로 한다.

[39]

[40] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인트로, 상기 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 안전벨트 조인트는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[41]

[42] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 오토기어 슬라이드는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[43]

[44] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징으로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하며, 폴리케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 도어 래치

하우징은 충격강도가 10kJ/m^2 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[45]

[46] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하며, 폴리케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g , 자동차용 슬라이드 가이드는 충격강도가 10kJ/m^2 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[47]

[48] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g , 충격강도가 10kJ/m^2 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[49]

[50] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어로, 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g , 자동차용 액츄에이터 기어는 충격강도가 10kJ/m^2 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[51]

[52] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립으로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종

이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15이며, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차의 트림 장착용 클립은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[53]

[54] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 컵 홀더는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 한다.

[55]

[56] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 90중량%와 유리섬유 10 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 루프랙으로, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 루프랙은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 연필경도가 3H 이상인 것을 특징으로 한다.

[57]

[58] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머, 유리섬유 및 미네랄 필러를 혼합한 블렌드를 사출성형하여 제조되고, 상기 유리섬유는 블렌드 전체대비 5 내지 30중량%이고, 상기 미네랄 필러는 10 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들로, 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 미네랄 필러는 탈크(Talc), 카올린(Kaolin), 마이카(Mica), 윌라스토나이트(wollastonite), TiO₂-코팅된 마이카 소형판 (TiO₂-coated mica platelets), 실리카(silica), 알루미나(alumina), 붕규산염 (borosilicates) 및 산화물 (oxides)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하며, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 치수변화율이 1.5% 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들을 제공한다.

[59]

[60] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤

폴리머 60 내지 85 중량%와 유리섬유 15 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 공기흡입구 가니쉬로, 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15, 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g, 자동차용 공기흡입구 가니쉬는 충격강도가 20kJ/m² 이상이고, 내마모성 Rmax가 1.0 이하인 것을 특징으로 한다.

[61]

[62] 상기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 의료용 운송 트레이로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 균에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 의료용 운송 트레이는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하, 폴리케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g, 폴리케톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 한다.

[63]

[64] 상기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 의료용 피펫으로, 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 균에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하며, 의료용 피펫은 굴곡강도는 180MPa 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하, 폴리케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g, 폴리케톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 한다.

[65]

[66] 상기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 냉장고 도어 클로저로, 폴리케톤 조성물은 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 또는 열가소성 폴리우레탄 수지를 추가로 더 포함하며, 냉장고 도어 클로저는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하, 폴리케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g, 폴리케톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 한다.

[67]

[68] 상기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤 휴대폰 연마 고정대, 폴리케톤 조성물은 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 추가로 더 포함하며, 휴대폰 연마 고정대는 인장강도가 30MPa 이상, 폴리케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g가 바람직하며, 폴리케톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 휴대폰 연마 고정대를 제공한다.

[69]

[70] 아울러, 본 발명은 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3 인 폴리케톤 수지 100중량부 대비 실리콘 수지 0.1~15중량부를 함유하는 것을 특징으로 한 ATM 기어용 폴리케톤 수지 조성물도 제공한다.

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

[72] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

[73] (x, y 는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%)

[74]

[75] 이때, 상기 실리콘 수지는 파우더 형태이고, 직경이 1 내지 2μ 인 것이 바람직하다.

[76] 또한, 상기 폴리케톤 수지는 고유점도가 1.0 내지 2.0 dl/g인 것이 바람직하다.

[77] 또한, 상기 폴리케톤 수지는 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 것이 바람직하다.

[78] 또한, 상기 폴리케톤 수지 조성물의 내마모량은 JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km에서 0.020g 이하인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[79] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 폴리케톤 수지 조성물은 내마모성과 내충격성이 우수하여 기어, 전자레인지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 안가이드, 침구 청소기용 캠, 사무용 부품, 자동차용 윈도우 드럼, 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬, 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저, 휴대폰 연마 고정대, ATM 기어 등으로 사용되기에 적합한 물성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[80] 도 1은 내마모성 평가를 위한 스러스트 워셔 테스트 장치의 개략도이다.

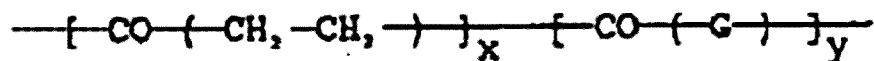
- [81] 도 2은 본 발명의 플라스틱 판재의 블랭킹 가공을 통해 플라스틱 기어를 제조하는 공정을 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있다.
- [83] 본 발명의 폴리케톤은 선상 교대 구조체이고, 또 불포화 탄화수소 1분자 마다 실질적으로 일산화탄소를 포함하고 있다. 상기한 폴리케톤의 전구체로서 사용하는 데 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 탄화수소의 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.
- [84] 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.
- [85] 본 발명에서 바람직한 폴리케톤 폴리머의 폴리머 고리는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[86] [화학식 1]

[87]



- [88] 상기 화학식 1에서, G는 에틸렌계 불포화 탄화수소로서, 특히 적어도 3개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화탄화수소로부터 얻어지는 부분이고, x:y는 적어도 2:1이다.

[89]

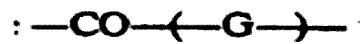
- [90] 상기에서 y가 0인 경우에는 하기 화학식 2와 같이 표기되어질 수 있으며, 코폴리머가 되어 제2의 에틸렌계 불포화 탄화수소를 포함하지 않게 된다.

[91] [화학식 2]

[92]



[93] 그리고



[94] 상기 화학식 2의 단위가 폴리머 체인(chain) 전체에 랜덤하게 적용된다. 바람직한 y:x비는 0.01~0.5이다. 폴리머 고리의 말단 근본 즉 "캡(cap)"은 폴리머의 제조 중에 어떤 재료가 존재하고 있을지, 또 폴리머가 정제될지 또는 폴리머가 어떻게 정제될지에 따라서 정해진다.

[95] 겔 투과 크로마토그래피(chromatography)에 의하여 측정한 수평균 분자량이 100~200,000 특별히 20,000~90,000의 폴리케톤이 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 통산의 용점은 175°C~300°C이고, 또한 일반적으로는 210°C~270°C 이다. 표준 세관점도 측정장치를 사용하고 HFIP(Hexafluoroisopropylalcohol)로 60°C에 측정한 폴리머의 극한 점도 수(LVN)는 0.5dl/g~10dl/g, 또한 바람직하게는 1.0dl/g~2.0dl/g이다. 이 때 극한 점도 수가 0.5dl/g 미만이면 기계적 물성이 떨어지고, 10dl/g 을 초과하면 가공성이 떨어지는 문제점이 발생한다.

[96] 폴리케톤의 제조법으로는 일산화탄소와 올레핀을 팔라듐 화합물, PKa가 6이하인 산, 인의 이배위자 화합물로 이루어진 촉매 조성물을 통해 알코올 용매하에 실시되는 액상 중합을 채용할 수 있다. 중합 반응 온도는 50~100°C가 바람직하며 반응 압력은 40~60bar이다. 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며 남은 촉매 조성물은 알코올이나 아세톤 등의 용매로 제거한다. 여기에서 팔라듐 화합물로서는 초산 팔라듐이 바람직하며 사용량은 10^{-3} ~ 10^{-1} 1mole이 바람직하다. pKa값이 6이하인 산의 구체적인 예로서, 트리플루오르초산, p-톨리엔술폰산, 황산, 술폰산 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 트리플루오르초산을 사용하였으며 사용량은 팔라듐 대비 6~20당량이 바람직하다. 또 인의 이좌배위자 화합물로는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이 바람직하며, 사용량은 팔라듐 대비 1~1.2당량이 바람직하다.

[97] 이하 폴리케톤의 중합에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[98] 일산화탄소, 에틸렌성 불포화 화합물 및 하나 또는 그 이상의 올레핀성 불포화 탄화수소 화합물, 삼 또는 그 이상의 공중합체, 특히 일산화탄소 유래의 반복단위 및 에틸렌성 불포화 화합물 유래의 반복단위와 프로필렌성 불포화 화합물 유래의 반복단위가 실질적으로 교대로 연결된 구조의 폴리케톤은 기계적 성질 및 열적성질이 우수하고, 가공성이 뛰어나며 내마모성, 내약품성, 가스배리어성이 높아서, 여러 가지 용도에 유용한 재료이다. 이 삼원 또는 그 이상의 공중합 폴리케톤의 고분자량체는 더욱 높은 가공성 및 열적 성질을 가지고, 경제성이 우수한 엔지니어링 플라스틱재로서 유용하다고 여겨진다. 특히, 내마모성이 높아서 자동차의 기어 등의 부품, 내약품성이 높아서 화학수송

파이프의 라이닝재 등, 가스배리어성이 높아서 경량 가솔린 탱크 등에 이용가능하다. 또한, 고유점도가 2 이상의 초고분자량 폴리카톤을 섬유에 이용한 경우, 고배율의 연신이 가능해지고, 연신방향으로 배향된 고강도 및 고탄성율을 가지는 섬유로서, 벨트, 고무호스의 보강재나 타이어 코드, 콘크리트 보강재등 건축재료나 산업자재 용도에 매우 적합한 재료가 된다.

- [99] 폴리카톤의 제조방법은 (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 삼원공중합시켜 폴리카톤을 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.
- [100] 액상 매체로서 7090용량%의 초산과 1030용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 중합시 벤조페논을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [101] 여기서 액상 매체로서 종래 폴리카톤의 제조에 주로 사용되어 오던 메탄올, 디클로로메탄 또는 니트로메탄 등을 사용하지 않고, 초산과 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 특징이다. 이는 폴리카톤의 제조에 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용함으로써 폴리카톤의 제조비용을 절감시키면서 촉매활성도 향상시킬 수 있기 때문이다. 또한, 메탄올 또는 디클로로메탄 용매의 사용은 중합 단계 중 정지 반응을 유발하는 메카니즘을 형성하므로 용매에서 메탄올 또는 디클로로메탄을 제외한 초산, 물의 사용은 확률적으로 촉매 활성의 중단 효과를 가지고 있지 않으므로 중합 활성의 향상에 지대한 역할을 한다.
- [102] 액상매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용시, 물의 농도가 10용량% 미만으로 적을 때는 촉매활성에 영향을 덜미치지만, 10용량% 이상의 농도가 되면 촉매활성이 급격히 증가한다. 반면, 물의 농도가 30용량%를 초과하면 촉매활성은 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 액상매체로서 7090용량%의 초산과 1030용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [103] 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.
- [104] 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, 트리플루오로메탄 술폰산루테튬 등을 들 수 있다.
- [105] 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.

- [106] 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.
- [107] 이들 중에서 값싸고 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물(a)은 니켈 및 구리 화합물이고, 폴리카톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물(a)은 팔라듐 화합물이며, 촉매활성 및 고유점도 향상의 면에서 초산 팔라듐을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [108] 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.
- [109] 이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는, 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이고, 특히 폴리카톤의 수득량의 면에서 바람직한 인 리간드는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 폴리카톤의 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 안전하다는 면에서는 수용성의 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 합성이 용이하고 대량으로 입수가 가능하고 경제면에 있어서 바람직한 것은

1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄이다. 바람직한 제 15족의 원자를 가지는 리간드(b)는

1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판 또는

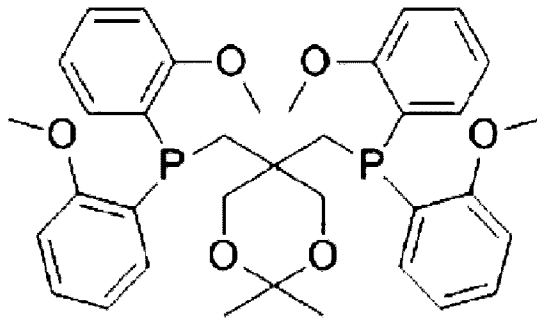
1,3-비스(디페닐포스피노)프로판이고, 가장 바람직하게는

1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판 또는

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이다.

[110] [화학식 3]

[111]



[112] 상기 화학식 3의

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)은 현재까지 소개된 폴리카톤 중합촉매 중 최고활성을 보이는 것으로 알려진 3,3-비스-[비스-(2-메톡시페닐)포스파닐메틸]-1,5-디옥사-스파이로[5,5]운데칸과 동등한 활성 발현을 보이되 그 구조는 더욱 단순하고 분자량 또한 더욱 낮은 물질이다. 그 결과, 본 발명은 당 분야의 폴리카톤 중합촉매로서 최고활성을 확보하면서도 그 제조비용 및 원가는 더욱 절감된 신규한 폴리카톤 중합촉매를 제공할 수 있게 되었다. 폴리카톤 중합촉매용 리간드의 제조방법은 다음과 같다. 비스(2-메톡시페닐)포스핀, 5,5-비스(브로모메틸)-2,2-디메틸-1,3-디옥산 및 수소화나트륨(NaH)을 사용하여

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 얻는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 중합촉매용 리간드의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 폴리카톤 중합촉매용 리간드 제조방법은 종래 3,3-비스-[비스-(2-메톡시페닐)포스파닐메틸]-1,5-디옥사-스파이로[5,5]운데칸의 합성법과는 달리 리튬이 사용되지 않는 안전한 환경하에서 용이한 프로세스를 통해

((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 상업적으로 대량 합성할 수 있다.

[113] 바람직한 일 구체예에서, 본 발명의 폴리카톤 중합촉매용 리간드 제조 방법은 (a) 질소 대기하에서 비스(2-메톡시페닐)포스핀 및 디메틸설폭시드(DMSO)를 반응용기에 투입하고 상온에서 수소화나트륨을 가한 뒤 교반하는 단계; (b) 얻어진 혼합액에 5,5-비스(브로모메틸)-2,2-디메틸-1,3-디옥산 및

디메틸설폭시드를 가한뒤 교반하여 반응시키는 단계; (c) 반응 완료 후 메탄올을 투입하고 교반하는 단계; (d) 톨루엔 및 물을 투입하고 층분리 후 유층을 물로 세척한 다음 무수황산나트륨으로 건조 후 감압 여과를 하고 감압 농축하는 단계; 및 (e) 잔류물을 메탄올 하에서 재결정하여 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)을 얻는 단계;를 거쳐 수행될 수 있다.

- [114] 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.
- [115] 또한, 폴리카톤의 중합시 벤조페논을 첨가하는 것을 또 다른 특징으로 한다.
- [116] 본 발명에서는 폴리카톤의 중합시 벤조페논을 첨가함으로써 폴리카톤의 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 폴리카톤의 고유점도 향상의 효과가 만족스럽지 못하고, 전이금속과 벤조페논의 몰비가 1 : 100을 초과하면 제조되는 폴리카톤 촉매활성이 오히려 감소하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.
- [117] 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, 트리시클로도데센, 트리시클로운데센, 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 24인 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이며 삼원 공중합 폴리카톤 제조에 있어서는 120mol% 프로필렌을 투입하는 것이다.
- [118] 여기에서 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비를 1 : 12(몰비)로 조절하고 프로필렌을 전체 혼합가스 대비 120mol%로 조절하는 것이 바람직하다. 폴리카톤의 제조시, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비를 1 : 1로 하는 것이 일반적이지만, 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용하고, 중합시 벤조페논을 첨가하는 본 발명에서는 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비를 1 : 12로 하고 프로필렌을

전체 혼합가스 대비 120mol%로 조절하는 경우 가공성이 향상될 뿐 아니라 촉매활성 및 고유점도 향상을 동시에 달성할 수 있음을 발견하였다. 프로필렌의 투입량이 1mol% 미만일 경우 용융온도를 낮추고자 하는 삼원공중합의 효과를 얻을 수 없고 20mol%를 초과하는 경우에는 고유점도 및 촉매 활성 향상을 저해하는 문제점이 생기게 되므로 투입비를 120mol%로 조절하는 것이 바람직하다.

- [119] 또한, 중합 공정에서는 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용하고, 중합시 벤조페논을 첨가하며 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물 및 하나 또는 그 이상의 올레핀성 불포화 화합물을 투입함으로써 폴리케톤의 촉매활성 및 고유점도가 향상되는 것 뿐 아니라, 종래 기술에서는 고유점도 향상을 위해 중합시간을 최소한 10시간 이상으로 해야 했던 것과는 달리, 중합시간을 12시간 정도로만 해도 높은 고유점도를 가진 삼원 공중합 폴리케톤의 제조가 가능하다.
- [120] 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 방법으로서는 임의의 방법을 채용할 수 있다. 즉, 적당한 용매 중에서 2성분을 미리 혼합한 용액 으로 만들어 사용해도 좋고, 중합계에 2성분을 각각 따로따로 공급하여 중합계 내에서 접촉시켜도 좋다.
- [121] 본 발명에서는 폴리머의 가공성이나 물성을 개선하기 위하여 종래 알려져 있는 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 안정제, 충전제, 내화재료, 이형제, 착색제 및 기타재료를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [122] 중합법으로서에는 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°C, 바람직하게는 50~120°C가 채용된다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압~20MPa, 바람직하게는 4~15MPa이다.
- [123] 겔 투과 크로마토그래피(chromatography)에 의하여 측정한 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 통산의 용점은 175°C~300°C이고, 또한 일반적으로는 210°C~270°C 이다. 표준 세관점도 측정장치를 사용하고 HFIP(Hexafluoroisopropylalcohol)로 60°C에 측정한 폴리머의 극한 점도 수(LVN)는 0.5dl/g~10dl/g, 또한 바람직하게는 1dl/g~2dl/g이다. 폴리머의 극한 점도 수가 0.5 미만인 경우 폴리케톤 특유의

기계적, 화학적 물성이 저하되며, 극한 점도 수가 10을 초과하는 경우 성형성이 떨어진다.

- [124] 한편, 폴리카톤의 분자량 분포는 1.5 내지 2.5인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 2.2이다. 분자량 분포가 1.5 미만은 중합수율이 떨어지며, 2.5이상은 성형성이 떨어지는 문제점이 있었다. 상기 분자량 분포를 조절하기 위해서는 팔라듐 촉매의 양과 중합온도에 따라 비례하여 조절이 가능하다. 즉, 팔라듐 촉매의 양이 많아지거나, 중합온도가 100°C 이상이면 분자량 분포가 커지는 양상을 보인다.
- [125] 상기와 같은 중합법에 의하여 선상 고대 폴리카톤이 형성된다.
- [126] 이하 본 발명의 내마모제에 대하여 설명한다.
- [127] 본 발명에 따른 내마모성이 우수한 폴리카톤 성형부품은, 내열성, 내화학적, 내연료투과성 및 내충격성 등이 우수한 폴리카톤; 및 마모를 줄여주는 특정 물질의 내마모제;를 포함함으로써, 폴리카톤에 분산된 특정 물질의 내마모제, 특히 표면에 분산된 특정 물질의 내마모제로 인하여 폴리카톤의 내마모성을 월등히 향상시킬 수 있다.
- [128] 또한, 폴리카톤 성형부품의 내마찰성 및 내마모성을 향상시키기 위해 첨가하는 특정 물질의 내마모제는 실리콘(silicon), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluorethylene, PTFE), 탄산칼슘(CaCO_3), 말레산(Maleic Acid), 몰리브덴(molybdenum, Mo), 유리섬유 또는 스테아린산 마그네슘 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 스테아린산 마그네슘이며, 가장 바람직하게는 실리콘 또는 폴리테트라플루오르에틸렌이다.
- [129] 보다 상세하게, 상기 실리콘(silicon)은 검(gum, 액형의 실리콘을 POM 마스터배치로 생산된 제품) 또는 파우더(powder) 형태로 제공될 수 있고, 폴리카톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여 폴리카톤에 분산될 수 있다.
- [130] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluorethylene, PTFE)은 파우더 형태로 제공될 수 있고, 폴리카톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여 폴리카톤에 분산될 수 있다.
- [131] 상기 탄산칼슘(CaCO_3)은 엔지니어링 플라스틱의 윤활제로 사용되는 제품의 파우더 형태로 제공될 수 있고, 폴리카톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여 폴리카톤에 분산될 수 있다.
- [132] 상기 말레산(Maleic Acid)은 에틸렌 공중합체에 말레산을 그래프트(graft) 중합하여 말레산(Maleic Acid)으로 치환된 비정형 에틸렌 공중합물(MA-g-ethylene copolymer) 형태로 제공될 수 있고, 폴리카톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여 폴리카톤에 분산될 수 있다.
- [133] 상기 몰리브덴(Mo)은 몰리브덴디설파이드(MoS_2)의 금속형 제품군의 파우더 형태로 제공될 수 있고, 폴리카톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여

폴리케톤에 분산될 수 있다.

- [134] 상기 유리섬유는 그 입경이 10 내지 13 μm 인 것이 바람직하다. 유리섬유의 입경이 10 μm 미만이면 유리섬유의 형상이 변하여 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [135] 상기 스테이라인산 마그네슘은 윤활제 제품의 파우더 형태로 제공될 수 있고, 폴리케톤에 첨가된 후 블렌딩(blending) 등을 통하여 폴리케톤에 분산될 수 있다.
- [136] 본 발명에 따른 내마모성이 우수한 폴리케톤 성형부품에 있어서, 전체 조성물 중량에 대한 상기 폴리케톤 함량은 80 ~ 99.9 중량% 및 특정 물질의 내마모제 함량은 0.1 ~ 20 중량% 인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 폴리케톤의 함량이 80 중량% 미만일 경우, 성형부품의 기계적물성, 열안정성 및 유동성 등이 감소될 수 있으며, 99.9 중량% 초과일 경우, 첨가되는 특정 물질의 내마모제의 함량이 상대적으로 적어 폴리케톤 성형부품의 내마모성 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [137] 또한, 상기 특정 물질의 내마모제 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 성형부품의 내마모성 향상 효과가 미미할 수 있으며, 20 중량% 초과일 경우, 성형부품의 기계적 물성 및 열 안정성이 감소되고 성형부품 표면에서 박리 현상이 일어날 수 있다.
- [138] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 실리콘 수지는 폴리케톤 수지 100중량부 대비 실리콘 수지 0.1~15중량부를 함유하는 것을 특징으로 한다. 실리콘 수지의 함량이 0.1 미만일 경우 기어로 사용시 내마모성이 충분하지 못하며, 15를 초과하는 경우 폴리케톤 고유의 기계적 물성이 떨어진다.
- [139] 본 발명에 사용되는 실리콘 수지는 파우더 형태이고, 직경이 1 내지 2 μm 인 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우 폴리케톤과의 블렌딩이 원활하지 못하다.
- [140] 또한, 본 발명의 폴리케톤 성형 부품은 내마모성이 요구되는 산업분야에 사용가능하며, 바람직하게는 OA 내마모 부품, ATM 기어, 전기전자 기어, 도시가스 계량기 기어 또는 레이저 프린터 토너용 기어에 적용될 수 있으나 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.
- [141] 본 발명의 폴리케톤 중합체는 y/x 가 0.03 내지 0.3인 폴리케톤 공중합체인 것이 특징이다. 하기의 일반식의 x 와 y 는 폴리머 중의 각각의 몰% 를 나타낸다.
- [142] $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO})_x-$ 일반식 (1)
- [143] $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO})_y-$ 일반식 (2)
- [144] 본 발명의 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 공중합체로서, y/x 가 0.03~0.3 인 것이 바람직하다. 상기 y/x 값의 수치가 0.05 미만인 경우, 용융성 및 가공성이 떨어지는 한계가 있고, 0.3을 초과하는 경우는 기계적 물성이 떨어진다. 또한 y/x 는 더욱 바람직하게 0.03 내지 0.1이다. 또한, 폴리케톤 폴리머의 에틸렌과 프로필렌의 비를 조절하여 폴리머의 융점을 조절할 수 있다. 일례로, 에틸렌 : 프로필렌 : 일산화탄소의 몰비를 46 : 4 : 50으로 조절하는 경우 융점은 약 220°C이나, 몰비를 47.3 : 2.7 : 50 으로 조절하는 경우의 융점은 235°C로 조절된다.

- [145] 본 발명의 폴리케톤은 기어 등과 같은 산업용 부품, 전자레인지용 용기, 캠, 전기용접 헬멧 기어, 플라스틱 판재, 안가이드, 침구 청소기용 캠, 사무용 부품 등으로 사용 가능하다. 특별히 산업용 부품으로 사용하고자 할 경우, 폴리케톤의 내마모성과 내충격성을 강화시키기 위하여 내마모제를 첨가할 수 있다. 상기 내마모제는 리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 탄산칼슘, 말레인산, 몰리브덴, 유리섬유 및 스테아린산 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 좋다.
- [146] 상기 내마모제는 중량비 기준으로 폴리케톤 중합체 100중량부 대비 0.1 ~ 20 중량부인 것이 바람직하다. 상기 내마모제의 함량이 0.1 미만일 경우 내마모성, 내충격성의 향상효과가 미미하고, 20 중량부를 초과할 경우 폴리케톤 고유의 기계적 물성, 열안정성 및 유동성 등이 감소되거나 표면에서 박리 현상이 나타날 수 있다.
- [147]
- [148] 또한, 본 발명은 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 자동차용 윈도우 드럼, 자동차용 선바이저 리테이너, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 공기흡입구 가니쉬를 제공한다.
- [149] 이때, 상기 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 폴리케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%인 것이 바람직하다.
- [150] 또한, 본 발명은 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 95 중량%와 유리섬유 5 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 방법을 제공한다.
- [151] 또한, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들의 경우, 유리섬유는 블렌드 전체대비 5 내지 30중량%이고, 상기 미네랄 필러는 10 내지 20중량%인 것을 특징으로 한다.
- [152] 이때, 상기 유리섬유는 그 입경이 10 내지 15 μ m인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 유리섬유의 입경이 10 μ m 미만이면 유리섬유의 형상이 변하여 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [153] 또한, 상기 유리섬유의 조성물 전체 대비 조성비는 5 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 상기 유리섬유의 조성비가 5 중량% 미만일 경우에는 기계적 강성이 저하될 수 있으며, 40중량%를 초과하는 경우에는 압출 및 사출 작업성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

- [154] 또한, 상기 미네랄 필러는 탈크(Talc), 카오린(Kaolin), 마이카(Mica), 월라스토나이트(wollastonite), TiO₂-코팅된 마이카 소형판 (TiO₂-coated mica platelets), 실리카 (silica), 알루미나(alumina), 붕규산염(borosilicates) 및 산화물(oxides)중 어느 하나이다.
- [155] 이때, 상기 미네랄 필러의 함량은 10 내지 20중량%이다. 상기 미네랄 필러가 10중량% 미만으로 첨가되면 치수안정성이 떨어지고, 20중량% 초과하면 사출 성형성이 떨어진다.
- [156] 이하, 본 발명에 따른 자동차용 윈도우 드럼, 자동차용 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬를 제조하기 위한 제조방법은 다음과 같다.
- [157] 본 발명에 따른 자동차용 윈도우 드럼, 자동차용 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 제조방법은 팔라듐 화합물, 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 폴리머를 수득하는 단계; 및 상기 폴리케톤 폴리머 및 규소계 내마모제를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [158] 이때, 상기 폴리케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [159] 상기 촉매 조성물을 구성하는 상기 팔라듐 화합물로는 초산 팔라듐을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 10^{-3} ~ 10^{-1} 몰이 적절하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [160] 또한, 상기 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.
- [161] 또한, 상기 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 1~20 (몰)당량이 적절하다.

- [162] 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.
- [163] 또한, 상기 중합시 반응온도는 50~100°C, 반응압력은 40~60bar의 범위가 적절하다. 생성된 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며, 남은 촉매 조성물은 알코올 또는 아세톤 등의 용매로 제거한다.
- [164] 본 발명에서는 상기 얻어진 폴리케톤 폴리머; 및 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 폴리케톤 조성물을 2축 압출기에 투입하여 용융혼련 및 압출함으로써 제조될 수 있다.
- [165] 이때, 압출온도는 230~260°C, 스크류 회전속도는 100~300rpm의 범위가 바람직하다. 압출온도가 230°C 미만이면 혼련이 적절히 일어나지 않을 수 있으며, 260°C를 초과하면 수지의 내열성 관련 문제가 발생할 수 있다. 또한 스크류 회전속도가 100rpm 미만이면 원활한 혼련이 일어나지 않을 수 있으며, 300rpm을 초과하면 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [166] 상기와 같은 방법으로 블렌드를 제조하고 이를 압출 성형 또는 사출 성형함으로써 자동차용 윈도우 드럼, 자동차용 선바이저 리테이너, 자동차용 도어 프레임 이너 커버, 자동차용 안전벨트 조인터, 자동차용 오토기어 슬라이드, 자동차용 도어 래치 하우징, 자동차용 슬라이드 가이드, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트, 자동차용 액츄에이터 기어, 자동차의 트림 장착용 클립, 자동차용 컵 홀더, 자동차용 루프랙, 자동차용 아웃사이드 도어 핸들, 자동차용 공기흡입구 가니쉬를 제조할 수 있다.
- [167] 본 발명에 따른 자동차용 공기흡입구 가니쉬는 우수한 내마모성 및 치수안정성을 나타낸다. 구체적으로, 상기 자동차용 공기흡입구 가니쉬는 충격강도가 20kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 한다.
- [168] 또한, 본 발명의 폴리케톤 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저는 폴리케톤으로 구성되어 있다. 이때, 본 발명의 폴리케톤 의료용 운송 트레이는 폴리케톤; 및 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 폴리케톤 조성물로 구성될 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [169] 또한, 본 발명의 폴리케톤 휴대폰 연마 고정대는 폴리케톤; 및 폴리테트라

폴루오로에틸렌 수지를 포함하는 폴리케톤 조성물로 구성될 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [170] 폴리케톤의 중합방법 시에, 단량체 단위가 고대로 있고, 따라서 중합체가 일반식-(CO)-A'-(여기서 A'는 적용된 단량체 A로부터 유래된 단량체 단위를 나타냄) 단위로 구성된, 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물(간단히 A로 나타냄)과 일산화탄소의 고분자량 선형중합체는, 중합체가 녹지 않거나 실제로 녹지 않는 희석액 내에서 단량체를 팔라듐-함유 촉매 조성물 용액과 접촉시켜 제조할 수 있다. 중합 과정 동안, 중합체는 희석액 내에서 현탁액의 형태로 얻어진다. 중합체 제조는 주로 배치식(batchwise)으로 수행된다.
- [171] 중합체의 배치식 제조는 통상적으로 희석액 및 단량체를 함유하고 원하는 온도 및 압력을 갖는 반응기에 촉매를 도입시킴으로써 수행한다. 중합이 진행됨에 따라 압력이 떨어지고 희석액 내 중합체의 농도가 올라가며 현탁액의 점성이 높아진다. 현탁액의 점성이, 예를 들어 열 제거와 관련한 어려움이 생길 정도까지 높은 값에 도달할 때까지, 중합을 계속한다. 배치식 중합체 제조 동안, 원한다면 중합 동안 반응기에 단량체를 첨가하여 온도 뿐만 아니라 압력을 일정하게 유지할 수 있다.
- [172] 이하, 상기와 같은 폴리케톤 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저 및 휴대폰 연마 고정대를 제조하기 위한 제조방법은 다음과 같다.
- [173] 본 발명의 폴리케톤 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저 및 휴대폰 연마 고정대의 제조방법은 팔라듐 화합물의 pKa값이 6 이하인 산, 및 인의 2배위자 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 준비하는 단계; 초산과 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.
- [174] 촉매 조성물을 구성하는 상기 팔라듐 화합물로는 초산 팔라듐을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 10^{-3} ~ 10^{-1} 몰이 적절하다.
- [175] 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.
- [176] 촉매 조성물을 구성하는 상기 인의 2배위자 화합물로는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이 바람직하며 그 사용량은 팔라듐 화합물 대비 1~1.2 (몰)당량이 적절하다.
- [177] 상기 일산화탄소, 에틸렌 및 프로필렌은 초산과 물의 혼합용매에서 액상 중합되어 선상 터폴리머를 생성하는데, 상기 혼합용매로는 초산 100 중량부 및 물 2~30 중량부의 혼합물을 사용할 수 있다. 혼합용매에서 물의 함량이 2 중량부

미만이면 케탈이 형성되어 공정시 내열안정성이 저하될 수 있으며, 30 중량부를 초과하면 제품의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[178] 또한, 상기 중합시 반응온도는 50~100°C, 반응압력은 40~60bar의 범위가 적절하다. 생성된 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며, 남은 촉매 조성물은 알코올 또는 아세톤 등의 용매로 제거한다.

[179] 본 발명에서는 상기 얻어진 폴리케톤 수지를 압출기로 압출하여 최종적으로 블렌드 조성물을 수득한다. 상기 블렌드는 2축 압출기에 투입하여 용융혼련 및 압출함으로써 제조된다.

[180] 이때, 압출온도는 230~260°C, 스크류 회전속도는 100~300rpm의 범위가 바람직하다. 압출온도가 230°C 미만이면 혼련이 적절히 일어나지 않을 수 있으며, 260°C를 초과하면 수지의 내열성 관련 문제가 발생할 수 있다.

[181] 상기와 같은 방법으로 수지를 제조하고 이를 사출함으로써 폴리케톤 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저 및 휴대폰 연마 고정대를 제조할 수 있다.

[182] 본 발명에 따라 제조된 폴리케톤 의료용 운송 트레이, 의료용 피펫, 냉장고 도어 클로저 및 휴대폰 연마 고정대는 내마모성이 탁월한 것으로 확인되었다.

[183]

[184] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하나, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 비제한적인 이하의 실시예에 의하여 본 발명을 자세히 설명한다.

[185]

[186] 실시예 1

[187] 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 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 48g/10min 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 90중량%와 실리콘 10중량%를 250rpm으로 작동하는 직경 2.5cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 OA 내마모 부품 시편을 제조하였다.

[188]

[189] 실시예 2

[190] 폴리케톤 90중량%와 폴리테트라플루오르에틸렌 10중량%의 폴리케톤 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[191]

[192] **실시예 3**

[193] 폴리케톤 90중량%와 유리섬유 10중량%의 폴리케톤 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[194]

[195] **실시예 4**

[196] 폴리케톤 97중량%와 실리콘 3중량%의 폴리케톤 조성물인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[197]

[198] **비교예 1**

[199] 폴리케톤 100중량%인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[200]

[201] **비교예 2**

[202] 폴리옥시메틸렌 100중량%인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[203]

[204] **비교예 3**

[205] 나일론 66 100중량%인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[206]

[207] **비교예 4**

[208] 폴리옥시메틸렌 90중량%와 실리콘 10중량%인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하다

[209]

[210] **물성 평가**

[211] 실시예 및 비교예 에서 각각 제조된 시편을 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km의 실험조건에서 내마모량과 마모된 길이를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[212]

[213] [표1]

	조성비	마모량 (g)	마모된 길이 (mm)
실시예 1	폴리케톤90%/실리콘10%	0.0031	0.012
실시예 2	폴리케톤90%/폴리테트라플루오르에틸렌10%	0.0033	0.013
실시예 3	폴리케톤90%/유리섬유10%	0.0040	0.015
실시예 4	폴리케톤97%/실리콘3%	0.0027	0.011
비교예 1	폴리케톤100%	0.0150	0.060
비교예 2	폴리옥시메틸렌100%	0.0610	0.630
비교예 3	폴리옥시메틸렌90%/실리콘10%	0.0530	0.615
비교예 4	나일론66 100%	0.0070	0.025

[214]

[215] 상기 표 1에서와 같이 폴리케톤에 내마모재인 실리콘, 폴리테트라플루오르에틸렌, 유리섬유 및 실리콘을 블렌드하여 제조한 폴리케톤 성형부품은 비교예들에 비해 동일 실험조건에서 마모량이 0.005g 이하로 나타난바 내마모성이 우수하여, 내마모성이 요구되는 OA 내마모 부품, ATM 기어, 전기전자 기어, 도시가스 계량기 기어 및 레이저 프린터 토너용 기어등에 적합한 것으로 나타났다.

[216]

[217] 실시예 5

[218] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이고, 팔라듐 촉매잔량이 5ppm 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 전자렌지용 용기의 시편을 제조하였다.

[219]

[220] 실시예 6

[221] 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 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이고, 팔라듐 촉매잔량이 5ppm 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자렌지용 용기의 시편을 제조하였다.

[222]

[223] 실시예 7

[224] 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 72°C의 1단계와 78°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 2.0dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이고, 팔라듐 촉매잔량이 7ppm 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 전자렌지용 용기의 시편을 제조하였다.

[225]

[226] 비교예 5

[227] 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 전자렌지용 용기의 시편을 제조하였다.

[228]

[229] 물성 평가

[230] 상기 실시예 5 내지 7 및 비교예 5에서 각각 제조된 시편의 운동 마찰계수(coefficient of kinetic friction), 마모성(wear property) 및 충격강도를 하기와 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[231] 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 ~으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[232] 또한, 마모성은 마모가 되는 정도를 나타낸 값으로, 상기 마모성이 클수록

마모가 쉽게 발생하기 때문에 내마모성이 작다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마모가 쉽게 발생하지 못하기 때문에 내마모성이 크다는 것을 의미한다. 상기 마모성 시험은 하중 1kg, 선속도 7Hz 및 시험시간 30분의 조건에서 핀-온-디스크 방식(Pin-On-Disk type)으로 측정하였다.

[233]

[234] [표2]

항목	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 5
운동 마찰계수	0.10	0.15	0.12	0.40
마모성(Rmax)	0.60	0.65	0.70	8.10

[235]

[236] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 충격강도가 향상되었고, 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다.

[237]

[238] **실시예 8**

[239] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[240] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[241]

[242] **실시예 9**

[243] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며,

MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[244] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[245]

[246] **실시예 10**

[247] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[248] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[249]

[250] **실시예 11**

[251] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

[252] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[253]

[254] **실시예 12**

[255] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은

220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정 한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2이었다.

[256] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[257]

[258] **비교예 6**

[259] 폴리케톤 공중합체를 대신하여 폴리옥시메틸렌 수지를 사용하여 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[260]

[261] **물성평가**

[262] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 의자용 캠의 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 비중, 내마모성, 내충격성을 아래와 같은 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[263]

[264] 1. 내마모성 평가: 실시예 및 비교예로부터 제조된 성형물을 원판 형상으로 가공(직경 120 mm, 두께 2 mm)하여 25 °C 에서 2 일간 방치한 후, Taber 마모 시험기 (DAITO ELECTRON CO., LTD., 제조, 조건 : 하중 1 kg, 마모륜 H-22) 를 사용하여, JIS K-7311 에 준하여 마모량을 측정하였다.

[265] 2. 아이조드(Izod) 충격 강도 : 상온에서 ASTM D256, 1/4 인치 두께 시편에 대하여 평가하였다.

[266] 3. 소음 측정 : 1.의 내마모평가 장비를 사용하면서, portable용 소음발생측정기로 소음을 측정하였다.

[267]

[268] [표3]

항목	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	비교예6
비중	1.24	1.22	1.24	1.23	1.22	1.42
내마모성마모량(mg)	18	20	19	22	20	44
아이조드 충격강도(kg · cm/cm)	42	40	44	38	42	44
내마모측정시 소음발생 정도(dB)	60	62	61	63	65	80

[269]

[270] 상기 표 1에서 보듯이, 실시예 8~12의 경우 비교예6과 대비하여 가볍고 내마모성, 내충격성, 소음발생 정도가 우수한 것으로 평가되어 의자의 캠으로

사용되기에 적합한 것으로 판명되었다.

[271] 본 발명은 상기 방법으로 측정시 내마모량이 25mg 이하이고, 소음발생량이 70dB 이하로 우수하다.

[272]

[273] **실시예 13**

[274] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[275] 상기 얻어진 폴리케톤 공중합체를 금형에 넣고 통해 70bar, 250°C의 온도, 및 150°C의 금형 온도하에서 사출성형하여 기어를 제조하였다.

[276]

[277] **실시예 14**

[278] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[279] 상기 얻어진 폴리케톤 공중합체를 금형에 넣고 통해 70bar, 250°C의 온도, 및 150°C의 금형 온도하에서 사출성형하여 기어를 제조하였다.

[280]

[281] **실시예 15**

[282] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은

220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[283] 상기 얻어진 폴리케톤 공중합체를 금형에 넣고 통해 70bar, 250°C의 온도, 및 150°C의 금형 온도하에서 사출성형하여 기어를 제조하였다.

[284]

[285] 실시예 16

[286] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

[287] 상기 얻어진 폴리케톤 공중합체를 금형에 넣고 통해 70bar, 250°C의 온도, 및 150°C의 금형 온도하에서 사출성형하여 기어를 제조하였다.

[288]

[289] 실시예 17

[290] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2이었다.

[291] 상기 얻어진 폴리케톤 공중합체를 금형에 넣고 통해 70bar, 250°C의 온도, 및 150°C의 금형 온도하에서 사출성형하여 기어를 제조하였다.

[292]

[293] 비교예 7

[294] 폴리케톤 공중합체를 대신하여 고충격 나일론 66를 사용하여 실시예 13과 동일하게 실시하였다.

[295]

[296] 물성평가

[297] 1. 치수안정성 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 제품의 변형율을 평가하였다.

[298]

[299] 2. 내마모성 평가: 상기 실시예에 의하여 제조된 플라스틱 기어에 대하여 도 1에 도시된 스러스트 워셔 테스트 장치를 사용하여 25°C에서 중량 손실을 계산한 다음 하기의 식에 의하여 마모 계수(K_{LNP})를 계산하였다.

[300]
$$K_{LNP} = \frac{W}{PVT}$$

[301] (이 때 V = 속도 (ft./min.), P = 압력 (lbs./in²), T = 경과 시간 (hrs)이며 W는 중량손실을 밀도로 나눈 값으로 단위 부피당 마모량을 의미한다.)

[302]

[303] 3. 내습성 평가: 상기 실시예 13~17에 의하여 제조된 폴리카톤 공중합체 및 DuPont 사(社)의 소재 나일론 66을 따로 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하여 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 85°C/85% 항온 항습기에 48시간 방치 후 메틀러 HR-83을 이용하여 20분 동안의 수분 함유율을 측정하였다.

[304]

[305] 4. 구동 평가: 실시예 및 비교예에서 제조된 헬멧 기어를 헬멧에 장착후 안면부의 안쪽을 구동하는 평가를 하여 기어가 견디는 횟수를 측정하였다.

[306]

[307] [표4]

항목	실시예13	실시예14	실시예15	실시예16	실시예17	비교예7
제품 변형율-수직 (50°C, RH 90%)	0.22	0.24	0.20	0.21	0.18	0.34
제품 변형율-수평 (50°C, RH 90%)	0.08	0.12	0.10	0.08	0.10	0.25
마모계수 K_{LNP}	250	240	260	240	250	450
내습성	0.31	0.34	0.28	0.32	0.40	3.2
구동평가 (횟수)	300,025	298,025	300,245	299,031	300,025	150,140

[308]

[309] 상기 표 4를 통해 본 발명의 베이스 상태의 폴리카톤 수지가 고충격 폴리아미드에 비하여 물성유지율, 내마모성(마모계수가 200 내지 300) 및 내습성이 우수함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 폴리카톤 수지를 재질로 하여 제조되는 전기용접 헬멧의 기어는 기존의 폴리아미드 소재의 기어에 비하여 마모가 덜해 전기용접 헬멧의 안면 보호커버가 쉽게 흘러내리는

문제점을 해결할 수 있다.

[310]

[311] **실시예 18**

[312] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[313] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.

[314]

[315] **실시예 19**

[316] 실시예 18과 동일한 방법으로 폴리케톤 터폴리머를 제조한 후 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에 실리콘 수지 1중량부를 혼합하여 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.

[317]

[318] **실시예 20**

[319] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[320] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.

[321]

[322] **실시예 21**

- [323] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 2.0dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.
- [324] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.
- [325]
- [326] **실시예 22**
- [327] 실시예 20과 동일한 방법으로 폴리케톤 터폴리머를 제조한 후 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에 실리콘 수지 5중량부를 혼합하여 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.
- [328]
- [329] **실시예 23**
- [330] 실시예 20과 동일한 방법으로 폴리케톤 터폴리머를 제조한 후 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에 실리콘 수지 10중량부를 혼합하여 기어 두께에 대응된 두께로 판상으로 상온에서 응고시키는 단계를 거쳐 응고된 플라스틱 판재에서 요구되는 치수의 기어를 블랭킹 가공에 의해 성형함으로써 기어를 제조하였다.
- [331]
- [332] **비교예 8**
- [333] 폴리케톤 공중합체를 대신하여 DuPont 사(社)의 소재로서 POM을 베이스 상태로 실시한 것을 제외하고는 실시예 18과 동일하게 실시하였다.
- [334]
- [335] **물성평가**
- [336] 1. 치수안정성, 내마모성, 내충격성 평가: 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 플라스틱 판넬을 하기의 방법을 통해 치수안정성, 내마모성, 내충격성 평가하였다.
- [337] 1) 치수안정성 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 제품의 변형율을 평가하였다.
- [338] 2) 마모량 평가: 내경 20mm, 외경 25mm, 높이 15mm인 원통형 시편과

상대재를 사용하여 평가하였다. JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km로 하여 마모량을 측정하였다.

[339] 3) 내충격성 평가: 상온에서 ASTM D256, 1/4 인치 두께 시편에 대하여 평가하였다.

[340]

[341] [표5]

항목	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23	비교예8
제품 변형율-수직 (50°C, RH 90%)	0.12	0.14	0.13	0.10	0.08	0.15	0.25
제품 변형율-수평 (50°C, RH 90%)	0.04	0.03	0.06	0.05	0.062	0.04	0.12
마모량 (g)	0.018	0.015	0.013	0.010	0.003	0.002	0.083
아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	33	35	30	60	28	22	22

[342]

[343] 상기 표를 통해 실시예 18~23의 본 발명의 폴리카톤 베이스 또는 블렌드 조성물로 제조된 기어는 비교예의 방법에 비하여 제조된 기어에 비해 수직 및 수평 방향의 제품 변형율이 우수하고, 내마모성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

[344] 또한, 본 발명은 JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km로 하여 마모량을 측정시 0.020g 이하로 우수하였다.

[345]

[346] **실시예 24**

[347] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리카톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[348] 상기 제조된 폴리카톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도

240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하여 얇가이드용 제조하기 위한 시편을 제작하였다.

[349]

[350] **실시예 25**

[351] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[352] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하여 얇가이드용 제조하기 위한 시편을 제작하였다.

[353]

[354] **실시예 26**

[355] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[356] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하여 얇가이드용 제조하기 위한 시편을 제작하였다.

[357]

[358] **실시예 27**

[359] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서

에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리카톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

[360] 상기 제조된 폴리카톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하여 얇가이드용 제조하기 위한 시편을 제작하였다.

[361]

[362] 실험 예 1

[363] 상기 실시예 24~27의 방법에 의하여 제조된 얇가이드용 시편의 비중, 내마모성, 내약품성, 내부식성을 측정하여 알루미늄의 물성과 비교하여 그 결과를 표 6을 통해 도시하였다. 물성 평가방법을 아래와 같다.

[364]

[365] 물성평가

[366] 1. 내마모성 평가: 실시예로부터 제조된 시편을 원판 형상으로 가공(직경 120 mm, 두께 2 mm)하고 동일한 형태의 세라믹과 알루미늄 시편을 제작한 후 각각 25 °C 에서 2 일간 방치한 후, Taber 마모 시험기 (DAITO ELECTRON CO., LTD., 제조, 조건 : 하중 1 kg, 마모륜 H-22) 를 사용하여, JIS K-7311 에 준하여 마모량을 측정하였다.

[367]

[368] 2. 내약품성 평가: 실시예로부터 제조된 시편을 195 mm ㄴ 19 mm ㄴ 3 mm 크기로 잘라내고 동일한 크기의 세라믹과 알루미늄 시편을 제작한 후, 각 스트레인 별로 지그에 고정시킨 후, 사이클로펜탄에 2 분간 침적시킨 후 꺼내어 1 분간 방치시키고, 균열(crack)이 발생하지 않는 스트레인의 JIG의 수치를 측정하였다

[369]

[370] 3. 내부식성 평가: ASTM B117에 규정된 방법으로 염수분무 시험을 행한 후 다음기준에 의해 평가하였다.

[371] 우수 : 120시간 경과 후 백청 발생 없음

[372] 양호 : 120시간 경과 후 백청 발생 면적 5%미만

[373] 미흡 : 120시간 경과 후 백청 발생 면적 5%이상이며 50% 미만

[374] 불량 : 120시간 경과 후 백청 발생 면적 50%이상

[375]

[376] 4. 만사권취율 평가 : 통상적으로 사용되는 만사권취율 측정방법으로 평가하였다.

[377] 5. 모우 발생빈도 평가

[378] 폴리에틸렌 멀티필라멘트에 대하여 100,000m 당 측정되는 모우 개수에 따라 발생 빈도를 평가하였다.

[379]

[380] [표6]

항목	실시예24	실시예25	실시예26	실시예27	알루미늄
비중 (g/cm ³)	1.24	1.22	1.20	1.26	2.7
내마모성 마모량(mg)	18	20	19	22	68
내약품성 (JIG 수치)	3.5	3.2	3.4	3.5	1.8
내부식성	우수	우수	우수	우수	미흡
만사권취율 (%)	98	99	98	99	95
모우수 (개/100000m)	1	1	1	1	4

[381]

[382] 상기 표 6을 통해 본 발명의 폴리카톤 공중합체가 세라믹, 알루미늄에 비하여 가볍고, 내마모성, 내약품성, 내부식성 및 만사권취율이 우수하고 모우수 발생빈도가 낮아 안가이드의 소재로 사용되기에 적합한 것으로 판명되었다.

[383]

[384] **실시예 28**

[385] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카톤 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리카톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 전자레인지 부품 시편을 제조하였다.

[386]

[387] **실시예 29**

[388] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카톤 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 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.

[389]

[390] 실시예 30

[391] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 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.

[392]

[393] 실시예 31

[394] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 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.

[395]

[396] 실시예 32

[397] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 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.

[398]

[399] 비교예 9

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

[401]

[402] 물성평가

[403] 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.

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

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

[406] 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.

[407]

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

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

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

[411] 실시예와 비교예의 물성은 하기 표 7과 같았다.

[412] [표7]

	실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	비교예 9
물성	IV : 1.2MWD : 2.0	IV : 1.4MWD : 2.0	IV : 1.6MWD : 2.0	IV : 1.4MWD : 1.8	IV : 1.4MWD : 2.2	PTFE
아이조드 충격강도 (kJ/m2)	14	12	11	13	15	6
제품 흡습율 (%, 50°C/90%RH)	0.8	0.9	0.9	1.0	0.8	5.0
내마모량 (mm ³ /kg/km)	0.62	0.60	0.55	0.60	0.62	5.10
사출 사이클 (sec)	17	17	17	17	17	23

[413]

[414] 상기 표 7에서 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.

[415]

[416] **실시예 33**

[417] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[418] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[419]

[420] 실시예 34

[421] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[422] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[423]

[424] 실시예 35

[425] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[426] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[427]

[428] 실시예 36

[429] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

[430] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[431]

[432] 실시예 37

[433] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2이었다.

[434] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[435]

[436] 실시예 38

[437] 폴리케톤의 고유점도를 2.0dl/g로 조절한 것을 제외하고는 실시예 34와 동일하다.

[438]

[439] 비교예 10

[440] 폴리케톤 공중합체를 대신하여 폴리옥시메틸렌 수지를 사용하여 실시예 33과 동일하게 실시하였다.

[441]

[442] 물성평가

[443] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 침구 청소기용 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 내스크래치성과 내충격성을 아래와 같은 방법으로 평가하고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

[444]

[445] 1. 내마모성 평가: 실시예 및 비교예로부터 제조된 성형물을 원판 형상으로 가공(직경 120 mm, 두께 2 mm)하여 25 °C 에서 2 일간 방치한 후, Taber 마모 시험기 (DAITO ELECTRON CO., LTD., 제조, 조건 : 하중 1 kg, 마모륜 H-22) 를 사용하여, JIS K-7311 에 준하여 마모량을 측정하였다

[446] 2. 내스크래치성 평가: JIS K 5600-5-4 연필 스크래치 정도 측정방법에 따라 평가하였다.

[447] 3. 아이조드(Izod) 충격 강도 : 상온에서 ASTM D256, 1/4 인치 두께 시편에 대하여 평가하였다.

[448]

[449] [표8]

항목	실시예 33	실시예 34	실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38	비교예 10
내마모성마모량 (mg)	18	20	19	22	20	16	44
내스크래치성	3H	3H	3H	2H	3H	3H	2H
아이조드 충격강도 (kg · cm/cm)	42	40	44	38	42	45	44

[450]

[451] 상기 표 8에서 보듯이, 실시예 33~38의 경우 비교예 대비 내마모성, 내스크래치성 및 충격강도가 우수한 것으로 평가되어 침구 청소기용 캠으로 사용되기에 적합한 물성을 가진 것으로 판명되었다.

[452] 본 발명의 폴리케톤 침구청소기용 캠은 내마모량이 25mg 이하로 우수하다.

[453]

[454] **실시예 39**

[455] 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 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 48g/10min 이었고, 잔존 팔라듐 촉매의 양이 10ppm 이었고, 분자량 분포는 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 2.5cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 사무용 폴리케톤 부품용 시편을 제조하였다.

[456] 상기의 시편과는 별도로 내마모제인 실리콘 오일을 상기 폴리케톤을 포함하여 폴리케톤 조성물을 제조하고, 그 함량은 조성물 전체대비 1.0 중량% 첨가하여 폴리케톤 조성물을 제조 후 상기의 펠렛 제조와 동일한 방법으로 펠렛상으로 제조하여 사무용 폴리케톤 부품용 시편을 제조하였다.

[457]

[458] **비교예 11**

[459] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 2.5cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조후 사무용 폴리케톤 부품용 시편을 제조하고, 별도로 실시예 1과 동일한 양의 실리콘 오일을

첨가하여 사무용 폴리카arbon 부품용 시편을 제조하였다.

[460]

[461] 물성 평가

[462] 실시예 39 및 비교예 11에서 각각 제조된 사무용 부품 시편을 각각 Base 상태와 내마모제를 첨가한 경우의 내마모성 및 내충격성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 9에 나타내었다.

[463]

[464] 1. 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. 비마모량을 계산하여 내마찰마모성을 평가하였다. 얻어진 비마모량이 작을수록 우수한 내마찰마모성을 나타낸다.

[465] 2. 아이조드 충격강도: ASTM D256에 의거하여 실시하였다.

[466]

[467] [표9]

	Grade	비중	Cycle time(s)	동마찰 계수	마모량 (mm ³ /kg/km)	소음	충격강도 (kJ/m ²)
실시예 39	Base	1.24	17	0.34	0.60	NO(60)	10
	내마모제 첨가			0.10	0.01	NO(60)	
비교예 10	Base	1.42	22	0.40	8.10	squeak noise(80)	6.5
	내마모제 첨가			0.13	0.10	NO(60)	

[468]

[469] 상기 표 9에서 보듯이, 폴리카arbon 베이스 상태에서는 POM 베이스 상태에서 보다 내마모성 및 내충격성이 우수한 것으로 평가되었고, 내마모제를 첨가한 경우 역시 내마모성 및 내충격성이 우수한 것으로 평가되었다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 사무용 폴리카arbon 부품은 내충격성, 내마모성이 매우 우수하여 사무용 폴리카arbon 부품으로 적용하기에 매우 적합하였다.

[470]

[471] 실시예 40

[472] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카arbon 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 윈도우 드럼의 시편을 제조하였다.

[473]

[474] **실시예 41**

[475] 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 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 자동차용 윈도우 드럼의 시편을 제조하였다.

[476]

[477] **실시예 42**

[478] 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 72°C의 1단계와 78°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 2.0dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 자동차용 윈도우 드럼의 시편을 제조하였다.

[479]

[480] **실시예 43**

[481] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 윈도우 드럼의 시편을 제조하였다.

[482]

[483] 비교예 11

[484] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 윈도우 드럼의 시편을 제조하였다.

[485]

[486] 물성 평가

[487] 상기 실시예 40 내지 43 및 비교예 11에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 10에 나타내었다.

[488]

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

[490] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[491] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[492]

[493] [표 10]

항목	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	비교예 11
충격강도 (kJ/m ²)	11	12	11	10	6
마찰계수	0.34	0.33	0.35	0.14	0.15
마모성 (g)	0.009	0.008	0.010	0.004	0.191

[494]

[495] 상기 표 10에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 11 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 11 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된

것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 윈도우 드럼은 기존의 윈도우 드럼 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 윈도우 드럼으로 적용하기에 더욱 적합하다.

[496]

[497] **실시예 44**

[498] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, 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 자동차용 선바이저 리테이너의 시편을 제조하였다.

[499]

[500] **실시예 45**

[501] 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 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, 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 자동차용 선바이저 리테이너의 시편을 제조하였다.

[502]

[503] **실시예 46**

[504] 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 72°C의 1단계와 78°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고,

HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정 한 LVN이 2.0dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 자동차용 선바이저 리테이너의 시편을 제조하였다.

[505]

[506] 비교예 12

[507] 나일론6 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 선바이저 리테이너의 시편을 제조하였다.

[508]

[509] 물성 평가

[510] 상기 실시예 44 내지 46 및 비교예 12에서 각각 제조된 시편의 운동 마찰계수(coefficient of kinetic friction), 마모성(wear property) 및 충격강도를 하기와 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 11에 나타내었다.

[511] 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[512] 또한, 마모성은 마모가 되는 정도를 나타낸 값으로, 상기 마모성이 클수록 마모가 쉽게 발생하기 때문에 내마모성이 작다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마모가 쉽게 발생하지 못하기 때문에 내마모성이 크다는 것을 의미한다. 상기 마모성 시험은 하중 1kg, 선속도 7Hz 및 시험시간 30분의 조건에서 핀-온-디스크 방식(Pin-On-Disk type)으로 측정하였다.

[513] 또한, 치수변화율 평가는 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 측정하였다.

[514]

[515] [표11]

항목	실시예 44	실시예 45	실시예 46	비교예 12
운동 마찰계수	0.10	0.15	0.12	0.40
마모성 (Rmax)	0.60	0.65	0.70	8.10
치수변화율 (%)	1.3	1.1	1.2	5.2

[516]

[517] 상기 표 11에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 충격강도가 향상되었고, 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 선바이저 리테이너는 기존의 자동차용 선바이저 리테이너 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성 및 치수안정성을 나타내므로,

자동차용 선바이저 리테이너로 적용하기에 더욱 적합하다.

[518]

[519] **실시예 47**

[520] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 일산화탄소는 50mol%이고, 에틸렌은 46mol%이며, 프로필렌은 4mol%이었다. 또한, 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다.

[521] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 70중량%와 유리섬유 30중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 프레임 이너 커버의 시편을 제조하였다.

[522]

[523] **실시예 48**

[524] 실시예 47과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 75중량%와 유리섬유 25중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 프레임 이너 커버의 시편을 제조하였다.

[525]

[526] **실시예 49**

[527] 실시예 47과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 80중량%와 유리섬유 20중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 프레임 이너 커버의 시편을 제조하였다.

[528]

[529] **실시예 50**

[530] 실시예 47과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 85중량%와 유리섬유 15중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 프레임 이너 커버의 시편을 제조하였다.

[531]

[532] 비교예 13

[533] 나일론 66 수지와 유리섬유 30중량% 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 프레임 이너 커버의 시편을 제조하였다.

[534]

[535] 물성 평가

[536] 상기 실시예 47 내지 50 및 비교예 13에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 12에 나타내었다.

[537]

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

[539] 2. 치수 변화율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 평가하였다.

[540]

[541] [표12]

항목	실시예 47	실시예 48	실시예 49	실시예 50	비교예 13
충격강도 (kJ/m ²)	25	23	28	27	18
치수변화율 (%)	1.3	1.1	1.2	1.5	5.2

[542]

[543] 상기 표 12에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 충격강도 및 치수안정성이 향상되었다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 도어 프레임 이너 커버는 기존의 자동차용 도어 프레임 이너 커버 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 치수안정성을 나타내므로, 자동차용 도어 프레임 이너 커버로 적용하기에 더욱 적합하다.

[544]

[545] 실시예 51

[546] 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 물비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 물비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로

제조 후, 사출성형하여 자동차용 안전벨트 조인터의 시편을 제조하였다.

[547]

[548] **실시예 52**

[549] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 안전벨트 조인터의 시편을 제조하였다.

[550]

[551] **실시예 53**

[552] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 안전벨트 조인터의 시편을 제조하였다.

[553]

[554] **실시예 54**

[555] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고,

HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정 한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 안전벨트 조인터의 시편을 제조하였다.

[556]

[557] 비교예 14

[558] 나일론66 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 안전벨트 조인터의 시편을 제조하였다.

[559]

[560] 물성 평가

[561] 상기 실시예 51 내지 54 및 비교예 14에서 각각 제조된 시편의 운동 마찰계수(coefficient of kinetic friction), 마모성(wear property) 및 충격강도를 하기와 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 13에 나타내었다.

[562]

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

[564] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[565] 3. 마모성 평가: JIS 7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[566]

[567] [표13]

항목	실시예 51	실시예 52	실시예 53	실시예 54	비교예 14
충격강도 (kJ/m ²)	11	10	14	14	5
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.35
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.007

[568]

[569] 상기 표 13에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 충격강도가 향상되었고, 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 안전벨트 조인터는 기존의 자동차용 안전벨트 조인터 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성 및 충격강도를 나타내므로, 자동차용 안전벨트 조인터로 적용하기에 더욱 적합하다.

[570]

[571] 실시예 55

[572] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, 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 자동차용 오토기어 슬라이드의 시편을 제조하였다.

[573]

[574] 실시예 56

[575] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 오토기어 슬라이드의 시편을 제조하였다.

[576]

[577] 실시예 57

[578] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을

제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 오토기어 슬라이드의 시편을 제조하였다.

[579]

[580] 실시예 58

[581] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 오토기어 슬라이드의 시편을 제조하였다.

[582]

[583] 비교예 15

[584] 폴리에스테르 엘라스토머(PEL)를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 오토기어 슬라이드의 시편을 제조하였다.

[585]

[586] 물성 평가

[587] 상기 실시예 55 내지 58 및 비교예 15에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 6에 나타내었다.

[588]

[589] 1. 마찰계수 : 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[590] 2. 마모성 평가 : JIS 7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[591]

[592] [표14]

항목	실시예 55	실시예 56	실시예 57	실시예 58	비교예 15
운동 마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.4
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.081

[593]

[594] 상기 표 14에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 오토기어 슬라이드는 기존의 자동차용 오토기어 슬라이드 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성을 나타내므로, 자동차용 오토기어 슬라이드로 적용하기에 더욱 적합하다.

[595]

[596] **실시예 59**

[597] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 도어 래치 하우징의 시편을 제조하였다.

[598]

[599] **실시예 60**

[600] 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 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.6dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경

40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 자동차용 도어 래치 하우징의 시편을 제조하였다.

[601]

[602] 실시예 61

[603] 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 72°C의 1단계와 78°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 2.0dl/g이며, 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 자동차용 도어 래치 하우징의 시편을 제조하였다.

[604]

[605] 실시예 62

[606] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 도어 래치 하우징의 시편을 제조하였다.

[607]

[608] 비교예 16

[609] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 도어 래치 하우징의 시편을 제조하였다.

[610]

[611] 물성 평가

[612] 상기 실시예 59 내지 62 및 비교예 16에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 15에 나타내었다.

[613]

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

[615] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[616] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[617]

[618] [표15]

항목	실시예 59	실시예 60	실시예 61	실시예 62	비교예 16
충격강도 (kJ/m ²)	11	12	11	10	6
마찰계수	0.34	0.33	0.35	0.14	0.15
마모성 (g)	0.009	0.008	0.010	0.004	0.191

[619]

[620] 상기 표 15에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 16 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 16 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 도어 래치 하우스는 기존의 도어 래치 하우스 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 도어 래치 하우스로 적용하기에 더욱 적합하다.

[621]

[622] **실시예 63**

[623] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 슬라이드 가이드의 시편을 제조하였다.

[624]

[625] **실시예 64**

[626] 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 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, 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 자동차용 슬라이드 가이드의 시편을 제조하였다.

[627]

[628] **실시예 65**

[629] 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 72°C의 1단계와 78°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 2.0dl/g이며, 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 자동차용 슬라이드 가이드의 시편을 제조하였다.

[630]

[631] **실시예 66**

[632] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 슬라이드 가이드의 시편을 제조하였다.

[633]

[634] 비교예 17

[635] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 슬라이드 가이드의 시편을 제조하였다.

[636]

[637] 물성 평가

[638] 상기 실시예 63 내지 66 및 비교예 17에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 16에 나타내었다.

[639]

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

[641] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[642] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[643]

[644] [표16]

항목	실시예 63	실시예 64	실시예 65	실시예 66	비교예 17
충격강도 (kJ/m ²)	11	12	11	10	6
마찰계수	0.34	0.33	0.35	0.14	0.15
마모성 (g)	0.009	0.008	0.010	0.004	0.191

[645]

[646] 상기 표 16에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 17 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 17 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 슬라이드 가이드는 기존의 슬라이드 가이드 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 슬라이드 가이드로 적용하기에 더욱 적합하다.

[647]

[648] 실시예 67

[649] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트의 시편을 제조하였다.

[650]

[651] 실시예 68

[652] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트의 시편을 제조하였다.

[653]

[654] 실시예 69

[655] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트의 시편을 제조하였다.

[656]

[657] 실시예 70

[658] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트의 시편을 제조하였다.

[659]

[660] 비교예 18

[661] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트의 시편을 제조하였다.

[662]

[663] 물성 평가

[664] 상기 실시예 67 내지 70 및 비교예 18에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 17에 나타내었다.

[665]

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

[667] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[668] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[669]

[670] [표17]

항목	실시예 67	실시예 68	실시예 69	실시예 70	비교예 18
충격강도 (kJ/m ²)	11	10	14	14	6
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191

[671]

[672] 상기 표 17에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 18 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 18 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트는 기존의 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치 및 캠의 샤프트로 적용하기에 더욱 적합하다.

[673]

[674] 실시예 71

[675] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 액츄에이터 기어의 시편을 제조하였다.

[676]

[677] 실시예 72

[678] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 액츄에이터 기어의 시편을 제조하였다.

[679]

[680] 실시예 73

[681] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 액츄에이터 기어의 시편을 제조하였다.

[682]

[683] 실시예 74

[684] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 액츄에이터 기어의 시편을 제조하였다.

[685]

[686] 비교예 19

[687] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 액츄에이터 기어의 시편을 제조하였다.

[688]

[689] 물성 평가

[690] 상기 실시예 71 내지 74 및 비교예 19에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 18에 나타내었다.

[691]

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

[693] 2. 마찰계수 : 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[694] 3. 마모성 평가 : JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[695]

[696] [표18]

항목	실시예 71	실시예 72	실시예 73	실시예 74	비교예 19
충격강도 (kJ/m ²)	11	10	14	14	6
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191

[697]

[698] 상기 표 18에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 19 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 19 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 액츄에이터 기어는 기존의 자동차용 액츄에이터 기어 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 액츄에이터 기어로 적용하기에 더욱 적합하다.

[699]

[700] **실시예 75**

[701] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카톤 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리카톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리카톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차의 트립 장착용 클립의 시편을 제조하였다.

[702]

[703] **실시예 76**

[704] 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리카톤 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차의 트림 장착용 클립의 시편을 제조하였다.

[705]

[706] 실시예 77

[707] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차의 트림 장착용 클립의 시편을 제조하였다.

[708]

[709] 실시예 78

[710] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차의 트림 장착용 클립의

시편을 제조하였다.

[711]

[712] 비교예 20

[713] 폴리오キシ메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차의 트림 장착용 클립의 시편을 제조하였다.

[714]

[715] 물성 평가

[716] 상기 실시예 75 내지 78 및 비교예 20에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 19에 나타내었다.

[717]

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

[719] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[720] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[721]

[722] [표19]

항목	실시예 75	실시예 76	실시예 77	실시예 78	비교예 20
충격강도 (kJ/m ²)	11	10	14	14	6
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191

[723]

[724] 상기 표 19에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 20 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 20 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 트림 장착용 클립은 기존의 트림 장착용 클립 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차의 트림 장착용 클립으로 적용하기에 더욱 적합하다.

[725]

[726] 실시예 79

[727] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 컵 홀더의 시편을 제조하였다.

[728]

[729] **실시예 80**

[730] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 컵 홀더의 시편을 제조하였다.

[731]

[732] **실시예 81**

[733] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 컵 홀더의 시편을 제조하였다.

[734]

[735] **실시예 82**

[736] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 자동차용 컵 홀더의 시편을 제조하였다.

[737]

[738] 비교예 21

[739] 폴리옥시메틸렌 수지를 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 컵 홀더의 시편을 제조하였다.

[740]

[741] 물성 평가

[742] 상기 실시예 79 내지 82 및 비교예 21에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 20에 나타내었다.

[743]

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

[745] 2. 마찰계수: 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[746] 3. 마모성 평가: JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[747]

[748] [표20]

항목	실시예 79	실시예 80	실시예 81	실시예 82	비교예 21
충격강도 (kJ/m ²)	11	10	14	14	6
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191

[749]

[750] 상기 표 20에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 21 대비 충격강도가 향상된 것으로 나타났다. 또한, 실시예의 경우 비교예 21 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 컵 홀더는 기존의 자동차용 컵 홀더 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내충격성 및 내마모성을 나타내므로, 자동차용 컵 홀더로 적용하기에 더욱 적합하다.

[751]

[752] **실시예 83**

[753] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 일산화탄소는 50mol%이고, 에틸렌은 46mol%이며, 프로필렌은 4mol%이었다. 또한, 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다.

[754] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 90중량%와 유리섬유 10중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 루프랙의 시편을 제조하였다.

[755]

[756] **실시예 84**

[757] 실시예 83중 폴리케톤의 함량을 80중량%, 유리섬유의 함량을 20중량% 설정한 것 이외에는 실시예 83과 동일하다.

[758]

[759] **실시예 85**

[760] 실시예 83중 폴리케톤의 함량을 70중량%, 유리섬유의 함량을 30중량% 설정한 것 이외에는 실시예 83과 동일하다.

[761]

[762] **실시예 86**

[763] 실시예 83중 폴리케톤의 함량을 60중량%, 유리섬유의 함량을 40중량% 설정한 것 이외에는 실시예 83과 동일하다.

[764]

[765] **비교예 22**

[766] 나일론 66 수지 70중량%, 유리섬유 15중량% 및 미네랄 필러 15중량% 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후,

사출성형하여 자동차용 루프랙의 시편을 제조하였다.

[767]

[768] 물성 평가

[769] 상기 실시예 83 내지 86 및 비교예 22에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 21에 나타내었다.

[770]

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

[772] 2. 내스크래치성 평가: JIS K 5600-5-4 연필 스크래치 정도 측정방법에 따라 평가하였다.

[773]

[774] [표21]

항목	실시예 83	실시예 84	실시예 85	실시예 86	비교예 22
충격강도 (kJ/m ²)	10	10	13	15	7
내스크래치성	3H	3H	3H	3H	2H

[775]

[776] 상기 표 21에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 내스크래치성 및 충격강도가 우수한 것으로 평가되어 자동차용 루프랙으로 사용되기에 적합한 물성을 가진 것으로 나타났다.

[777]

[778] 실시예 87

[779] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 융점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 75중량%와 유리섬유 10중량% 및 실리카 60~75 중량%와 산화마그네슘 25~40 중량%로 혼합된 미네랄 필러를 15중량% 혼합하여 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조하여 사출성형하여 자동차용 아웃사이드 도어 핸들의 시편을 제조하여 물성을 평가하였다.

[780]

[781] 실시예 88

[782] 실시예 87중 유리섬유의 함량을 5중량% 및 미네랄 필러의 함량을 10중량%로

설정한 것 이외에는 실시예 87과 동일하다.

[783]

[784] **실시예 89**

[785] 실시예 87중 유리섬유의 함량을 20중량% 및 미네랄 필러의 함량을 20중량%로 설정한 것 이외에는 실시예 87과 동일하다.

[786]

[787] **비교예 23**

[788] 나일론 66 수지 70중량%, 유리섬유 15중량% 및 미네랄 필러 15중량% 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 아웃사이드 도어 핸들의 시편을 제조하였다.

[789]

[790] **물성 평가**

[791] 상기 실시예 87 내지 89 및 비교예 23에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 22에 나타내었다.

[792]

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

[794] 2. 내스크래치성 평가: JIS K 5600-5-4 연필 스크래치 정도 측정방법에 따라 평가하였다.

[795] 3. 치수 변화율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 평가하였다.

[796]

[797] [표22]

항목	실시예 87	실시예 88	실시예 89	비교예 23
충격강도 (kJ/m ²)	12	13	14	7
내스크래치성	3H	3H	3H	2H
치수변화율 (%)	1.1	1.3	1.5	5.2

[798]

[799] 상기 표 22에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 내스크래치성 및 치수안정성이 우수한 것으로 평가되어 자동차용 아웃사이드 도어 핸들로 사용되기에 적합한 물성을 가진 것으로 나타났다.

[800]

[801] **실시예 90**

[802] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 일산화탄소는 50mol%이고, 에틸렌은 46mol%이며, 프로필렌은 4mol%이었다. 또한, 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다.

- [803] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 70중량%와 유리섬유 30중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 시편을 제조하였다.

[804]

[805] 실시예 91

- [806] 실시예 90과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 75중량%와 유리섬유 25중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 시편을 제조하였다.

[807]

[808] 실시예 92

- [809] 실시예 90과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 80중량%와 유리섬유 20중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 시편을 제조하였다.

[810]

[811] 실시예 93

- [812] 실시예 90과 동일한 방법으로 제조된 폴리케톤 터폴리머 85중량%와 유리섬유 15중량%를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 시편을 제조하였다.

[813]

[814] 비교예 24

- [815] 나일론 66 수지와 유리섬유 30중량% 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40cm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 자동차용 공기흡입구 가니쉬의 시편을 제조하였다.

[816]

[817] 물성 평가

[818] 상기 실시예 90 내지 93 및 비교예 24에서 각각 제조된 시편을 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 23에 나타내었다.

[819]

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

[821] 2. 마모성: 마모성은 마모가 되는 정도를 나타낸 값으로, 상기 마모성이 클수록 마모가 쉽게 발생하기 때문에 내마모성이 작다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마모가 쉽게 발생하지 못하기 때문에 내마모성이 크다는 것을 의미한다. 상기 마모성 시험은 하중 1kg, 선속도 7Hz 및 시험시간 30분의 조건에서 핀-온-디스크 방식(Pin-On-Disk type)으로 측정하였다.

[822] 3. 치수 변화율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 평가하였다.

[823]

[824] [표23]

항목	실시예 90	실시예 91	실시예 92	실시예 93	비교예 24
충격강도(kJ/m ²)	25	23	21	22	18
마모성 (Rmax)	0.60	0.70	0.75	0.82	8.10
치수변화율 (%)	1.3	1.4	1.5	1.5	5.2

[825]

[826] 상기 표 23에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 충격강도 및 치수안정성이 향상되었고, 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 자동차용 공기흡입구 가니쉬는 기존의 자동차용 공기흡입구 가니쉬 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성 및 치수안정성을 나타내므로, 자동차용 공기흡입구 가니쉬로 적용하기에 더욱 적합하다.

[827]

[828] 실시예 94

[829] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경

40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 운송 트레이 시편을 제조하였다.

[830]

[831] **실시예 95**

[832] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 운송 트레이 시편을 제조하였다.

[833]

[834] **실시예 96**

[835] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 운송 트레이 시편을 제조하였다.

[836]

[837] **실시예 97**

[838] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의

물비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리카보네이트 폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리카보네이트 폴리머, 유리섬유 및 폴리에테트라플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 운송 트레이 시편을 제조하였다.

[839]

[840] **비교예 25**

[841] 기존에 의료용 운송 트레이 커버의 소재로 사용되던 폴리카보네이트를 이용하여 실시예 94와 동일하게 의료용 운송 트레이 시편을 제조하였다.

[842]

[843] **물성평가**

[844] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 의료용 운송 트레이 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 24에 나타내었다.

[845]

[846] 1. 마찰계수 : 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[847] 2. 마모성 평가 : JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[848]

[849] [표24]

항목	실시예 94	실시예 95	실시예 96	실시예 97	비교예 25
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191

[850]

[851] 상기 표 24에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 25 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 의료용 운송 트레이는 기존의 의료용 운송 트레이 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성을 나타내므로, 의료용 운송 트레이로 적용하기에 더욱 적합하다.

[852]

[853] **실시예 98**

[854] 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°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, 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 의료용 피펫 시편을 제조하였다.

[855]

[856] 실시예 99

[857] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 규소계 내마모제를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 피펫 시편을 제조하였다.

[858]

[859] 실시예 100

[860] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 유리섬유를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여

의료용 피펫 시편을 제조하였다.

[861]

[862] **실시예 101**

[863] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 의료용 피펫 시편을 제조하였다.

[864]

[865] **비교예 26**

[866] 기존에 의료용 피펫의 소재로 사용되던 폴리카보네이트를 이용하여 실시예 98과 동일하게 의료용 피펫 시편을 제조하였다.

[867]

[868] **물성평가**

[869] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 의료용 피펫 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 25에 나타내었다.

[870]

[871] 1. 마찰계수 : 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[872] 2. 마모성 평가 : JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[873] 3. 굴곡강도 평가 : ASTM D790에 의거하여 실시하였다.

[874]

[875] [표25]

항목	실시예 98	실시예 99	실시예100	실시예101	비교예 26
마찰계수	0.34	0.14	0.3	0.25	0.15
마모성 (g)	0.009	0.004	0.006	0.003	0.191
굴곡강도 (MPa)	60	60	200	185	160

[876]

[877] 상기 표 25에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 26 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났으며, 굴곡강도가 향상된 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 의료용 피펫은 기존의 의료용 피펫 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성 및 굴곡강도를 나타내므로, 의료용 피펫으로 적용하기에 더욱 적합하다.

[878]

[879] **실시예 102**

[880] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 냉장고 도어 클로저 시편을 제조하였다.

[881]

[882] **실시예 103**

[883] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 폴리테트라 플루오로에틸렌

수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 냉장고 도어 클로저 시편을 제조하였다.

[884]

[885] **실시예 104**

[886] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0 이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 열가소성 폴리우레탄 수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조 후, 사출성형하여 냉장고 도어 클로저 시편을 제조하였다.

[887]

[888] **비교예 27**

[889] 기존에 냉장고 도어 클로저의 소재로 사용되던 폴리옥시메틸렌 수지를 이용하여 실시예 102와 동일하게 냉장고 도어 클로저 시편을 제조하였다.

[890]

[891] **물성평가**

[892] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 냉장고 도어 클로저 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 26에 나타내었다.

[893]

[894] 1. 마찰계수 : 운동 마찰계수는 운동 마찰의 정도를 나타낼 수 있는 값으로, 상기 운동 마찰계수가 클수록 마찰력이 크다는 것을 의미하고, 반대로 그 값이 작을수록 마찰력이 작다는 것을 의미한다.

[895] 2. 마모성 평가 : JIS K7218에 의거하여 실시하였다(테스트 조건: 50rpm, 150N의 조건에서 3km 마모).

[896] 3. 소음 평가 : 소음을 측정한 후, 40dB 이상인 경우 ○으로 표시하고, 40dB 미만인 경우는 x로 표시하였다.

[897]

[898] [표26]

항목	실시예 102	실시예 103	실시예 104	비교예 27
마찰계수	0.34	0.13	0.14	0.18
마모성 (g)	0.02	0.001	0.006	0.007
소음 발생	○	×	×	○

[899]

[900] 상기 표 26에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 27 대비 운동 마찰계수 및 마모성이 작다는 것으로부터 마찰력이 작고 내마모성이 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 냉장고 도어 클로저는 기존의 냉장고 도어 클로저 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 내마모성을 나타내며, 소음이 적게 발생하므로, 냉장고 도어 클로저로 적용하기에 더욱 적합하다.

[901]

[902] **실시예 105**

[903] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머를 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 휴대폰 연마 고정대 시편을 제조하였다.

[904]

[905] **실시예 106**

[906] 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 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 85대 15였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MWD가 2.0이었다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머 및 폴리테트라 플루오로에틸렌

수지를 투입하여 조성물을 제조하고, 제조된 조성물을 250rpm으로 작동하는 직경 40mm이며, L/D=32인 2축 스크류를 이용하여 압출기 상에서 펠렛(pellet) 상으로 제조한 후, 사출성형하여 휴대폰 연마 고정대 시편을 제조하였다.

[907]

[908] **비교예 28**

[909] 기존에 휴대폰 연마 고정대의 소재로 사용되던 불포화 폴리에스테르 수지를 이용하여 실시예 105와 동일하게 휴대폰 연마 고정대 시편을 제조하였다.

[910]

[911] **물성평가**

[912] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 휴대폰 연마 고정대 시편을 제조한 다음, 비교예의 시편과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 27에 나타내었다.

[913]

[914] 1. 인장강도 평가: ASTM D638에 의거하여 실시하였다.

[915] 2. 마모수명 평가: 제조된 휴대폰 연마 고정대 시편에 제품을 장착한 후, 연마 가공을 실시하여 연마 고정대가 마모되는데 걸리는 시간을 측정하였다.

[916]

[917] [표27]

항목	실시예 105	실시예 106	비교예 28
인장강도 (MPa)	60	50	21
마모수명 (day)	20	40	30

[918]

[919] 상기 표 27에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우 비교예 대비 인장강도가 향상된 것으로 나타났으며, 실시예 106의 경우 비교예에 비하여 마모수명도 증가하여 내마모성도 향상된 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 휴대폰 연마 고정대는 기존의 휴대폰 연마 고정대 소재로 사용되는 비교예의 경우보다 우수한 인장강도 및 내마모성을 나타내므로, 휴대폰 연마 고정대로 적용하기에 더욱 적합하다.

[920]

[921] **실시예 107**

[922] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 11배의 몰비이고, 중합온도 80°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서

에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

- [923] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에, 실리콘 수지 1중량부를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[924]

[925] **실시예 108**

- [926] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

- [927] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에, 실리콘 수지 1중량부를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[928]

[929] **실시예 109**

- [930] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 9배의 몰비이고, 중합온도 74°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

- [931] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에, 실리콘 수지 1중량부를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[932]

[933] **실시예 110**

- [934] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

- [935] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에, 실리콘 수지1중량부를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[936]

[937] 실시예 111

- [938] 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 일산화탄소와 에틸렌과 프로펜으로 이루어진 선상 교대 폴리케톤 터폴리머를 제조했다. 상기에서 팔라듐 대비 트리 플루오르 초산의 함량은 10배의 몰비이고, 중합온도 78°C의 1단계와 84°C의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220°C이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정한 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2이었다.

- [939] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머 100중량부에, 실리콘 수지1중량부를 혼합하여 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240°C에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출하였다.

[940]

[941] 비교예 29

- [942] 기존에 DuPont 사(社)의 소재로서 POM을 베이스 상태로 실시한 것을 제외하고는 실시예 107과 동일하게 제조하였다.

[943]

[944] 물성평가

- [945] 상기 실시예의 제조된 펠렛을 사출 성형하여 ATM에 사용할 수 있는 기어용 시편을 제조한 다음, 비교예의 제품과 대비하여 아래와 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 28에 나타내었다.
- [946] 1. 제품 변형율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 평가하였다.
- [947] 2. 제품 중량 변화율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%의 조건에서 MS211-47에 따라 평가하였다.
- [948] 3. 내수성 물성유지율 평가: 온도 50°C, 상대습도 90%에서 24시간 처리 후

충격강도 측정하여 비교

- [949] 4. 마모량 평가 : 내경 20mm, 외경 25mm, 높이 15mm인 원통형 시편과 상대재를 사용하여 평가하였다. JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km로 하여 마모량을 측정하였다.

[950]

[951] [표28]

항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예
제품 변형율-수직 (50°C, RH 90%)	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.15
제품 변형율-수평 (50°C, RH 90%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08
제품 중량 변화율 (50°C, RH 90%)	0.95	0.85	0.88	0.92	0.94	3.42
물성유지율 (50°C, RH 90%)	90	88	92	86	88	48
마모량 (g)	0.005	0.003	0.004	0.003	0.004	0.083

[952]

- [953] 상기 표 28에서 보듯이, 실시예의 경우 비교예 대비 수직방향 및 수평방향에 대한 제품 변형율 평가에서 변형율이 낮았으며, 제품 중량 변화율 역시 비교예에 비하여 낮으며, 내수성 물성 유지율 및 마모성 부분에서 매우 우수한 것으로 평가되었다.

- [954] 또한, 본 발명은 JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km로 하여 마모량을 측정시 0.020g 이하로 우수하였다.

- [955] 따라서, 본 발명의 실시예를 통해 제조된 폴리카톤 수지 조성물은 우수한 내마모성이 요구되는 ATM 기어 등으로 활용 가능할 것으로 판명되었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3 인 폴리케톤 공중합체를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 폴리케톤 조성물.
- $$-(CH_2CH_2-CO)_x- \quad (1)$$
- $$-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y- \quad (2)$$
- (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%)
- [청구항 2] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어진 선상 교대 폴리케톤; 및 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 탄산칼슘, 말레인산, 몰리브덴, 유리섬유 및 스테아린산 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 내마모제;를 블렌딩하여 제조되는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되고, 50rpm의 속도, 150N의 하중 및 3km의 마모거리에서 측정한 마모량이 0.005g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 9 내지 24 : 1 인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품.
- [청구항 4] 제 2항에 있어서,
상기 전체 폴리케톤 조성물 중량에 대하여 폴리케톤의 함량이 80 내지 99.9중량%이고 내마모제의 함량이 0.1 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품.
- [청구항 5] 제 2항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤의 고유점도가 1.0 내지 2.0 dl/g이고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5 인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품.
- [청구항 6] 제 2항에 있어서,
상기 성형 부품은 OA 내마모 부품, ATM 기어, 전기전자 기어, 도시가스 계량기 기어 및 레이저 프린터 토너용 기어로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형부품.
- [청구항 7] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 50ppm 이하이고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 9 내지 24:1 인 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기.
- [청구항 9] 제 7항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g인 것을

- 특징으로 하는 전자렌지용 용기.
- [청구항 10] 제 7항에 있어서,
상기 전자렌지용 용기는 베이스 상태에서 내마모량이 $1.0\text{mm}^3/\text{kg}/\text{km}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기.
- [청구항 11] 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 폴리카톤 캠.
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO})_x-$ (1)
 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO})_y-$ (2)
 (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x 가 0.03 내지 0.3)
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 폴리카톤 공중합체의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g 인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 캠.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서,
상기 캠은 내마모측정시 소음발생 정도가 70dB 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 캠.
- [청구항 14] 제 11항에 있어서,
상기 캠은 25°C 에서 2 일간 방치한 후, Taber 마모 시험기 (DAITO ELECTRON CO., LTD., 제조, 조건 : 하중 1 kg, 마모륜 H-22) 를 사용하여, JIS K-7311 에 준하여 마모량을 측정시 25mg 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 캠.
- [청구항 15] 전기용접 헬멧에 부착되는 기어에 있어서, 상기 기어는 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 수지를 재질로 하는 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어.
 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO})_x-$ (1)
 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO})_y-$ (2)
 (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x 가 0.03 내지 0.3)
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 폴리카톤 수지는 고유점도가 $1.0\sim 2.0\text{dl/g}$ 인 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어.
- [청구항 17] 제 15항에 있어서,
상기 폴리카톤 수지는 분자량 분포가 1.5~2.5인 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어.
- [청구항 18] 제 15항에 있어서,
상기 기어는 스리스트 워셔 테스트 장치를 사용하여 25°C 에서 측정된 마모 계수(K_{LNP})가 200~300인 것을 특징으로 한 전기용접 헬멧에 부착되는 기어.
- [청구항 19] 플라스틱 기어를 블랭킹 성형하는 플라스틱 판재에 있어서,
상기 플라스틱 판재는 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로

이루어진 폴리케톤 공중합체이고, JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km에서 내마모량이 0.020g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 플라스틱 판재.

$-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)

$-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

(x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x가 0.03 내지 0.3)

[청구항 20] 제 19항에 있어서,

상기 플라스틱 판재는 내마모제를 첨가하고, 상기 내마모제는 파우더 형태의 실리콘 수지인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 플라스틱 판재.

[청구항 21] 제 20항에 있어서,

상기 내마모제는 폴리케톤 공중합체 100중량부 대비 0.1~15중량부를 함유하는 것을 특징으로 한 폴리케톤 플라스틱 판재.

[청구항 22] 제 19항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 한 폴리케톤 플라스틱 판재.

[청구항 23] 제 19항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체의 분자량 분포는 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 한 폴리케톤 플라스틱 판재.

[청구항 24] 보빈에 감겨져 있는 실을 니들에 안내하는 얇가이드에 있어서,

상기 얇가이드는 실이 통과되는 실안내공과; 상기 실안내공을 통과한 실을 니들에 안내하는 사도(絲道)와; 가이드 부재 및 롤러로 구성되며, 상기 실안내공과 사도(絲道)와 가이드 부재와 롤러는 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 폴리케톤 얇가이드.

$-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)

$-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

(x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x가 0.03 내지 0.3)

[청구항 25] 제 24항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체의 고유점도가 1.0~2.0dl/g인 것을 특징으로 한 폴리케톤 얇가이드.

[청구항 26] 제 24항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체의 중합시 사용되는 촉매조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 한 폴리케톤 얇가이드.

[청구항 27] 제 24항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체의 분자량 분포가 1.5~2.5인 것을 특징으로 한 폴리케톤 얇가이드.

[청구항 28] 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, 사출성형하여 제조된 전자레인지 부품의 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.

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

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

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

- [청구항 29] 제 28항에 있어서,
상기 전자레인지 부품은 턴테이블 롤러 또는 턴테이블 브라켓인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.
- [청구항 30] 제 28항에 있어서,
상기 전자레인지 부품은 열변형온도가 130°C 이상인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.
- [청구항 31] 제 28항에 있어서,
상기 전자레인지 부품은 사출 사이클이 20sec 미만인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 전자레인지 부품.
- [청구항 32] 침구 청소기의 흡입기구를 진동시키는 진동기의 회전축에 고정되어 커넥팅 로드를 직선 왕복운동시키는 침구 청소기용 캠에 있어서, 상기 캠은 하기의 일반식(1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로 제조된 것을 특징으로 한 침구 청소기용 캠.
 $-(CH_2CH_2-CO)_x$ (1)
 $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y$ (2)
 (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x 가 0.03 내지 0.3)
- [청구항 33] 제 32항에 있어서,
상기 폴리케톤 공중합체는 팔라듐 화합물, pKa값이 6 이하인 산, 및 인의 2배위자 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 준비하는 단계;
메탄올과 물을 포함하는 혼합용매를 준비하는 단계;
상기 촉매 조성물 및 혼합용매의 존재 하에서 중합을 진행하여 일산화탄소, 에틸렌 및 프로펜의 선상 터폴리머를 제조하는 단계;
상기 제조된 선상 터폴리머에서 남은 촉매 조성물을 알코올 용매로 제거하여 폴리케톤 수지를 수득하는 단계;를 순차적으로 거쳐 제조되는 것을 특징으로 한 침구 청소기용 캠.
- [청구항 34] 제 32항 또는 제 33항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 폴리케톤 공중합체는 HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25°C에 측정된 고유점도(LVN)가 1.0~2.0dl/g인 것을 특징으로 한 침구 청소기용 캠.
- [청구항 35] 제 34항에 있어서,
상기 캠은 내마모량이 25mg 이하인 것을 특징으로 한 침구 청소기용 캠.
- [청구항 36] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고,

분자량 분포가 1.5 내지 2.5이고, 팔라듐 촉매잔량이 20ppm이하인 선상 교대 폴리카케톤을 사출성형하여 제조되고, 이때 충격강도가 8 내지 15kJ/m² 인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.

- [청구항 37] 제 36항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카케톤의 중합 시 촉매조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.
- [청구항 38] 제 36항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카케톤은 베이스 상태에서 내마모량이 1.0mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.
- [청구항 39] 제 36항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.
- [청구항 40] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5이고, 팔라듐 촉매잔량이 20ppm이하인 선상 교대 폴리카케톤과 내마모제를 블렌드한 폴리카케톤 조성물을 사출성형하여 제조되고, 이때 내마모량이 0.1mm³/kg/km 이하인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.
- [청구항 41] 제 40항에 있어서,
상기 내마모제는 폴리카케톤 조성물 전체 0.5 내지 2.0 중량% 이고, 실리콘 오일 또는 실리콘 검 인 것을 특징으로 하는 사무용 폴리카케톤 부품.
- [청구항 42] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카케톤 폴리머를 포함하는 폴리카케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.
- [청구항 43] 제 42항에 있어서,
상기 폴리카케톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.
- [청구항 44] 제 43항에 있어서,
상기 폴리카케톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.
- [청구항 45] 제 42항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.
- [청구항 46] 제 42항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.
- [청구항 47] 제 42항에 있어서,

상기 자동차용 윈도우 드럼은 충격강도가 10kJ/m^2 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 윈도우 드럼.

[청구항 48] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 선바이저 리테이너.

[청구항 49] 제 48항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 선바이저 리테이너.

[청구항 50] 제 48항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g 인 것을 특징으로 하는 자동차용 선바이저 리테이너.

[청구항 51] 제 48항에 있어서,
상기 자동차용 선바이저 리테이너는 내마모성 R_{max} 가 1.0이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 선바이저 리테이너.

[청구항 52] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 85 중량%와 유리섬유 15 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 프레임 이너 커버.

[청구항 53] 제 52항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 프레임 이너 커버.

[청구항 54] 제 52항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g 인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 프레임 이너 커버.

[청구항 55] 제 52항에 있어서,
상기 자동차용 도어 프레임 이너 커버는 충격강도가 20kJ/m^2 이상이고, 치수변화율이 2% 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 프레임 이너 커버.

[청구항 56] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm 이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인터.

[청구항 57] 제 56항에 있어서,
상기 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더

- 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인터.
- [청구항 58] 제 56항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인터.
- [청구항 59] 제 56항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인터.
- [청구항 60] 제 56항에 있어서,
상기 자동차용 안전벨트 조인터는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 안전벨트 조인터.
- [청구항 61] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머를 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드.
- [청구항 62] 제 61항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라 플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드.
- [청구항 63] 제 61항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드.
- [청구항 64] 제 61항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드.
- [청구항 65] 제 61항에 있어서,
상기 자동차용 오토기어 슬라이드는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 오토기어 슬라이드.
- [청구항 66] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머를 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징.
- [청구항 67] 제 66항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징.
- [청구항 68] 제 67항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치

- 하우징.
- [청구항 69] 제 66항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징.
- [청구항 70] 제 66항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징.
- [청구항 71] 제 66항에 있어서,
상기 자동차용 도어 래치 하우징은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 도어 래치 하우징.
- [청구항 72] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머를 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 73] 제 72항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물은 규소계 내마모제를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 74] 제 73항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물 전체 100중량%를 기준으로, 상기 규소계 내마모제는 2 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 75] 제 72항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 76] 제 72항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 77] 제 72항에 있어서,
상기 자동차용 슬라이드 가이드는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 슬라이드 가이드.
- [청구항 78] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머를 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트.
- [청구항 79] 제 78항에 있어서,

상기 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트.

- [청구항 80] 제 78항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트.
- [청구항 81] 제 78항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트.
- [청구항 82] 제 78항에 있어서,
상기 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 냉난방 공조기(HAVC) 스위치의 샤프트.
- [청구항 83] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어.
- [청구항 84] 제 83항에 있어서,
상기 폴리케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어.
- [청구항 85] 제 83항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어.
- [청구항 86] 제 83항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어.
- [청구항 87] 제 83항에 있어서,
상기 자동차용 액츄에이터 기어는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 액츄에이터 기어.
- [청구항 88] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립.
- [청구항 89] 제 88항에 있어서,

- 상기 폴리카톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립.
- [청구항 90] 제 88항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립.
- [청구항 91] 제 88항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립.
- [청구항 92] 제 88항에 있어서,
상기 자동차의 트림 장착용 클립은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차의 트림 장착용 클립.
- [청구항 93] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머를 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더.
- [청구항 94] 제 93항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더.
- [청구항 95] 제 93항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더.
- [청구항 96] 제 93항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더.
- [청구항 97] 제 93항에 있어서,
상기 자동차용 컵 홀더는 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 컵 홀더.
- [청구항 98] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리카톤 폴리머 60 내지 90중량%와 유리섬유 10 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용 루프랙.
- [청구항 99] 제 98항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리카톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지 85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 루프랙.

- [청구항 100] 제 98항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을
특징으로 하는 자동차용 루프랙.
- [청구항 101] 제 98항에 있어서,
상기 자동차용 루프랙은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고, 연필경도가 3H
이상인 것을 특징으로 하는 자동차용 루프랙.
- [청구항 102] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고,
팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상
교대 폴리케톤 폴리머, 유리섬유 및 미네랄 필러를 혼합한 블렌드를
사출성형하여 제조되고, 상기 유리섬유는 블렌드 전체대비 5 내지
30중량%이고, 상기 미네랄 필러는 10 내지 20중량%인 것을 특징으로
하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들.
- [청구항 103] 제 102에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지
85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들.
- [청구항 104] 제 102에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을
특징으로 하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들.
- [청구항 105] 제 102에 있어서,
상기 미네랄 필러는 탈크(Talc), 카오린(Kaolin), 마이카(Mica),
월라스토나이트(wollastonite), TiO₂-코팅된 마이카 소형판 (TiO₂-coated
mica platelets), 실리카(silica), 알루미나(alumina), 붕규산염 (borosilicates)
및 산화물 (oxides)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는
자동차용 아웃사이드 도어 핸들.
- [청구항 106] 제 102에 있어서,
상기 자동차용 아웃사이드 도어 핸들은 충격강도가 10kJ/m² 이상이고,
치수변화율이 1.5% 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 아웃사이드
도어 핸들.
- [청구항 107] 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고,
팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상
교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 85 중량%와 유리섬유 15 내지 40 중량%를
포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 자동차용
공기흡입구 가니쉬.
- [청구항 108] 제 107항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤은 에틸렌과 프로필렌의 몰비%가 99:1 내지
85:15 인 것을 특징으로 하는 자동차용 공기흡입구 가니쉬.
- [청구항 109] 제 107항에 있어서,
상기 선상 교대 폴리케톤 폴리머의 고유점도는 1.2 내지 2.0dl/g인 것을

특징으로 하는 자동차용 공기흡입구 가니쉬.

- [청구항 110] 제 107항에 있어서,
상기 자동차용 공기흡입구 가니쉬는 충격강도가 20kJ/m^2 이상이고,
내마모성 R_{max} 가 1.0 이하인 것을 특징으로 하는 자동차용 공기흡입구 가니쉬.
- [청구항 111] 하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카케톤
공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리카케톤을 포함하는 폴리카케톤
조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용
운송 트레이.

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

$$-[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_y- \text{ (2)}$$
(x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)
- [청구항 112] 제 111항에 있어서,
상기 폴리카케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라
플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더
포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용 운송 트레이.
- [청구항 113] 제 111항에 있어서,
상기 의료용 운송 트레이는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인
것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용 운송 트레이.
- [청구항 114] 제 111항에 있어서,
상기 폴리카케톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g인 것을 특징으로 하는
폴리카케톤 의료용 운송 트레이.
- [청구항 115] 제 111항에 있어서,
상기 폴리카케톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는
((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)
포스핀)인 것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용 운송 트레이.
- [청구항 116] 하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카케톤
공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리카케톤을 포함하는 폴리카케톤
조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용
피펫.

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

$$-[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_y- \text{ (2)}$$
(x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)
- [청구항 117] 제 116항에 있어서,
상기 폴리카케톤 조성물은 규소계 내마모제, 유리섬유 및 폴리테트라
플루오로에틸렌 수지로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더
포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카케톤 의료용 피펫.
- [청구항 118] 제 116항에 있어서,

- 상기 의료용 피펫은 굴곡강도는 180MPa 이상이고, 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 의료용 피펫.
- [청구항 119] 제 116항에 있어서,
상기 폴리카톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 의료용 피펫.
- [청구항 120] 제 116항에 있어서,
상기 폴리카톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 의료용 피펫.
- [청구항 121] 하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리카톤을 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 냉장고 도어 클로저.

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

$$-[-CH_2-CH(CH_3)-CO]_y-$$
 (2)
 (x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)
- [청구항 122] 제 121항에 있어서,
상기 폴리카톤 조성물은 폴리에테라 플루오로에틸렌 수지 또는 열가소성 폴리우레탄 수지를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 냉장고 도어 클로저.
- [청구항 123] 제 121항에 있어서,
상기 냉장고 도어 클로저는 베이스 상태에서 내마모량이 0.015g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 냉장고 도어 클로저.
- [청구항 124] 제 121항에 있어서,
상기 폴리카톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 냉장고 도어 클로저.
- [청구항 125] 제 121항에 있어서,
상기 폴리카톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 냉장고 도어 클로저.
- [청구항 126] 하기 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리카톤을 포함하는 폴리카톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 휴대폰 연마 고정대.

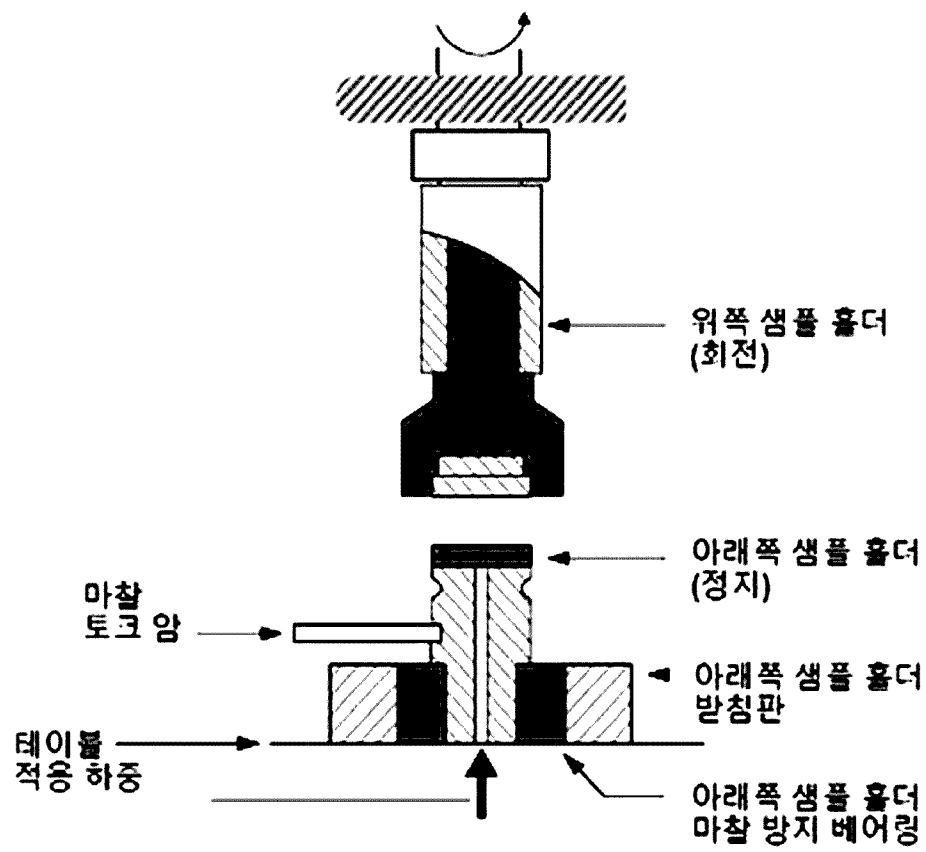
$$-[-CH_2CH_2-CO]_x-$$
 (1)

$$-[-CH_2-CH(CH_3)-CO]_y-$$
 (2)
 (x, y는 폴리머 중의 일반식 (1) 및 (2)의 각각의 몰%를 나타낸다.)
- [청구항 127] 제 126항에 있어서,

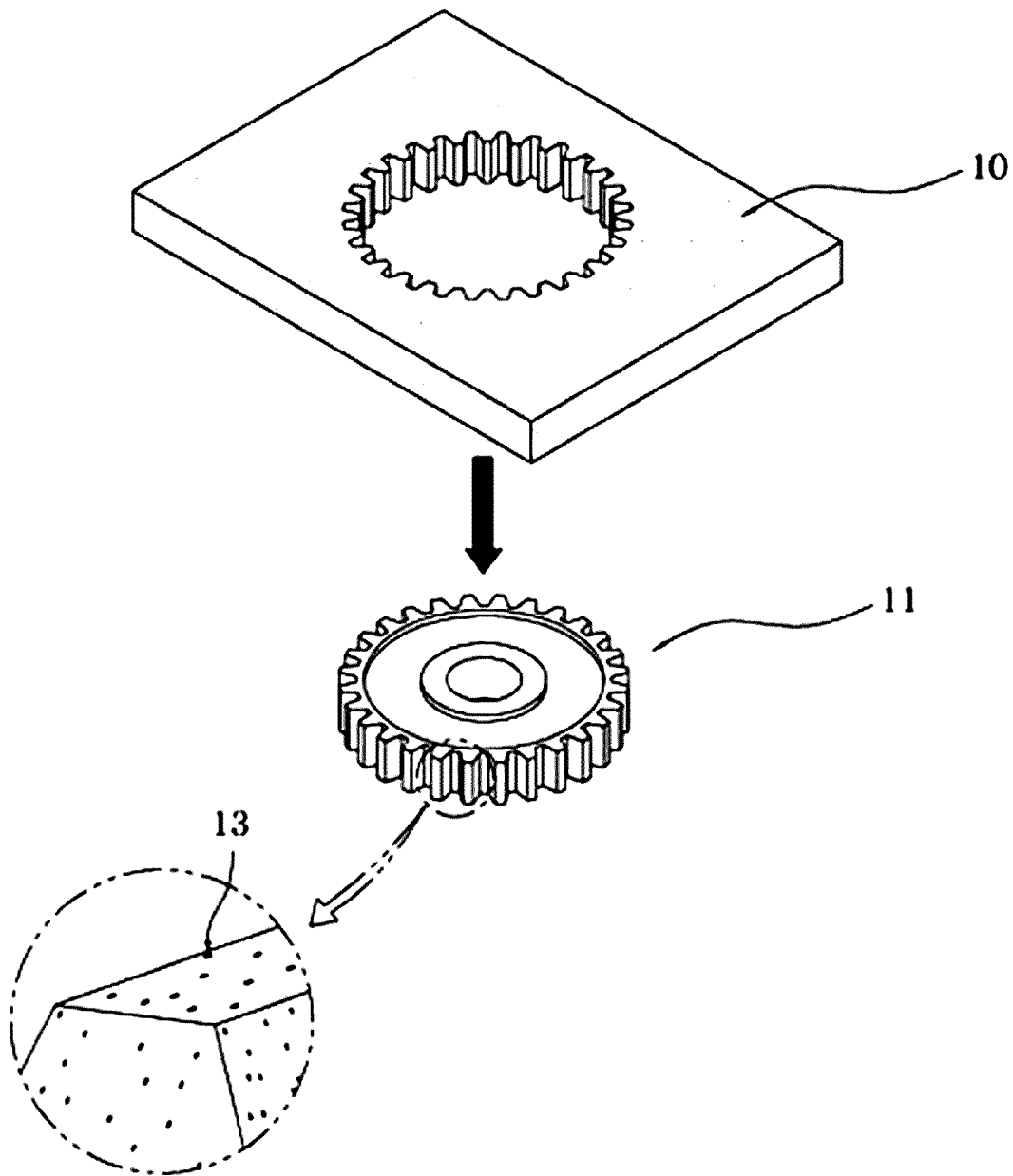
상기 폴리카톤 조성물은 폴리에트라 플루오로에틸렌 수지를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 휴대폰 연마 고정대.

- [청구항 128] 제 126항에 있어서,
상기 휴대폰 연마 고정대는 인장강도가 30MPa 이상인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 휴대폰 연마 고정대.
- [청구항 129] 제 126항에 있어서,
상기 폴리카톤의 고유점도는 1.0 내지 2.0 dl/g인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 휴대폰 연마 고정대.
- [청구항 130] 제 126항에 있어서,
상기 폴리카톤 중합시 사용되는 촉매 조성물의 리간드는
((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 휴대폰 연마 고정대.
- [청구항 131] 하기의 일반식(1)과(2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3 인 폴리카톤 수지 100중량부 대비 실리콘 수지 0.1~15중량부를 함유하는 것을 특징으로 한 ATM 기어용 폴리카톤 수지 조성물.
 $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)
 $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)
(x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%)
- [청구항 132] 제 131항에 있어서,
상기 실리콘 수지는 파우더 형태이고, 직경이 1 내지 2 μ m인 것을 특징으로 한 ATM 기어용 폴리카톤 수지 조성물.
- [청구항 133] 제 131항에 있어서,
상기 폴리카톤 수지는 고유점도가 1.0 내지 2.0 dl/g인 것을 특징으로 하는 ATM 기어용 폴리카톤 수지 조성물.
- [청구항 134] 제 131항에 있어서,
상기 폴리카톤 수지는 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 ATM 기어용 폴리카톤 수지 조성물.
- [청구항 135] 제 131항에 있어서,
상기 폴리카톤 수지 조성물의 내마모량은 JIS K7218규격 하 속도 50rpm, 하중 150N, 마모거리 3km에서 0.020g 이하인 것을 특징으로 하는 ATM 기어용 폴리카톤 수지 조성물.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 67/02(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, B29C 45/00(2006.01)i, F24C 15/08(2006.01)i, A47L 7/00(2006.01)i, B60J 3/00(2006.01)i, B60J 5/00(2006.01)i, E05B 85/20(2014.01)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)

C08G 67/02; D06M 101:30; D06M 15/53; C08L 73/00; C08L 77/00; D01F 6/76; C08L 101/02; C08L 77/12; D01D 5/06; C08L 83/04; C08J 5/00; B29C 45/00; F24C 15/08; A47L 7/00; B60J 3/00; B60J 5/00; E05B 85/20

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: polyketone, copolymer, injection molding, repeating unit, abrasion resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-131651 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 31 May 2007 See paragraphs [0009]-[0011]; claims 1-3.	1
X	JP 2007-131652 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 31 May 2007 See paragraphs [0011]-[0014]; and claims 1-3.	1
X	JP 2008-007582 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 17 January 2008 See paragraphs [0012]-[0014]; and claims 1 and 2.	1
A	JP 2001-207384 A (ASAHI KASEI CORP.) 03 August 2001 See paragraphs [0006]-[0011]; and claims 1-3.	1
A	KR 10-2012-0071814 A (HYOSUNG CORPORATION) 03 July 2012 See abstract; and claim 1.	1



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

22 MARCH 2016 (22.03.2016)

Date of mailing of the international search report

23 MARCH 2016 (23.03.2016)

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

International application No.

PCT/KR2015/011026

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claim 1

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-131651 A	31/05/2007	NONE	
JP 2007-131652 A	31/05/2007	NONE	
JP 2008-007582 A	17/01/2008	NONE	
JP 2001-207384 A	03/08/2001	JP 4265718 B2	20/05/2009
KR 10-2012-0071814 A	03/07/2012	NONE	

The invention of group 1 (claim 1): a polyketone composition having excellent abrasion resistance, prepared by injection-molding a polyketone copolymer having repeating units represented by general formulae (1) and (2) in which y/x is 0.03–0.3.

The inventions of group 2 (claims 2–6): a polyketone molded component, in which an abrasion amount measured at a speed of 50 rpm under a load of 150 N in an abrasion distance of 3 km is 0.005 g or less, prepared by injection molding a polyketone composition obtained by blending: a linear alternating polyketone comprising carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon; and at least one selected from the group consisting of silicon, polytetrafluoroethylene, calcium carbonate, maleic acid, molybdenum, glass fiber and magnesium stearate.

The inventions of group 3 (claims 7–10): a microwavable container manufactured by injection-molding a linear alternating polyketone, which comprises carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon and has 50 ppm or less of a residual amount of a palladium catalyst and a molecular weight distribution of 1.5–2.5.

The inventions of group 4 (claims 11–35): an article, which is manufactured by using a polyketone copolymer (y/x is 0.03–0.3) comprising repeating units represented by general formulae (1) and (2), or in which the polyketone copolymer is used as a material.

The inventions of group 5 (claims 36–41): an office polyketone component manufactured by injection molding: a linear alternating polyketone, which comprises carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon and has a molecular weight distribution of 1.5–2.5 and 20 ppm or less of a residual amount of a palladium catalyst; or a composition containing the linear alternating polyketone.

The inventions of group 6 (claims 42–51 and 56–97): an article manufactured by injection molding: a linear alternating polyketone, which comprises carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon and has 5–50 ppm or less of a residual amount of a palladium catalyst and a molecular weight distribution of 1.5–3.0; or a polyketone composition containing the linear alternating polyketone.

The inventions of group 7 (claims 52–55, 98–101 and 107–110): an article manufactured by injection molding a blend comprising: 60–85 wt% of a linear alternating polyketone, which comprises carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon and has 5–50 ppm or less of a residual amount of a palladium catalyst and a molecular weight distribution of 1.5–3.0; and 15–40 wt% of glass fiber.

The inventions of group 8 (claims 102–106): a vehicle outside door handle manufactured by injection molding a blend in which glass fiber, mineral filler and a linear alternating polyketone, which comprises carbon monoxide and at least one type of olefin-based unsaturated hydrocarbon and has 5–50 ppm or less of a residual amount of a palladium catalyst and a molecular weight distribution of 1.5–3.0; and 15–40 wt% of glass fiber, are mixed, wherein the glass fiber is in an amount of 5–30 wt% and the mineral filler is in an amount of 10–20 wt% relative to the total weight of the blend.

The inventions of group 9 (claims 111–130): an article manufactured by injection molding a polyketone composition comprising a linear alternating polyketone as a polyketone copolymer having repeating units represented by general formulae (1) and (2) in which y/x is 0.1–0.3.

The inventions of group 10 (claims 131-135): a polyketone resin composition for an ATM gear, containing 0.1-15 parts by weight relative to 100 parts by weight of a polyketone resin as a polyketone copolymer having repeating units represented by general formulae (1) and (2) in which y/x is 0.03-0.3.

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 67/02(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08J 5/00(2006.01)i, B29C 45/00(2006.01)i, F24C 15/08(2006.01)i, A47L 7/00(2006.01)i, B60J 3/00(2006.01)i, B60J 5/00(2006.01)i, E05B 85/20(2014.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 67/02; D06M 101:30; D06M 15/53; C08L 73/00; C08L 77/00; D01F 6/76; C08L 101/02; C08L 77/12; D01D 5/06; C08L 83/04; C08J 5/00; B29C 45/00; F24C 15/08; A47L 7/00; B60J 3/00; B60J 5/00; E05B 85/20

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: 폴리케톤, 공중합체, 사출성형, 반복단위, 내마모성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2007-131651 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2007.05.31 단락 [0009]-[0011]; 청구항 1-3 참조.	1
X	JP 2007-131652 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2007.05.31 단락 [0011]-[0014]; 및 청구항 1-3 참조.	1
X	JP 2008-007582 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2008.01.17 단락 [0012]-[0014]; 및 청구항 1 및 2 참조.	1
A	JP 2001-207384 A (ASAHI KASEI CORP.) 2001.08.03 단락 [0006]-[0011]; 및 청구항 1-3 참조.	1
A	KR 10-2012-0071814 A (주식회사 효성) 2012.07.03 요약; 및 청구항 1 참조.	1

☐ 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

2016년 03월 22일 (22.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 23일 (23.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

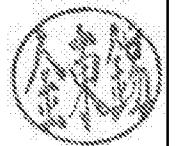
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

추가 기재란 참조

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☒ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.
청구항 1

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

제1군 발명(청구항 1): 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3인 폴리케톤 공중합체를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 폴리케톤 조성물

제2군 발명(청구항 2-6): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어진 선상 교대 폴리케톤; 및 실리콘, 폴리테트라플루오로에틸렌, 탄산칼슘, 말레인산, 몰리브덴, 유리섬유 및 스테아린산 마그네슘으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 내마모재;를 블렌딩하여 제조되는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되고, 50rpm의 속도, 150N의 하중 및 3km의 마모거리에서 측정한 마모량이 0.005g 이하인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 성형 부품

제3군 발명(청구항 7-10): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 50ppm 이하이고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5인 선상 교대 폴리케톤 폴리머를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전자렌지용 용기

제4군 발명(청구항 11-35): 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체(y/x 는 0.03 내지 0.3)로 제조되거나 이를 재질로 하는 물품

제5군 발명(청구항 36-41): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 분자량 분포가 1.5 내지 2.5이고, 팔라듐 촉매잔량이 20ppm이하인 선상 교대 폴리케톤 또는 이를 포함하는 조성물을 사출성형하여 제조된 사무용 폴리케톤 부품

제6군 발명(청구항 42-51 및 56-97): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 또는 이를 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 물품

제7군 발명(청구항 52-55, 98-101 및 107-110): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머 60 내지 85 중량%와 유리섬유 15 내지 40 중량%를 포함하는 블렌드를 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 물품

제8군 발명(청구항 102-106): 일산화탄소와 적어도 1종의 올레핀계 불포화 탄화수소로 이루어지고, 팔라듐 촉매잔량이 5 내지 50ppm이고, 분자량 분포가 1.5 내지 3.0인 선상 교대 폴리케톤 폴리머, 유리섬유 및 미네랄 필러를 혼합한 블렌드를 사출성형하여 제조되고, 상기 유리섬유는 블렌드 전체대비 5 내지 30 중량%이고, 상기 미네랄 필러는 10 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 자동차용 아웃사이드 도어 핸들

제9군 발명(청구항 111-130): 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체로서, y/x 가 0.1~0.3인 선상 교대 폴리케톤을 포함하는 폴리케톤 조성물을 사출성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 물품

추가 기재란에 계속

제10군 발명(청구항 131-135): 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리카보네이트 공중합체로서, y/x 가 0.03 내지 0.3인 폴리카보네이트 수지 100 중량부 대비 실리콘 수지 0.1~15 중량부를 함유하는 것을 특징으로 한 ATM 기어용 폴리카보네이트 수지 조성물

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-131651 A	2007/05/31	없음	
JP 2007-131652 A	2007/05/31	없음	
JP 2008-007582 A	2008/01/17	없음	
JP 2001-207384 A	2001/08/03	JP 4265718 B2	2009/05/20
KR 10-2012-0071814 A	2012/07/03	없음	