



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032831
(43) 공개일자 2020년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01) C08L 83/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/04 (2013.01)
C08J 3/226 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0111915
(22) 출원일자 2018년09월19일
심사청구일자 2018년09월19일

(71) 출원인
금호석유화학 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 100 (수표동, 시그니처
타워스 서울)

(72) 발명자
이완성
대전광역시 유성구 엑스포로 501, 101동 706호 (전
민동, 청구나래아파트)

황호수
대전광역시 유성구 지족로 317, 101동 1402호 (지
족동, 반석마을아파트1단지)

(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전도성 수지 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 10~40중량%; 평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 20~40 중량%; 평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체 20~40중량%; 전도성 필러 1~10중량%; 및 첨가제 0~10중량%;를 포함하는, 전도성 수지 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/098 (2013.01)

C08K 5/20 (2013.01)

C08L 25/10 (2013.01)

C08L 83/00 (2013.01)

C08L 9/06 (2013.01)

C08K 2201/001 (2013.01)

C08L 2310/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 10~40중량%;
평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 20~40중량%;
평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체 20~40중량%;
전도성 필러 1~10중량%; 및
첨가제 0~10중량%;를 포함하는, 전도성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1, 제2 및 제3 공중합체는 스티렌-부타디엔 공중합체인, 전도성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 전도성 필러는 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀, 그래파이트, 탄소나노섬유, 카본블랙 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 전도성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 첨가제는 금속 염, 스테라미드, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 전도성 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 금속 염은 칼슘 스테아레이트, 바륨 스테아레이트, 납 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 전도성 수지 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 실리콘 오일은 25 $^{\circ}$ C에서 동점도가 1~10cSt인, 전도성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 중량비는 각각 1~2 : 1~2인, 전도성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 고무 함량비는 각각 1 : 1~1.5인, 전도성 수지 조성물.

청구항 9

(a) 평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 및 전도성 필러를 포함하는 조성물을 혼합하여 마스터배치를 제조하는

단계; 및

(b) 상기 마스터배치, 평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 및 평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체를 포함하는 조성물을 혼합하는 단계;를 포함하는, 전도성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계의 조성물이 금속 염 및 실리콘 오일을 더 포함하는, 전도성 수지 조성물의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계의 조성물이 스테라미드를 더 포함하는, 전도성 수지 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전도성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 성형성, 기계적 강도 및 대전방지 특성이 조화롭게 향상된 전도성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열가소성 수지는 가열하면 연화하여 가소성을 나타내고, 냉각하면 고화되는 플라스틱을 지칭한다. 이러한 열가소성 수지는 가공성 및 성형성이 우수하여 각종 생활용품, 사무자동화 기기, 전기·전자제품, 차량용 부품 등에 광범위하게 적용되고 있다.

[0003] 또한, 이러한 열가소성 수지가 사용되는 제품의 종류 및 특성에 따라, 특수한 성질을 부여하여 고부가가치의 소재로 사용하려는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다.

[0004] 특히, 수지 제품 간 또는 타 소재와의 마찰이 발생하는 분야에 열가소성 수지를 적용할 경우, 대전 현상으로 인한 제품의 손상 및 오염이 발생하므로 열가소성 수지에 전기전도성(이하, "전도성"으로 약칭함)을 부여할 필요성이 있다.

[0005] 이처럼, 종래 열가소성 수지에 전도성을 부여하기 위해 탄소나노튜브, 카본블랙, 흑연, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 코팅 무기 분말 또는 금속 섬유 등의 전도성 필러가 사용되어 왔다.

[0006] 예를 들어, 미국등록특허 제4478903호, 한국등록특허 제10-0330200호 등은, 폴리스티렌, ABS와 같은 열가소성 수지와 카본블랙을 배합한 형태의 전도성 복합재를 개시한다. 다만, 이 경우 필요한 수준의 전도성을 부여하기 위해 과량의 카본블랙이 사용되어야 하므로 열가소성 수지로부터 구현되는 고유의 기계적 물성, 특히, 내충격성이 현저히 저하될 수 있다.

[0007] 또한, 한국등록특허 제10-1204030호는 폴리페닐렌에테르 50~65중량%, 내충격성 폴리스티렌 10~20중량%, 탄소나노튜브 1~3중량% 등을 포함하는 반도체 칩 트레이용 수지 조성물을 개시한다. 다만, 상기 수지 조성물은 본질적으로 열가소성이므로 최종 제품의 형태에 따라 자유롭게 성형될 수 있어야 하나, 제품 성형 시 평면부에 비해 높은 연신이 필요한 절곡부에서 상기 수지 조성물에 분산된 탄소나노튜브의 분산이 불균일해져 상기 절곡부에서의 전도성이 현저히 저하되거나 크랙(Crack) 등이 생기는 깨짐 현상이 발생하여 정교한 성형이 필요한 제품, 부품 등에 적용되기 어렵고, 필요한 수준의 내충격성을 제공하지 못하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 성형성, 기계적 강도 및 대전방지 특성이 조화롭게 향상된 전도성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은, 평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 10~40중량%; 평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 20~40중량%; 평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체 20~40중량%; 전도성 필러 1~10중량%; 및 첨가제 0~10중량%;를 포함하는, 전도성 수지 조성물을 제공한다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 제1, 제2 및 제3 공중합체는 스티렌-부타디엔 공중합체일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 전도성 필러는 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀, 그래파이트, 탄소나노섬유, 카본블랙 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 첨가제는 금속 염, 스테라미드, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 염은 칼슘 스테아레이트, 바륨 스테아레이트, 납 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 실리콘 오일은 25 $^{\circ}$ C에서 동점도가 1~10cSt일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 중량비는 각각 1~2 : 1~2일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 고무 함량비는 각각 1 : 1~1.5일 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 및 전도성 필러를 포함하는 조성물을 혼합하여 마스터배치를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 마스터배치, 평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 및 평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체를 포함하는 조성물을 혼합하는 단계;를 포함하는, 전도성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 조성물이 금속 염 및 실리콘 오일을 더 포함할 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 조성물이 스테라미드를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 성형성, 기계적 강도 및 대전방지 특성이 조화롭게 향상된 전도성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 실시예를 바탕으로, 이에 드러나지 않은 부분을 보충하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0025] 전도성 수지 조성물
- [0026] 본 발명의 일 측면에 따른 전도성 수지 조성물은, 평균 입경이 1~5 μ m인 제1 공중합체 10~40중량%; 평균 입경이 1~3 μ m인 제2 공중합체 20~40중량%; 평균 입경이 5~7 μ m인 제3 공중합체 20~40중량%; 전도성 필러 1~10중량%; 및 첨가제 0~10중량%;를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 "중량%"는 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0027] 상기 제1, 제2 및 제3 공중합체는 스티렌-부타디엔 공중합체일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "스티렌-부타디엔 공중합체"는 통상의 HIPS(High Impact Polystyrene)를 지칭하는 것으로, 고무 변성 스티렌계 공중합체

또는 고무 변성 폴리스티렌으로 해석될 수 있다.

- [0028] 상기 제1 공중합체의 평균 입경은 1~5 μ m이고, 고무 성분인 부타디엔의 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 7.5~9중량%일 수 있으며, 용융지수 12~14g/10min(200 $^{\circ}$ C, 5kg)의 고유동성을 가질 수 있다.
- [0029] 상기 제1 공중합체의 함량은 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 10~40중량%, 바람직하게는, 20~35중량%일 수 있다. 상기 제1 공중합체의 함량이 10중량% 미만이면 유동성이 낮아져 성형성이 저하될 수 있고, 40중량% 초과이면 상기 전도성 수지 조성물로부터 제조된 성형품의 기계적 물성이 저하되거나, 성형 간 다이 빌드업(die build-up) 또는 서징(surging) 현상이 발생할 수 있다.
- [0030] 상기 제2 공중합체의 평균 입경은 1~3 μ m이고, 고무 성분인 부타디엔의 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 6~7.5중량%일 수 있다. 상기 제2 공중합체는 고무 함량이 상대적으로 낮고, 고무의 평균 입경이 상대적으로 작아 이를 포함한 성형품이 우수한 외관 특성을 가질 수 있다.
- [0031] 상기 제2 공중합체의 함량은 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 20~40중량%, 바람직하게는, 25~35중량%일 수 있다. 상기 제2 공중합체의 함량이 20중량% 미만이면 성형품의 외관 특성이 저하될 수 있고, 40중량% 초과이면 성형품의 충격강도가 저하되거나, 연신율이 낮아져 성형성이 저하될 수 있다.
- [0032] 상기 제3 공중합체의 평균 입경은 5~7 μ m이고, 고무 성분인 부타디엔의 함량은 공중합체의 총 중량을 기준으로 9~10.5중량%일 수 있다. 상기 제3 공중합체는 고무 함량이 상대적으로 높고, 고무의 평균 입경이 상대적으로 크므로, 이를 포함한 성형품이 고충격성 및 우수한 연신율을 가질 수 있다.
- [0033] 상기 제3 공중합체의 함량은 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 20~40중량%, 바람직하게는, 25~35중량%일 수 있다. 상기 제3 공중합체의 함량이 20중량% 미만이면 성형품의 연신율이 저하될 수 있고, 40중량% 초과이면 성형품의 표면 거칠기가 증가하거나, 유동성이 낮아져 가공성이 저하될 수 있다.
- [0034] 상기 전도성 수지 조성물은 전도성 필러 1~10중량%, 바람직하게는, 1~5중량%일 수 있다. 상기 전도성 필러가 1중량% 미만이면 수지 및 제품에 대한 전도성 부여 효과가 미약하고, 10중량% 초과이면 상기 제1, 제2 내지 제3 공중합체 성분의 상대적인 함량이 적어지거나 그 균형이 붕괴되어 수지 조성물의 성형성 및 성형품의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 전도성 필러 간 응집 현상에 의해 분산성이 저하될 수 있다. 상기 응집 현상이 발생하면 성형품의 전도도가 감소하고, 전도도의 편차가 발생하며 충격강도 또한 저하될 수 있다.
- [0035] 상기 전도성 필러는 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀, 그래파이트, 탄소섬유, 카본블랙 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 상기 공중합체와의 혼련 용이성, 전도성을 고려하여 탄소나노튜브일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 탄소나노튜브는 전도성이 미약한 공중합체 수지에 전도성을 부여하기 위한 물질로, 상기 탄소나노튜브가 첨가된 수지 조성물을 성형하여 제조된 제품의 표면저항을 감소시킴으로써 전도성 및 그에 따른 대전방지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 구체적으로, 상기 탄소나노튜브가 공중합체 수지와 혼합되면, 개개의 탄소나노튜브가 공중합체 수지 중에 분산되고, 상호 연결됨으로써 연속적인 3차원 네트워크 구조를 형성할 수 있고, 이에 따라 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.
- [0038] 상기 탄소나노튜브를 합성하는 방법은 전기방전법(Arc-discharge), 열분해법(Pyrolysis), 레이저 증착법(Laser vaporization), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma chemical vapor deposition), 열화학 기상증착법(Thermal chemical vapor deposition) 등이 있으나, 합성 방법에 제한 없이 제조된 모든 탄소나노튜브를 사용할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 탄소나노튜브는 벽의 개수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(Single wall carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(Double wall carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(Multi wall carbon nanotube), 절두된 원뿔형의 그래핀(truncated graphene)이 다수 적층된 중공관 형태의 탄소나노섬유(cup-stacked carbon nanofiber) 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 제조의 용이성 및 경제성이 우수한 다중벽 탄소나노튜브일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 탄소나노튜브는 평균 외경이 8~50nm이고, 평균 내경이 상기 평균 외경의 40% 이상, 바람직하게는, 40~90%일 수 있다. 상기 외경은 탄소나노튜브의 벽을 이루는 그래파이트 층이 포함된 탄소나노튜브 횡단면의 직경을 의미하고, 상기 내경은 그래파이트 층이 제외된 중공 횡단면의 직경을 의미한다.
- [0041] 이 때, 상기 탄소나노튜브 단일 가닥의 평균 외경이 8nm 미만이거나 50nm 초과이면 이들이 응집되어 형성된 탄

소나노튜브 집합체의 평균 다발 직경이 후술할 범위로 조절되지 않으므로, 상기와 같은 외경의 범위를 가지는 탄소나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용된 용어 "다발(bundle)"은, 복수의 탄소나노튜브가 나란하게 배열되거나 상호 엉킨 상태의 번들 혹은 로프 형태를 지칭하는 것으로, 이와 달리 복수의 탄소나노튜브가 일정한 형상을 이루지 않고 존재하는 경우 "비번들형"이라 지칭하기도 한다.

- [0042] 또한, 탄소나노튜브는 탄소 함량이 높을수록 촉매와 같은 불순물이 적어 우수한 전도성을 구현할 수 있으므로, 상기 탄소나노튜브의 탄소 순도가 95% 이상, 바람직하게는, 95~98%, 더 바람직하게는, 95~97%일 수 있다.
- [0043] 상기 탄소나노튜브의 탄소 순도가 95% 미만이면 탄소나노튜브의 구조적 결함이 유발되어 결정성이 저하될 수 있고, 탄소나노튜브가 외부 자극에 의해 쉽게 절단, 파괴될 수 있다.
- [0044] 한편, 상기와 같은 단일 가닥 탄소나노튜브가 다발 형태로 응집되어 형성된 탄소나노튜브 집합체의 평균 다발 직경이 1~10 μm , 바람직하게는, 1~5 μm , 더 바람직하게는, 2~4 μm 일 수 있고, 평균 다발 길이가 10~100 μm , 바람직하게는, 20~60 μm , 더 바람직하게는, 25~55 μm 일 수 있다.
- [0045] 상기 탄소나노튜브 집합체의 평균 다발 직경이 1 μm 미만이거나 평균 다발 길이가 100 μm 초과이면 분산성이 저하되어 상기 전도성 수지 조성물의 부위별 전도성이 불균일해질 수 있고, 평균 다발 직경이 10 μm 초과이거나 평균 다발 길이가 10 μm 미만이면 네트워크 구조가 불안정해지면서 전도성이 저하될 수 있다.
- [0046] 상기 첨가제의 함량은 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 0~10중량%, 바람직하게는, 1~5중량%일 수 있다. 상기 첨가제는 상기 전도성 수지 조성물에 필수적인 성분이 아니므로, 상기 첨가제의 함량이 0중량%이면 상기 전도성 수지 조성물이 상기 첨가제를 포함하지 않음을 의미한다. 상기 첨가제의 함량이 10중량% 초과이면 상기 제1, 제2, 제3 공중합체 및 전도성 필러 등의 기타 성분의 상대적 함량이 감소하여 기계적 물성 또는 전도도가 저하될 수 있다.
- [0047] 상기 첨가제는 금속 염, 스테라미드, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0048] 상기 금속 염은 칼슘 스테아레이트, 바륨 스테아레이트, 납 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 아연 스테아레이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 또한, 상기 스테라미드는 상기 전도성 수지 조성물의 유동성을 향상시켜 이를 성형하는 경우 연신에 따른 전도성 편차를 최소화할 수 있다. 상기 스테라미드의 함량이 1중량% 미만이면 최종 제품에서 부위별 전도성 편차가 증가할 수 있고, 5중량% 초과이면 수지 조성물의 유동성이 과도하게 상승하여 기계적 물성이 저하될 수 있다. 상기 스테라미드는 단독으로 사용될 수 있고, 올레아미드, 두카미드와 같은 성분과 함께 사용될 수도 있다.
- [0050] 상기 실리콘 오일은 상기 금속 염과 같이 상기 전도성 수지 조성물을 성형하는 경우, 성형품의 표면을 매끄럽게 하여 슬러핑 현상을 최소화할 수 있다. 상기 실리콘 오일의 함량이 0.5중량% 미만이면 이로부터 제조된 성형품의 표면에 불필요한 돌기가 생성되어 표면 특성이 저하될 수 있고, 5중량% 초과이면 전도성이 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 실리콘 오일은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 동점도가 1~10cSt, 바람직하게는, 1~5cSt일 수 있다. 상기 동점도가 1cSt 미만이면 상용성이 감소하여 기계적 물성의 편차가 커져 성형품의 신뢰성, 재현성이 저하될 수 있고, 10cSt 초과이면 상기 전도성 수지 조성물의 제조 시 흐름성이 저하되어 원료 투입 및 혼합이 용이하지 않고, 압출 시 압출물의 단절이 발생하여 실질적인 적용이 어려울 수 있다. 반면, 상기 실리콘 오일의 동점도가 상기 범위에 해당하면, 상기 전도성 수지 조성물의 분산성이 개선되어 성형품의 전도도가 향상되고, 표면의 돌기 형성이 억제되며, 고배율의 연신 공정을 통한 성형품의 제조 시에도 전도도를 유지할 수 있다.
- [0052] 상기 실리콘 오일은 디메틸 실리콘 오일, 메틸 하이드로젠 실리콘 오일, 에스테르 변성 실리콘 오일, 하이드록시 실리콘 오일, 카비놀 변성 실리콘 오일, 비닐 실리콘 오일, 실리콘 아크릴레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 디메틸 실리콘 오일일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 중량비는 각각 1~2 : 1~2, 바람직하게는, 1~1.2 : 1~1.2일 수 있다. 상기 제2 및 제3 공중합체 간의 중량비가 상기 범위를 벗어나면, 상기 전도성 수지 조성물의 성분 간 함량의 균형이 파괴되어 성형품에 필요한 물성의 충족이 어려울 수 있다.
- [0054] 상기 제2 공중합체 및 상기 제3 공중합체의 고무 함량비는 각각 1 : 1~1.5일 수 있다. 상기 제3 공중합체의 고무 함량비가 1 미만이면 제조된 성형품의 내충격성이 저하될 수 있고, 1.5 초과이면 성형품의 외관 특성이 저하

되고, 슬러핑 현상이 발생할 수 있다.

- [0055] 이와 같이, 상기 전도성 수지 조성물의 제1, 제2 및 제3 공중합체는 각각 상이한 고무 함량, 고무의 평균 입경과 기능을 가지나, 이들이 상호 유기적으로 조합, 혼합된 경우 상기 전도성 수지 조성물의 성형성과 기계적 물성을 동시에 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 성형 간 전도성 필러의 분산을 저해하지 않으므로 최종 제품의 부위별 형태, 구조에 관계없이 전체적으로 일정한 수준의 전도성을 구현할 수 있어 제품의 신뢰성, 재현성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 제2 공중합체 및 제3 공중합체의 중량비가 1 : 1인 경우 상기 전도성 수지 조성물 중 상기 전도성 필러의 분산성이 극대화되어 성형품의 전도도가 우수하며, 전도도 편차의 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0056] 상기 전도성 수지 조성물은 반도체 칩 트레이 제조용으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 전도성 수지 조성물로부터 제조된 성형품은 일정 수준의 전도성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 성형품의 표면저항은 5.0~6.0Ω/sq의 범위일 수 있고, 상기 성형품의 연신율 및 충격강도는 각각 60%, 10kg·cm/cm(23℃, Notched, 3.2mm) 이상일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 "충격강도"는, ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도를 나타낸 것이고, 본 명세서에 사용된 용어 "연신율"은, 인장 시험에서 파단 후의 시편을 맞대고, 표점 사이의 변형량을 구해서 이것을 백분율(%)로 나타낸 것이다. 상기 성형품의 충격강도 및 연신율이 상기 범위 미만이면 깨짐이 발생하여 복잡한 형태, 구조로 성형하기 어렵거나, 제조된 성형품의 내구성이 불량한 문제가 있다.
- [0058] 또한, 상기 성형품은 다양한 형태를 가질 수 있으나, 일정 수준의 전도성과 그에 따른 대전방지 특성을 가지고, 성형성 및 기계적 강도가 우수하여 반도체 칩 트레이 등으로 적용될 수 있다.
- [0059] 전도성 수지 조성물의 제조방법
- [0060] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 전도성 수지 조성물의 제조방법은, (a) 평균 입경이 1~5μm인 제1 공중합체 및 전도성 필러를 포함하는 조성물을 혼합하여 마스터배치를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 마스터배치, 평균 입경이 1~3μm인 제2 공중합체, 평균 입경이 5~7μm인 제3 공중합체를 포함하는 조성물을 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 제1, 제2, 제3 공중합체 및 전도성 필러의 작용효과, 함량 및 사용 가능한 종류 등에 대해서는 전술한 것과 동일하다.
- [0062] 즉, 상기 전도성 수지 조성물은, 먼저 중합체 성분과 전도성 필러를 혼합하여 마스터배치를 제조하고, 여기에 추가적으로 다른 중합체 성분을 혼합하여 전술한 조성비를 가지도록 제조될 수 있다. 이 때, 상기 마스터배치는 상기 전도성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 10~50중량%, 바람직하게는, 25~40중량%의 범위로 제조될 수 있다.
- [0063] 상기 전도성 수지 조성물은 기본적으로 일정 수준의 기계적 물성과 성형성을 가지는 수지 및 이에 전도성을 부여할 수 있는 전도성 필러, 예를 들어, 금속, 기타 무기물 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 전도성 수지 조성물을 제조하기 위해서는 수지와 전도성 필러를 혼합하기 위한 공정이 수반된다.
- [0064] 종래 수지 조성물의 전도성을 향상시키기 위해 상기 전도성 필러의 함량을 증가시키는 기술이 제안되었다. 다만, 동종의 전도성 필러, 특히, 탄소나노튜브의 함량을 일정 수준 이상으로 증가시키면 수지 자체의 기계적 물성뿐만 아니라 가공성, 작업성 등이 저하되는 문제가 있었다. 이를 해소하기 위해, 탄소나노튜브에 비해 전도성 부여 효과는 미약하나 가공성, 작업성이 우수한 카본블랙 등을 병용하여 전도성 수지 조성물 중 전도성 필러의 총 함량을 증가시키기 위한 시도가 이루어지기도 했다.
- [0065] 다만, 이러한 방식은 전도성 필러의 종류와 함량을 상이하게 조절한 것에 불과하며, 수지와 전도성 필러의 혼합이 단일 공정에 의해 이루어졌다는 점에서 공통된다. 이에 대해, 상기 (a) 단계에서, 평균 입경이 1~5μm인 제1 공중합체 및 전도성 필러를 혼합, 압출하여 필요한 농도의 전도성 필러를 포함하는 마스터배치를 제조할 수 있다.
- [0066] 본 명세서에서 사용된 용어 "마스터배치(master batch)"는, 수지 조성물을 제조하는 경우 고농도의 필러, 첨가제 등을 사전에 분산시킨 것으로, 이러한 마스터배치의 제조를 통해 수지 조성물 중 전도성 필러의 분산성을 향상시킬 수 있고, 이에 따라 상기 전도성 수지 조성물의 전 영역에 대해 균일한 전도성을 부여할 수 있다.
- [0067] 이 때, 상기 마스터배치는 구형(sphere), 펠릿형(pellet) 등으로 제조될 수 있으나, 이후 단계에서 제2 공중합

체 및 제3 공중합체와 배합되어 상기 전도성 필러의 분산성을 향상시킬 수 있으면 그 형태에 따른 제한없이 제조될 수 있다.

- [0068] 한편, 상기 (a) 단계가 180~300℃, 바람직하게는, 220~240℃, 더 바람직하게는, 230℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 (a) 단계의 공정 온도가 180℃ 미만이면 제1 공중합체가 부분적으로 용융되어 압출 성형성과 전도성 필러의 분산성이 저하될 수 있으며, 300℃ 초과이면 제1 공중합체가 임의로 열분해되거나 변성될 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 (a) 단계에서 상기 전도성 필러와 상기 제1 공중합체를 10~500kg/hr, 바람직하게는, 10~30kg/hr의 속도로 압출할 수 있다. 상기 압출 속도가 10kg/hr 미만이면 생산성이 저하될 수 있고, 500kg/hr 초과이면 전도성 필러와 제1 공중합체의 혼합 균일도가 저하될 수 있다.
- [0070] 상기 (a) 단계의 생성물인 마스터배치는 일정 함량의 전도성 필러를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 마스터배치에 포함된 전도성 필러의 함량이 1~20중량%, 바람직하게는, 5~15중량%일 수 있다.
- [0071] 상기 전도성 필러가 탄소나노튜브인 경우, 상기 탄소나노튜브는 분말 상의 것을 기계적, 물리적으로 타정하여 펠릿 형태로 가공한 것으로서, 가공 후 탄소나노튜브의 겉보기 밀도가 0.01~0.2g/ml, 바람직하게는, 0.05~0.2g/ml일 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 겉보기 밀도가 상기 범위를 벗어나면 탄소나노튜브를 10중량% 이상 포함하는 농축 마스터배치를 제조하기 어렵다. 또한, 펠릿 형태로 가공된 탄소나노튜브는 작업 간 분말이 비산되는 것을 방지하여 작업 환경을 개선할 수 있다.
- [0072] 한편, 상기 (a) 단계는 니더(Kneader)를 사용한 혼합 또는 하나의 스크류를 포함하는 단축 압출기, 또는 복수의 스크류를 포함하는 다축 압출기를 사용하여 수행된 압출일 수 있고, 바람직하게는, 각 성분 간 균일한 혼합, 압출을 위해 2개의 스크류를 포함하는 2축 압출기를 사용한 압출을 예시할 수 있다.
- [0073] 이 때, 상기 압출기를 이용한 혼련 과정에서 전도성 필러의 파손을 방지하기 위해, 바람직하게는, 2축 압출기를 사용하여 상기 제1 공중합체를 압출기 측으로부터 투입하고, 전도성 필러를 사이드피더(Side feeder)를 사용하여 상기 압출기에 공급함으로써 용융 혼련하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 (b) 단계에서는 상기 마스터배치에 포함된 전도성 필러를 제2 공중합체 및 제3 공중합체와 혼합하여 희석(let-down)할 수 있다. 상기 (b) 단계에서 투입되는 각 성분의 양은 생성물인 전도성 수지 조성물 중 전도성 필러의 함량을 1~10중량%로 희석할 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0075] 상기 (b) 단계에서 상기 마스터배치와 제2 및 제3 공중합체의 혼합은 용융 혼합법(Melt compounding), 인-시츄 중합법(In-situ polymerization), 용액 혼합법(Solution mixing) 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는, 압출기 등을 이용하여 고온, 고전단력 하에서 전도성 필러를 수지 내로 균일하게 분산시킬 수 있어 대용량화 및 제조 비용 절감이 가능한 용융 혼합법을 사용할 수 있다. 상기 압출기의 종류와 특징, 선택 기준 등에 관해서는 전술한 것과 같다.
- [0076] 고분자 수지와 전도성 필러만을 혼합하여 제조한 마스터배치는 고분자 원료와 혼합하려면 다시 압출기에서 용융 혼련 및 압출 공정을 수행해야하나, 상기 전도성 수지 조성물이 25℃에서의 동점도가 1~10cSt인 실리콘 오일을 포함하면 단순 희석만으로 충분한 물성 및 전도도를 갖는 제품을 생산할 수 있다.
- [0077] 이와 같이, 상기 (a) 및 (b) 단계를 통해 제조된 전도성 수지 조성물은 종래의 제조방법, 예를 들어 마스터배치를 거치지 않고 제조된 전도성 수지 조성물에 비해 전도성과 기계적 물성을 균형적으로 구현할 수 있고, 연신율이 향상되어 성형 및 가공이 용이하며, 연신에 따른 전도성 편차를 최소화하여 최종 제품의 부위별 형태, 구조에 관계없이 전체적으로 일정한 수준의 전도성을 구현할 수 있으므로 제품의 신뢰성, 재현성을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 한편, 상기 (a) 단계에서 금속 염 및 실리콘 오일을 더 혼합할 수 있고, 상기 (b) 단계에서 스테라미드를 더 혼합할 수 있다. 이 때, 상기 금속염, 실리콘 오일 및 스테라미드의 작용효과, 함량 및 사용 가능한 종류 등에 대해서는 전술한 것과 같다.
- [0079] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0080] 실시예 및 비교예

[0081] 펠렛화된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT 또는 CNT) 9중량부를 트윈스크류 압출기의 사이드피더(Side Feeder)에 투입하고, 제1 스티렌-부타디엔 공중합체(HIPS 1) 80중량부, 아연 스테아레이트 8중량부 및 동점도가 5cSt인 디메틸 실리콘 오일 3중량부를 메인 호퍼(Main Hopper)에 25kg/hr의 속도로 투입한 후, 200rpm 및 230℃ 하에서 용융 혼련하여 마스터배치를 제조하였다.

[0082] 상기 마스터배치, 제2 스티렌-부타디엔 공중합체(HIPS 2), 제3 스티렌-부타디엔 공중합체(HIPS 3) 및 스테라미드를 하기 표 1에 기재된 비율에 따라 믹서기에 10분 간 배합하고, 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 사출기를 이용하여 물성 측정을 위한 시편을 제조하였다. 또한, 상기 HIPS 1 내지 HIPS 3을 비롯한 원료 물질의 제원을 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0083]

구분	CMB	HIPS 2	HIPS 3	첨가제
실시예 1	30	31	37	2
실시예 2	30	34	34	2
실시예 3	30	38	30	2
실시예 4	37	27	33	3
실시예 5	37	30	30	3
실시예 6	37	34	26	3
비교예 1	33	65	-	2
비교예 2	31	-	67	2
비교예 3	30	17	50	3
비교예 4	30	52	15	3
비교예 5	14	42	42	2
비교예 6	46	25	25	4

-CMB: 마스터배치
-첨가제: 스테라미드

[0084] (단위: 중량%)

표 2

[0085]

구분	HIPS 1	HIPS 2	HIPS 3
주수지	스티렌-부타디엔 공중합체	스티렌-부타디엔 공중합체	스티렌-부타디엔 공중합체
평균 입경 (μm)	2~4	1~3	5~7
고무 (중량%)	8.3	7.2	10.2
중량평균분자량 (g/mol)	180,000	200,000	209,000
분자량 분포도(M_w/M_n)	2.3	2.3	2.4
인장강도 (kgf/cm^2 , 6mm)	240	250	230
신율 (% , 6mm)	50	50	70
충격강도 ($\text{kg} \cdot \text{cm/cm}$, 3.2mm)	9.5	9	12
용융지수 (g/10min, 200℃, 5kg)	13	9	4
굴곡강도 (kgf/cm^2 , 2.8mm)	300	350	310

[0086] 실험예: 전도성 수지 조성물에 대한 물성 측정

[0087] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 각각의 시편에 대한 기계적, 물리적, 전기적 특성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 아래 결과 중 "외관 특성"은 표면이 매끄럽고, 입자 등 이물이 묻어나지 않는 것을 우수하다고 기재하였다.

표 3

[0088]

구분	충격강도 ($\text{kg} \cdot \text{cm/cm}$, 3.2mm)	연신율 (% , 6mm)	용융지수 (g/10min, 200℃, 5kg)	표면저항 (Ω/sq , log)	비고
실시예 1	10.8	64	7.4	5.8	

실시예 2	11.2	63	7.5	5.3	
실시예 3	10.3	61	7.6	5.6	
실시예 4	10.6	64	7.6	5.4	
실시예 5	10.9	64	7.7	5.1	
실시예 6	10.1	60	7.9	5.3	
비교예 1	4.5	47	7.6	6.6	
비교예 2	-	-	-	-	압출 불량
비교예 3	8.3	55	3.9	7.9	외관 불량
비교예 4	6.3	51	5.3	6.3	
비교예 5	9.5	62	5.4	9.7	
비교예 6	4.3	51	9.6	5.1	서징 발생

- [0089] 상기 표 3을 참고하면, 실시예 1 내지 6은 비교예 1 내지 6에 비해 기계적 물성, 용융지수 및 표면저항을 균형적으로 구현하였다. 상기 실시예 1 내지 6의 시편은 외관이 매끄럽고, 시편 표면 상에 입자 등이 탈리되는 슬러핑 현상이 발견되지 않았다. 또한, 유연성, 강도, 성형성 및 성형품의 외관 특성이 우수하여 반도체 칩 트레이를 제조하기 위한 필요 물성을 충족시킴을 알 수 있다. 특히, 5.0~6.0Ω/sq(log)의 우수한 표면저항과 10kg cm/cm 이상의 높은 충격강도를 동시에 구현하여 내구성 및 이물에 대한 내오염성을 확보하였다.
- [0090] 구체적으로, 열가소성 수지로 HIPS 1 및 HIPS 2만을 포함하는 비교예 1의 조성물은 외관 특성이 우수하나, 연신율 및 충격강도가 불량하였다. 반면, HIPS 1 및 HIPS 3만을 포함하는 비교예 2의 조성물은 유동성이 낮아 압출성이 불량하여 균일한 형태의 시편을 제조할 수 없었다.
- [0091] HIPS 2 및 HIPS 3의 중량비가 각각 1~2 : 1~2의 범위를 벗어나는 비교예 3 및 비교예 4는 CNT의 분산성 저하로 인해 충격강도가 저하되었고, 전도도의 편차가 발생하였다. 더하여, 비교예 3의 시편은 표면이 거칠어 외관 특성이 불량하였다.
- [0092] 비교예 5는 마스터배치 함량을 감소시킨 것으로, 기타 기계적 물성은 만족하였으나 표면저항이 불량하였다. 비교예 6은 마스터배치 함량을 증가시킨 것으로, 서징 현상이 발생하여 가공성 및 작업성이 불량하였다.
- [0093] 이와 같이, 상기 전도성 수지 조성물이 유동성, 고무 함량 및 입경이 상이한 수지를 특정한 함량비로 포함하면 충격강도와 표면저항 간의 트레이드오프(Trade-off)를 해소함과 동시에 적절한 연신율을 부여하여 성형품에 대한 가공성, 작업성 및 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.