



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월10일
(11) 등록번호 10-2587117
(24) 등록일자 2023년10월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 59/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 59/00 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7012741
- (22) 출원일자(국제) 2021년09월27일
심사청구일자 2023년04월13일
- (85) 번역문제출일자 2023년04월13일
- (65) 공개번호 10-2023-0069981
- (43) 공개일자 2023년05월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/035360
- (87) 국제공개번호 WO 2022/075107
국제공개일자 2022년04월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-171176 2020년10월09일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
CN102634162 A
CN102675818 A

- (73) 특허권자
포리프라스틱 가부시키가이샤
일본 도쿄 미나토쿠 코난 2-18-1
- (72) 발명자
칸다, 유우키
일본, 시즈오카 4168533, 후지-시, 미야지마, 973, 씨/오 포리프라스틱스 씨오., 엘티디.
몬마, 토모히로
일본, 시즈오카 4168533, 후지-시, 미야지마, 973, 씨/오 포리프라스틱스 씨오., 엘티디.
아라이, 히로키
일본, 시즈오카 4168533, 후지-시, 미야지마, 973, 씨/오 포리프라스틱스 씨오., 엘티디.
- (74) 대리인
특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 7 항

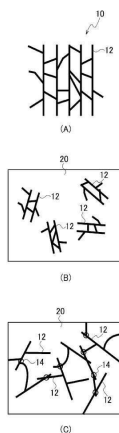
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **폴리아세탈 수지 조성물 및 자동차 부품**

(57) 요약

(A) 헤미포말 말단기 양이 0.8mmol/kg 이하인 폴리아세탈 공중합체 수지 100 질량부에 대하여, (B) 힌더드 페놀계 산화방지제를 0.2 ~ 2.0 질량부, (C) 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종을 2.0 질량부 초과 20 질량부 이하, (D) 탄소계 도전 첨가제를 0.3 ~ 2.5 질량부, 및 (E) 폴리알킬렌글리콜을 0.5 ~ 3.0 질량부, 를 배합해 이루어지며, (D) 탄소계 도전 첨가제가, (D1) 카본 나노스트럭처 단독, 및 (D1) 카본 나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙의 조합으로부터 선택되는 하나인, 폴리아세탈 수지 조성물이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08K 3/22* (2013.01)
 - C08K 5/005* (2013.01)
 - C08K 5/13* (2013.01)
 - C08L 71/02* (2013.01)
 - C08K 2003/222* (2013.01)
 - C08K 2003/2296* (2013.01)
 - C08K 2201/006* (2013.01)
 - C08K 2201/011* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 헤미포말 말단기 양이 0.8mmol/kg 이하인 폴리아세탈 공중합체 수지 100 질량부에 대하여,
- (B) 힌더드 페놀계 산화방지제를 0.2 ~ 2.0 질량부,
- (C) 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종을 2.0 질량부 초과 20 질량부 이하,
- (D) 탄소계 도전 첨가제를 0.5 ~ 2.0 질량부, 및
- (E) 폴리알킬렌글리콜을 0.5 ~ 3.0 질량부, 를 배합해 이루어지며,

상기 (D) 탄소계 도전 첨가제가, (D1) 복수의 카본 나노튜브가 각각 분기 결합 또는 가교 구조로 다른 카본 나노튜브와 결합한 상태로 포함하는 구조체인 카본 나노스트럭처 단독, 및 (D1) 카본 나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙의 조합으로부터 선택되는 하나이며,

상기 (D) 탄소계 도전 첨가제가, 상기 (D1) 카본 나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 300m²/g 이상의 카본 블랙의 조합인 경우, 상기 (D1) 카본 나노스트럭처를, 상기 폴리아세탈 수지 100 질량부에 대하여 0.5 질량부 이상 포함하는, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (D1) 카본 나노스트럭처와 상기 (D2) 카본 블랙의 질량비 ((D2)/(D1))가 3 이하인, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 산화마그네슘의 BET 비표면적이 100 m²/g 이상이며, 평균 입경이 1.5 μm 이하인, 폴리아세탈 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물의 성형품으로 이루어지는 자동차 부품.

청구항 5

제4항에 있어서,

산성 세정제와 접촉할 수 있는 환경하에서 이용되는, 자동차 부품.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하는, 폴리아세탈 수지 성형품에 대전방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 산 성분이, 산성 세정제 유래인, 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 폴리아세탈 수지 조성물, 이를 성형해 이루어지는 자동차 부품, 및 폴리아세탈 수지 성형품에 도전성을 부여하면서, 산(酸) 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리아세탈 수지 또는 폴리아세탈 공중합체(이하, 이들을 「POM 수지」라고도 부름.)는, 각종의 물리적·기계특성, 내약품성, 접동성이 우수하다는 점에서 엔지니어링 플라스틱으로서 다방면으로 이용되고 있다. 예를 들면, POM 수지는 가솔린 등의 탄화수소계 연료에 대한 내성이 우수하기 때문에, 자동차의 연료 펌프 주변의 플랜지나 케이스 형상의 성형품에 사용된다.

[0003] 한편, 여러 외국에서는, 자동차의 휠의 세제로서 강산성(pH=1 정도)의 클리너가 사용되는 경우가 많다. 그리고, 그 클리너의 사용시에, 상기와 같은 플랜지의 노출 부분에 클리너의 비말이 부착한 경우, POM 수지는 산 성분에 대한 내구성이 떨어지기 때문에, 플랜지 표면이 열화(분해)해 버린다. 그리고, 열화한 부분이 기점이 되어, 플랜지에 금이 발생하는 경우가 있다.

[0004] 따라서, POM 수지의 산 성분에 대한 내구성을 향상시키기 위해, 본 출원인은 염기인 산화마그네슘 등을 다량으로 첨가한 POM 수지 조성물을 제안하였다(특허문헌 1, 2 참조).

[0005] 한편, 상기와 같은 연료 펌프 주변에 이용되는 성형품으로서는, 정전기에 의한 연료의 인화(引火)를 방지하기 위해, 성형품에 도전성을 부여하여, 대전하지 않도록 하는 것이 요구된다. POM 수지에 도전성을 부여하기 위한 일책(一策)으로서, 카본 블랙이나 탄소 섬유 등의 도전성 필러를 첨가하는 것이 알려져 있다(특허문헌 3, 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허 제6386124호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허 제6691171호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 평07-002891호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공표 2004-526596호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, POM 수지 조성물에 있어서, 산 성분에 대한 내구성을 부여하기 위하여 산화마그네슘 등을 첨가하고, 추가로 대전방지 효과를 발현시키기 위하여 카본 블랙 등의 도전성 필러를 첨가하면, 인성(靱性)이 대폭 저하하는 문제가 있다. 즉, POM 수지 조성물에 있어서, 대전방지 효과의 발현과, 산 성분에 대한 내구성의 발현을 동시에 실현하고자 한다면 인성의 현저한 저하를 불러오게 된다.

[0008] 본 발명은, 상기 종래의 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 과제는, 인성이 크게 저하함 없이, 산 성분에 대한 내구성과 대전방지 효과가 부여된 POM 수지 조성물 및 자동차 부품, 및 POM 수지 성형품에 대전방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하는 본 발명의 일 태양은 이하와 같다.
- [0010] (1) (A) 헤미포말(hemiformal) 말단기 양이 0.8mmol/kg 이하인 폴리아세탈 공중합체 수지 100 질량부에 대하여,
- [0011] (B) 힌더드 페놀계 산화방지제를 0.2 ~ 2.0 질량부,
- [0012] (C) 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종을 2.0 질량부 초과 20 질량부 이하,

- [0013] (D) 탄소계 도전 첨가제를 0.3 ~ 2.5 질량부, 및
- [0014] (E) 폴리알킬렌글리콜을 0.5 ~ 3.0 질량부, 를 배합해 이루어지며,
- [0015] 상기 (D) 탄소계 도전 첨가제가 (D1) 카본 나노스트럭처 단독, 및 (D1) 카본 나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 카본 블랙의 조합으로부터 선택되는 하나인, 폴리아세탈 수지 조성물.
- [0016] (2) 상기 (D1) 카본 나노스트럭처와 상기 (D2) 카본 블랙의 질량비 ((D2)/(D1))가 10 이하인, 상기 (1)에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.
- [0017] (3) 상기 산화마그네슘의 BET 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 평균 입경이 $1.5 \mu\text{m}$ 이하인, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물.
- [0018] (4) 상기 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물의 성형품으로 이루어지는 자동차 부품.
- [0019] (5) 산성 세정제와 접촉할 수 있는 환경하에서 이용되는, 상기 (4)에 기재된 자동차 부품.
- [0020] (6) 상기 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하는, 폴리아세탈 수지 성형품에 대전방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법.
- [0021] (7) 상기 산 성분이, 산성 세정제 유래인, 상기 (6)에 기재된 방법.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 인성이 크게 저하함 없이, 산 성분에 대한 내구성과 대전방지 효과가 부여된 POM 수지 조성물 및 자동차 부품, 및 POM 수지 성형품에 대전방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은, 카본 나노스트럭처에 대하여, (A) 용융혼련전, (B) 용융혼련 개시직후, (C) 용융혼련 후의 상태를 모식적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는, 실시예에 있어서, 표면저항률 및 체적저항률의 측정에 사용한 시험편의 (A) 상면도, (B) 이면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] <폴리아세탈 수지 조성물>
- [0025] 본 실시형태의 POM 수지 조성물은, (A) 헤미포말 말단기 양이 0.8 mmol/kg 이하인 폴리아세탈 공중합체 수지 100 질량부에 대하여, (B) 힌더드 페놀계 산화방지제를 0.2 ~ 2.0 질량부, (C) 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종을 2.0 질량부 초과 20 질량부 이하, (D) 탄소계 도전 첨가제를 0.3 ~ 2.5 질량부, 및 (E) 폴리알킬렌글리콜을 0.5 ~ 3.0 질량부를 배합해 이루어진다. 그리고, (D) 탄소계 도전 첨가제가, (D1) 카본 나노스트럭처 단독, 및 (D1) 카본 나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 카본 블랙의 조합으로부터 선택되는 하나이다.
- [0026] 본 실시형태의 POM 수지 조성물에 있어서는, 소정의 POM 수지에 대하여 (C) 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종을 배합함으로써 산 성분에 대한 내구성을 부여할 수 있다. 또한, (D) 탄소계 도전 첨가제를 배합함으로써 도전성을 부여할 수 있어, 대전방지 효과를 발현시킬 수 있다. 여기에서, 종래라면, 대전방지 효과를 발현시키기 위하여 카본 블랙 등을 첨가하는 경우, 산화마그네슘 등과 함께 인성의 현저한 저하를 초래한다. 그러나, 본 실시형태에 있어서는, (D) 탄소계 도전 첨가제에 의해 도전성을 부여하고 있기 때문에, 인성의 현저한 저하를 억제할 수 있다. 그 메커니즘에 대해서는 후술한다.
- [0027] 이하, 본 실시형태의 POM 수지 조성물의 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0028] [(A) 폴리아세탈 공중합체]
- [0029] 본 실시형태에 있어서는, 기체(基體) 수지로서 특정의 말단 특성을 갖는 (A) 폴리아세탈 공중합체가 이용된다. 폴리아세탈 공중합체는, 옥시메틸렌기(-OCH₂-)를 주된 구성 단위로 하고, 옥시메틸렌 단위 이외에 다른 코모노머 단위를 갖는 수지이다. 또한, 일반적으로는 포름알데히드 또는 포름알데히드의 환상 올리고머를 주모노머로 하

고, 환상 에테르나 환상 포말에서 선택된 화합물을 코모노머로서 공중합시킴으로써 제조된다. 그리고, 통상, 가수분해에 의해 말단의 불안정 부분을 제거하여 안정화된다.

- [0030] 특히, 주모노머로서는 포름알데히드의 환상 삼량체인 트리옥산을 이용하는 것이 일반적이다. 트리옥산은, 일반적으로는 산성 촉매의 존재 하에서 포름알데히드 수용액을 반응시킴으로써 얻어지고, 이것을 증류 등의 방법으로 정제하여 사용된다. 중합에 이용하는 트리옥산은, 후술하는 바와 같이, 물, 메탄올, 포름산 등의 불순물의 함유량이 극력 적은 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 코모노머인 환상 에테르 및 환상 포말로서는, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 옥세탄, 테트라히드로푸란, 트리옥세판, 1,3-디옥산, 1,3-디옥솔란, 프로필렌글리콜포말, 디에틸렌글리콜포말, 트리에틸렌글리콜포말, 1,4-부탄디올포말, 1,6-헥산디올포말 등을 들 수 있다.
- [0032] 또한, 분기 구조나 가교 구조를 형성 가능한 화합물을 코모노머(혹은 터모노머)로서 사용할 수 있고, 이러한 화합물로서는, 메틸글리시딜에테르, 에틸글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 2-에틸-헥실글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르 등의 알킬 또는 아릴글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 트리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 부탄디올디글리시딜에테르 등의 알킬렌글리콜 또는 폴리알킬렌글리콜의 디글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들의 코모노머는, 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0033] 상기와 같은 폴리아세탈 공중합체는, 일반적으로는 적당량의 분자량 조정제를 첨가하여, 양이온 중합 촉매를 이용하여 양이온 중합함으로써 얻을 수 있다. 사용되는 분자량 조정제, 양이온 중합 촉매, 중합 방법, 중합 장치, 중합 후의 촉매의 실활화 처리, 중합에 의해 얻은 조(粗)폴리아세탈 코폴리머의 말단 안정화 처리법 등은 많은 문헌에 의해 공지되고 있으며, 기본적으로는 그들 어느 것이든 이용할 수 있다.
- [0034] 본 실시형태에서 사용하는 (A) 폴리아세탈 공중합체의 분자량은 특별히 한정되지 않으나, 중량 평균 분자량이 10,000~400,000 정도의 것이 바람직하다. 또한, 수지 유통성의 지표가 되는 벨트 매스 플로레이트(MFR)(ISO1133에 준하여, 190℃, 하중 2.16kg으로 측정)가 0.1~100g/10분인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5~80g/10분이다.
- [0035] 본 실시형태에서 사용하는 (A) 폴리아세탈 공중합체는, 상기와 같이 특정의 말단 특성을 갖고 있는 것이 필요하고, 구체적으로는, 헤미포말 말단기 양이 0.8 mmol/kg 이하인 것이 필수이다.
- [0036] 여기서 헤미포말 말단기는 -OCH₂OH로 표시되는 것으로, 이러한 헤미포말 말단기의 양은 ¹H-NMR 측정에 의해 구할 수 있고, 그 구체적인 측정 방법은, 일본특허공개 2001-11143호 공보에 기재된 방법을 참조할 수 있다.
- [0037] 사용되는 (A) 폴리아세탈 공중합체가 상기의 말단 특성을 가지지 않고 상한치를 상회하는 경우, 포름알데히드 발생량이 충분히 저감된 POM 수지 조성물을 얻을 수 없다. 더욱이 열 이력의 반복에 의해 발생하는 포름알데히드의 발생량을 저레벨로 유지하는 것이 곤란해진다.
- [0038] 이 경우, 성형시의 몰드 디포지트의 발생이 과대해져 성형에 지장을 초래한다. 또한, 포름알데히드의 발생이 성형품 중의 보이드 발생을 촉진하여, 기계 물성에 있어서도 좋지 않은 상태를 초래하는 경우도 있다.
- [0039] 이러한 내산성을 유지하면서 성형성도 유지한다는 관점에서, 본 실시형태에서 이용하는 (A) 폴리아세탈 공중합체는, 헤미포말 말단기 양이 0.6 mmol/kg 이하의 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 mmol/kg 이하이다. 헤미포말 말단기의 양의 하한은 특별히 한정되지 않는다.
- [0040] 상기와 같이 특정의 말단 특성을 갖는 (A) 폴리아세탈 공중합체는, 모노머 및 코모노머에 포함되는 불순물을 저감하고, 제조 프로세스의 선택 및 그 제조 조건의 최적화 등을 실시함으로써 제조할 수 있다.
- [0041] 이하에 본 실시형태에 관한, 특정의 말단 특성을 갖는 (A) 폴리아세탈 공중합체를 제조하는 방법의 구체예를 들지만, 이러한 방법으로 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 먼저, 중합계에서 불안정 말단을 형성하는 활성 불순물, 구체적으로는, 상기 모노머 및 코모노머 중에 포함되는 물, 알코올(예를 들면 메탄올), 산(예를 들면 포름산) 등의 불순물을 적게 하는 것이 중요하다.
- [0043] 이 함유량이 과대하면 당연히 불안정 말단부가 적은 폴리아세탈 공중합체를 얻는데 바람직하지 않다. 또한, 불안정 말단을 형성하지 않는 연쇄 이동제, 예를 들면, 메틸알과 같은 양말단이 알콕시기를 갖는 저분자량 선상 아세탈 등은 임의의 양을 함유시켜, 폴리아세탈 공중합체의 분자량을 조정할 수 있다.
- [0044] 다음으로, 중합 반응시에 사용하는 촉매의 양도 중요한 요건이다. 촉매량이 너무 많으면 중합 온도의 적정한 제

어를 곤란하게 하여, 중합 중의 분해 반응이 우세해져, 불안정 말단부가 적은 폴리아세탈 공중합체를 얻는 것이 곤란해진다. 한편, 촉매량이 너무 적으면 중합 반응 속도의 저하나 중합 수율의 저하를 초래하기 때문에 바람직하지 않다.

- [0045] 중합법으로는, 종래 공지된 방법 어느 것이든 가능하나, 액상 모노머를 이용하여 중합의 진행과 함께 고체분괴상(固體粉塊狀)의 폴리머를 얻는 연속식 괴상중합법이 공업적으로는 바람직하고, 중합 온도는 60~105℃, 특히 65~100℃로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0046] 삼불화붕소 또는 그 배위화합물로 이루어진 촉매를 이용한 경우, 중합 후의 촉매의 실활법으로는, 염기성 화합물을 포함하는 수용액 중에 중합 후의 폴리머를 가하는 등의 방법이 가능하다. 단, 본 실시형태에 관한 폴리아세탈 공중합체를 얻기 위해서는, 중합 반응에 의해 얻은 중합체를 분쇄하여 세분화하고 실활제와 접촉시켜, 신속하게 촉매의 실활을 도모하는 것이 바람직하다.
- [0047] 예를 들면, 촉매의 실활에 제공되는 중합체를 분쇄하여, 그의 80 질량% 이상, 바람직하게는 90 질량%가 1.5mm 이하의 입경(粒徑)으로, 15 질량% 이상, 바람직하게는 20 질량% 이상이 0.3mm 이하의 입경으로 세분화되는 것이 바람직하다.
- [0048] 중합 촉매를 중화하여 실활시키기 위한 염기성 화합물로서는, 암모니아, 혹은, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민 등의 아민류, 혹은, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속의 산화물, 수산화물, 염류, 기타 공지된 촉매 실활제를 이용할 수 있다. 이들 염기성 화합물은, 0.001~0.5 질량%, 특히 0.02~0.3 질량%의 수용액으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 바람직한 수용액의 온도는 10~80℃, 특히 바람직하게는 15~60℃이다. 또한, 중합 종료 후, 이들 수용액에 신속하게 투입하여 촉매를 실활시키는 것이 바람직하다.
- [0050] 이상과 같은 모노머 및 코모노머에 포함되는 불순물의 저감, 제조 프로세스의 선택 및 그 제조 조건의 최적화 등에 의해 불안정 말단량이 적은 폴리아세탈 공중합체를 제조할 수 있다. 그리고, 안정화 공정을 거침으로써 헤미포말 말단기 양을 더욱 저감할 수 있다.
- [0051] 안정화 공정으로는, 폴리아세탈 공중합체를 그의 용점 이상의 온도로 가열하여 용융 상태에서 처리하여 불안정 부분만을 분해 제거하거나, 불용성 액체 매체 중에서 불균일계를 유지하고 80℃ 이상의 온도에서 가열 처리함으로써 불안정 말단 부분만을 분해 제거하는 등 공지된 방법을 들 수 있다.
- [0052] [(B) 힌더드 페놀계 산화방지제]
- [0053] 본 실시형태에서 사용되는 (B) 힌더드 페놀계 산화방지제로서는, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 헥사메틸렌-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3',5'-디-t-부틸-4-히드록시-벤질)벤젠, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-t-부틸페닐)프로피오네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-t-부틸-3-메틸-페놀), 디스테아릴(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)포스포네이트, 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 3,9-비스{2-[3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스피로 [5,5] 운데칸 등이 예시되며, 이 중에서도, 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 헥사메틸렌-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]가 바람직하다.
- [0054] 본 실시형태에 있어서는, 이들 산화방지제에서 선택된 적어도 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0055] 본 실시형태에 있어서는 (B) 힌더드 페놀계 산화방지제의 배합량은, (A) POM 수지 100 질량부에 대하여, 0.2~2.0 질량부이며, 0.2~1.5 질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] [(C) 산화마그네슘, 산화아연]
- [0057] 본 실시형태의 POM 수지 조성물에는, 산화마그네슘 및 산화아연 중 적어도 1종(이하, 「(C) 성분」으로도 부름.)이 배합된다. 본 실시형태에서 사용되는 (C) 성분은, 내(耐) 세정제성(산 성분)에 대한 내구성(이하, 「내산성」으로도 부름.)의 개선과 기계 물성이나 성형성 등의 성능의 밸런스가 우수하여 바람직하다.
- [0058] 산화마그네슘에 관해서는, BET 비표면적이 100 m²/g 이상이며, 평균 입경이 1.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 이들 조건을 만족함으로써, 인성의 저하를 억제하면서 내산성이 얻어지게 된다. 산화마그네슘의 BET 비표면적은

100~500 m²/g이 바람직하고, 120~300 m²/g이 보다 바람직하다. 또한, 산화마그네슘의 평균 입경은, 0.2~1.3 μm가 바람직하고, 0.3~1.0 μm가 보다 바람직하다. 평균 입경은, 레이저 회절/산란법에 의해 측정된 입도 분포(체적 기준)에서의 적산치 50%의 입경에 의해 정한 것이다.

[0059] 본 실시형태에서의 (C) 성분의 배합량은, (A) POM 수지 100 질량부에 대하여, 2.0 질량부 초과 20 질량부 이하이며, 4.0 질량부 이상 15 질량부 이하인 것이 바람직하다. (C) 성분의 배합량은, 2.0 질량부를 초과함으로써 내산성에 있어 특히 우수하며, 또한, 20 질량부 이내에서 안정적인 생산이 가능하게 되고, 10 질량부 이내에서 기계 특성의 밸런스에 있어 특히 우수하다. 지금까지는 (C) 성분이 많아지면, POM 수지 중의 불안정 말단의 분해를 촉진하는 경우가 있었지만, 본 실시형태의 (A) POM 수지라면, 그 분해를 억제할 수 있다는 점에서, (C) 성분을 증량함에 따른 내산성 향상 특성을 발견할 수 있었다.

[0060] [(D) 탄소계 도전 첨가제]

[0061] 본 실시형태의 POM 수지 조성물에는, (A) POM 수지에 대하여 소정량의 (D) 탄소계 도전 첨가제가 배합된다. (D) 탄소계 도전 첨가제는, (D1) 카본나노스트럭처(이하, 「CNS」로도 부름.) 단독, 및 (D1) 카본나노스트럭처와 (D2) BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙과의 조합으로부터 선택되는 하나이다. 그리고, POM 수지 조성물에 (D) 탄소계 도전 첨가제를 첨가함으로써, 도전성이 부여되고, 대전 방지 효과가 발휘된다. 또한, 카본 블랙을 단독으로 첨가하면, 얻어지는 성형품의 인성이 저하되지만, (D) 탄소계 도전 첨가제의 첨가에 따라서는 인성의 저하를 억제할 수 있다.

[0062] 이하에, (D1) 카본 나노스트럭처 및 (D2) BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙의 각각에 대하여 설명한다.

[0063] ((D1) 카본 나노스트럭처(CNS))

[0064] 본 실시형태에서 사용하는 CNS는, 복수의 카본 나노튜브가 결합한 상태로 포함하는 구조체이며, 카본 나노튜브는 분기 결합이나 가교 구조로 다른 카본 나노튜브와 결합하고 있다. 이러한 CNS의 상세는, 미국 특허출원 공개 제2013-0071565호 명세서, 미국 특허 제9,133,031호 명세서, 동 제9,447,259호 명세서, 동 제9,111,658호 명세서에 기재되어 있다.

[0065] CNS의 형태에 대하여 도면을 참조하여 설명한다. 도 1은 본 실시형태에서 사용하는 CNS를 모식적으로 나타내고 있으며, (A)는 POM 수지와 용융혼련하기 전의 상태, (B)는 용융혼련 개시 직후의 상태, (C)는 용융혼련 후의 상태를 나타낸다. 도 1(A)에 도시된 바와 같이, 용융혼련 전의 CNS(10)는, 분기한 카본 나노튜브(12)가 다수 서로 얽혀서 결합한 구조체를 이룬다. 그리고, CNS(10)를 POM 수지(20) 중에 집어 넣고 용융혼련하면, 도 1(B)에 도시된 바와 같이 CNS(10)는 다수로 분단된다. 용융혼련이 진행되면, CNS(10)는 더욱 분단되어, 도 1(C)에 도시된 바와 같이 각 카본 나노튜브(12)의 하나 하나가 점점(14)을 매개로 접한 상태가 된다. 즉, 도 1(C)의 상태에서는, POM 수지 중에 있어서, 광범위에 걸쳐 카본 나노튜브(12)가 다수 접한 상태가 되어 도전 경로를 형성하기 때문에, 도전성이 발현한다. 또한, 카본 나노튜브(12)가 무질서하게 서로 얽힘으로써 3차원 그물눈 구조를 형성하기 때문에, 인성의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0066] 도 1(C)에 도시하는 형태의 CNS를 얻기 위해서는, 도 1(A)에 도시하는 CNS가 소정의 플레이크 형상인 것이 바람직하다. 도 1(A)에 도시하는 플레이크 형상의 CNS는, 복수의 카본 나노튜브를 포함하고, 카본 나노튜브는 갈라져 나와서 가교결합되고, 및 상호 공통의 벽을 공유하고 있다. 이 경우, 복수의 카본 나노튜브의 전체가 갈라져 나와 가교 결합 및 공통의 벽을 공유한다고 하는 구조적 특징을 가지는 것이 아니라, 복수의 카본 나노튜브가 전체로서 이들 구조적 특징 중, 적어도 하나를 가지고 있다면 좋다. 그리고, 상기와 같은 플레이크 형상의 CNS를 이용함으로써, 용융혼련에 의해 도 1(C)에 도시하는 형태가 된다.

[0067] 상기와 같은 플레이크 형상의 CNS는, 섬유 재료 등의 성장 기재상에 성장시키고, 성장한 CNS를 성장 기재로부터 CNS를 취출함으로써 얻어진다. CNS의 성장 프로세스에서는, 섬유, 토(tow), 실, 직물, 부직포, 시트, 테이프, 벨트 등의 성장 기재를 사용할 수 있다. 즉, 성장 기재는 스푼(spool) 가능한 치수의 섬유 재료로 할 수 있으며, 성장 기재를 반송시키면서, CNS의 형성을 연속적으로 실행할 수 있다.

[0068] 보다 구체적으로는, 촉매를 성장 기재에 도포하고, 세공 CVD 프로세스에 의해 CNS의 성장을 도모할 수 있다. 그리고, CNS를 형성한 성장 기재를 보존하고, 그 후, CNS를 취출하기 위하여 감아서 빼낼 수 있다.

[0069] CNS를 성장 기재상에 성장시키는 경우에, 복수의 전이금속 나노입자를 포함하는 촉매를 이용하는 것이 바람직하

다. 성장 기재상에 촉매를 도포하기 위해서는, 예를 들면, 액체 또는 콜로이드상 전구 물질에 의한 증착을 사용한 직접적인 촉매 도포 등의 입자 흡착을 매개하여 실행하면 좋다. 전이금속 나노입자 촉매로서는, d-블록 전이금속 또는 d-블록 전이금속염이 포함된다. 전이금속염을, 열처리하지 않고 성장 기재에 도포하여도 좋고, 혹은, 전이금속염을 열처리에 의해 성장 기재상에 0가의 전이금속으로 전환해도 좋다.

[0070] CNS는, 복잡한 구조형태를 갖는 네트워크 중에 카본 나노튜브를 포함하지만, 이 복잡한 구조 형태는, 매초 수 마이크로 정도의 급속한 성장 속도로 생성하는 카본 나노튜브의 성장 조건으로, 성장 기재상에 CNS를 형성한 것에 유래하는 것이라고 생각된다.

[0071] 섬유 재료상에서 카본 나노튜브를 합성하는 데 있어서, 미국특허 출원공개 제2004/0245088호에 개시되어 있는 내용을 포함하여, 카본 나노튜브를 형성하는 다양한 기술을 채용할 수 있다. 섬유상에서 성장하는 CNS는, 예를 들면 마이크로 캐비티, 열 및 플라즈마 강화 CVD 기술, 레이저 용삭, 아크 방전, 및 고압 일산화탄소(HiPCO) 등의 기술에 의해 형성할 수 있다. 아세틸렌 가스를 전리하여, 카본 나노튜브 합성용의 저온 카본 플라즈마를 생성할 수도 있다. 이때, 플라즈마는, 촉매를 갖는 섬유재료로 향할 수 있다. 이와 같이, 섬유 재료상에서 CNS를 합성하는데는, (a) 카본 플라즈마를 형성할 것과, (b) 섬유 재료에 배치된 촉매에 카본 플라즈마를 향하게 할 것, 의 2개의 조건을 포함하는 것이 바람직하다. 성장하는 카본 나노튜브의 직경은, 카본 나노튜브 형성 촉매의 사이즈에 따라 규정된다. 또한, 사이징된 섬유 재료를 550~800℃ 정도로 가열함에 따라 CNS의 합성을 용이하게 할 수 있다. 카본 나노튜브의 성장을 개시하는 데는 2개의 가스를 반응기 내에 유입시킨다. 즉, 아르곤, 헬륨, 또는 질소 등의 프로세스 가스와, 아세틸렌, 에틸렌, 에탄올 또는 메탄 등의 탄소 함유 가스이다. 그리고, 카본 나노튜브는, 카본 나노튜브 형성 촉매의 위치에서 성장한다.

[0072] 본 실시형태에서 사용하는 CNS는 시판품으로 해도 좋다. 예를 들면, CABOT사 제의 ATHLOS 200, ATHLOS 100 등을 사용할 수 있다.

[0073] ((D2) BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙)

[0074] 본 실시형태에 있어서는, 카본 블랙 중에서도, BET 비표면적이 300 m²/g 이상의 카본 블랙을 이용한다. 단, 상기 카본 블랙은 단독으로 이용하는 것이 아니고, CNS와 조합하여 이용한다. 상기 카본 블랙이 배합된 POM 수지 조성물은 도전성이 높기 때문에, CNS와 병용하여도 도전성을 유지할 수 있다. 역으로, BET 비표면적이 300 m²/g 미만의 카본 블랙이 배합된 POM 수지 조성물은 도전성이 낮아, 도전성을 충분히 확보하기에는 배합량을 증가시킬 필요가 있으며, 그렇게 하면 인성의 저하를 억제할 수 없다. 상기 BET 비표면적은, 310 m²/g 이상이 바람직하고, 350 m²/g 이상이 보다 바람직하며, 상한으로서는 특별히 한정은 없지만, 2000 m²/g 정도이다.

[0075] 또한, BET 비표면적은, ASTM D4820에 준거하여 측정할 수 있다.

[0076] 상기와 같은 특성의 카본 블랙으로서는, 라이온(주) 제, 켓젠 블랙 EC300J(BET 비표면적: 800 m²/g), 켓젠 블랙 EC600JD(BET 비표면적: 1270 m²/g), 라이오나이트 EC200L(BET 비표면적: 377 m²/g) 등을 들 수 있다.

[0077] 본 실시형태의 POM 수지 조성물에 있어서, (D) 탄소계 도전 첨가제는 POM 수지 100 질량부에 대하여, 0.3~2.5 질량부가 배합된다. (D) 탄소계 도전 첨가제의 배합량이 0.3 질량부 미만이면 도전성이 떨어지고, 2.5 질량부를 초과하면 인성이 저하한다. 상기 CNS의 배합량은 0.5~2.0 질량부가 바람직하고, 0.6~1.8 질량부가 보다 바람직하며, 0.8~1.5 질량부가 더욱 바람직하다.

[0078] 또한, (D1) CNS와 (D2) 카본 블랙의 조합으로 이용하는 경우, (D1) CNS와 (D2) 카본 블랙의 질량비((D2)/(D1))가 10 이하인 것이 바람직하고, 0 초과 5 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 질량비가 10 이하이면, 도전성과 인성의 밸런스를 확보할 수 있다. 또한, D2/D1의 값이 0에 근접할수록, CNS가 과잉량 배합된 것을 의미하지만, 그와 같이 CNS가 과잉량 배합되어도 좋다. 단, CNS는 고가임을 고려한다면, 비용대 효과의 균형에서 D2/D1의 값의 하한은 0.1인 것이 바람직하다.

[0079] [(E) 폴리알킬렌글리콜]

[0080] 본 실시형태의 POM 수지 조성물에는, (A) POM 수지에 대하여 소정량의 (E) 폴리알킬렌글리콜이 배합된다. 이들 종류는 특별히 한정되지 않지만, POM 수지와는 친화성의 관점에서, 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜을 함유하는 것이 바람직하고, 폴리에틸렌글리콜을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

- [0081] 폴리알킬렌글리콜의 수평균 분자량(Mn)은 특별히 한정되지 않지만, 폴리아세탈 수지 중에서의 분산성의 관점에서, 1,000 이상 50,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 이상 30,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수평균 분자량은, 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 하는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 따라 구한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량인 것으로 한다.
- [0082] 본 실시형태에서의 (E) 폴리알킬렌글리콜의 배합량은, (A) POM 수지 100 질량부에 대하여, 0.5~3.0 질량부이며, 0.8~2.5 질량부인 것이 바람직하다. (E) 폴리알킬렌글리콜의 배합량이 0.5 질량부 미만이면 내산성 및 인성이 저하하고, 3.0 질량부를 초과하면 인장 강도가 저하한다. 배합량의 상한은, 성형체의 기계 물성과의 밸런스로 선택된다. 이들은 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0083] [기타 성분]
- [0084] 본 실시형태의 POM 수지 조성물은, 필요에 따라서 다른 성분을 함유하는 것이어도 좋다. 본 실시형태의 POM 수지 조성물의 목적·효과를 저해하지 않는 한, POM 수지 조성물에 대한 공지와 안정제를 1종 또는 2종 이상 첨가할 수 있다.
- [0085] 본 실시형태의 POM 수지 조성물을 이용하여 성형품을 제작하는 방법으로서 특별히 한정 없으며, 공지 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 본 실시형태의 POM 수지 조성물을 압출기에 투입하고 용융혼련하여 펠릿화하고, 이 펠릿을 소정의 금형을 장비한 사출 성형기에 투입하여 사출 성형함으로써 제작할 수 있다.
- [0086] 이상의 본 실시형태의 POM 수지 조성물은, 하기의 자동차 부품으로 하는 것도 가능하며, 또는 대전 방지 기능 및 산 성분에 대한 내성을 갖는 성형품으로 하는 것도 가능하다.
- [0087] <자동차 부품>
- [0088] 본 실시형태의 자동차 부품은, 상술의 본 실시형태의 POM 수지 조성물의 성형품으로 이루어진다. 따라서, 본 실시형태의 자동차 부품은, 인성이 크게 저하함 없이, 산 성분에 대한 내구성과 대전 방지 효과가 부여된다. 따라서, 자동차의 연료 펌프 주변의 플랜지나 케이스 형상의 성형품에 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 대전 방지 효과가 우수하기 때문에, 정전기에 의한 연료의 인화를 방지할 수 있으며, 산 성분에 대한 내구성이 우수하기 때문에, 강산성(pH=1 정도)의 클리너가 부착한 경우에도, 표면의 열화를 방지할 수 있다. 즉, 본 실시형태의 자동차 부품은, 산성 세정제에 접촉할 수 있는 환경하에서 이용할 수 있다.
- [0089] 본 실시형태의 자동차 부품은, 상기 POM 수지 조성물을 이용하여, 관용의 성형 방법, 예를 들면, 사출 성형, 압출 성형, 압축 성형, 블로우 성형, 진공 성형, 발포 성형, 회전 성형 등의 방법으로 성형함으로써 얻을 수 있다.
- [0090] 본 실시형태의 자동차 부품은, 예를 들면 pH 2 이하의 강산성 세정제에 접촉한 경우라도 열화가 억제되고, 양호한 성형품 표면 외관을 유지할 수 있다.
- [0091] <폴리아세탈 수지 성형품에 대전 방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법>
- [0092] 본 실시형태의 폴리아세탈 수지 성형품에 대전 방지 효과를 부여하고, 또한, 산 성분에 대한 내성을 향상시키는 방법은, 상술의 본 실시형태의 POM 수지 조성물을 이용한다.
- [0093] 상술한 바와 같이, 본 실시형태의 POM 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 성형품은, 인성이 크게 저하함 없이, 산 성분에 대한 내구성과 대전 방지 효과가 부여된다. 즉, 본 실시형태의 POM 수지 조성물을 이용함으로써, POM 수지 조성물의 산 성분에 대한 내구성과 대전 방지 효과를 발휘할 수 있으며, 또한, 인성이 크게 저하하는 경우도 없다. 산 성분으로서는 산성 세정제 유래의 것을 이용할 수 있다.
- [0094] 본 실시형태의 방법에 있어서, POM 수지에 대한 각 성분 및 그 바람직한 함유량, 및 다른 성분은 상술의 본 실시형태의 POM 수지 조성물에서 설명한 바와 같다.
- [0095] **실시예**
- [0096] 이하, 실시예에 의해 본 실시형태를 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시형태는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0097] [실시예 1~15, 비교예 1~12]
- [0098] 각 실시예·비교예에 있어서, 표 1 및 표 2에 나타내는 각 원료 성분을 드라이블렌딩한 후, 실린더 온도 200℃

의 2축 압출기에 투입하고, 용융혼련하여 펠릿화하였다. 또한, 표 1, 표 2에서, 각 성분의 수치는 질량부를 나타낸다.

- [0099] 또한, 사용한 각 원료 성분의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0100] (A) 폴리아세탈 공중합체 수지 (POM 수지)
- [0101] A-1; 헤미포말 말단기 양: 0.7mmol/kg의 POM 수지
- [0102] A-2; 헤미포말 말단기 양: 1.0mmol/kg의 POM 수지
- [0103] IS01133에 준하여, 190℃, 하중 2.16kg에서 측정한 MFR은 A-1, A-2 모두 9g/10분이었다.
- [0104] 폴리아세탈 공중합체 A-1 ~ A-2는 다음과 같이 하여 얻었다.
- [0105] A-1: 2축 패들 타입의 연속식 중합기에 트리옥산 96.7 질량%와 1,3-디옥솔란 3.3 질량%의 혼합물을 연속적으로 공급하고, 촉매로서 삼불화붕소 10 ppm을 첨가하여 중합을 실시하였다. 또한, 중합에 제공되는 트리옥산과 1,3-디옥솔란의 혼합물은, 불순물로서 물 10 ppm, 메탄올 3.5 ppm, 포름산 5 ppm을 함유하는 것이었다.
- [0106] 중합기 토출구로부터 배출된 중합체는, 즉시 트리에틸아민 1000 ppm 함유 수용액을 가하여 분쇄, 교반 처리를 실시함으로써 촉매의 실활을 실시하고, 이어서, 원심분리, 건조를 실시함으로써 조(粗)폴리옥시메틸렌 공중합체를 얻었다.
- [0107] 이어서, 이 조폴리옥시메틸렌 공중합체를, 배기구를 갖는 2축 압출기에 공급하였다. 이어서, 0.3%의 트리에틸아민 수용액을 조폴리옥시메틸렌 공중합체에 대하여, 0.4% 첨가하고, 수지 온도 약 220℃에서 용융혼련함으로써 불안정 말단부를 분해하는 동시에, 분해 생성물을 포함하는 휘발분을 배기구로부터 감압 탈휘(脫揮)하였다. 압출기의 다이로부터 꺼낸 중합체를 냉각, 세단(細斷)함으로써, 불안정 말단부가 제거된 펠릿상의 폴리아세탈 공중합체 A-1을 얻었다.
- [0108] A-2: 2축 패들 타입의 연속식 중합기에 트리옥산 96.7 질량%와 1,3-디옥솔란 3.3 질량%의 혼합물을 연속적으로 공급하고, 촉매로서 삼불화붕소 15 ppm을 첨가하여 중합을 실시하였다. 또한, 중합에 제공되는 트리옥산과 1,3-디옥솔란의 혼합물은, 불순물로서 물 10 ppm, 메탄올 3.5 ppm, 포름산 5 ppm을 함유하는 것이었다. 그 후, 중합기 토출구로부터 배출된 중합체에 대하여 상기 A-1과 동일한 처리를 실시하여, 펠릿상의 폴리아세탈 공중합체 A-2를 얻었다.
- [0109] (B) 힌더드 페놀계 산화방지제
- [0110] B-1: 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 (제품명: Irganox1010, BASF사 제)
- [0111] (C) 산화마그네슘 등
- [0112] C-1: 산화마그네슘, 비표면적 135 m²/g, 평균입경 0.9 μm (교와 화학공업(주) 제, 교와마그 MF150)
- [0113] C-2: 산화마그네슘, 비표면적 30 m²/g, 평균입경 0.6 μm (교와 화학공업(주) 제, 교와마그 MF30)
- [0114] C-3: 산화마그네슘, 비표면적 155 m²/g, 평균입경 7 μm (교와 화학공업(주) 제, 교와마그 150)
- [0115] C-4: 산화아연(BET 비표면적 60~90 m²/g) (세이도 화학공업(주) 제, 황성아연화 AZO)
- [0116] (평균입경의 측정)
- [0117] (주) 호리바 제작소 제, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정장치 LA-920을 사용하여, 이하의 측정 조건 하, 레이저 회절/산란법에 의해 입도 분포를 측정하고, 적산치 50%의 평균 입경(50% d)을 구하였다.
- [0118] ~측정 조건~
- [0119] · 순환 속도: 5
- [0120] · 레이저 광원: 632.8nm He-Ne 레이저 1mW, 텅스텐 램프 50W
- [0121] · 검출기: 고리 상 75분할 실리콘 포토다이오드×1, 실리콘 포토다이오드×12

- [0122] · 분산매: 증류수
- [0123] · 초음파: 있음
- [0124] · 투과율: 75~90%
- [0125] · 물과의 상대 굴절률: 1.32
- [0126] · 입자경 기준: 체적
- [0127] (D) 카본 나노스트럭처, 카본 블랙
- [0128] D-1: 카본 나노스트럭처(CABOT사 제, ATHLOS 200)
- [0129] D-2: 카본 블랙(라이온(주) 제, 캣젠 블랙 EC300J, BET 비표면적: 800 m²/g)
- [0130] D-3: 카본 블랙(라이온(주) 제, 라이오나이트 EC200L, BET 비표면적: 377 m²/g)
- [0131] D-4: 카본 블랙(덴카(주) 제, 덴카 블랙, BET 비표면적: 65 m²/g)
- [0132] (E) 폴리알킬렌글리콜
- [0133] E-1: 폴리에틸렌글리콜(산요화학공업(주) 제, PEG6000S)
- [0134] <평가>
- [0135] 실시에 및 비교예에서 조제한 POM 수지 조성물을 이용하여, ISO294-1에 기재된 다목적 시험편을, ISO9988-1, 2에 준한 조건으로 사출성형기(EC40, 토시바기계(주) 제)로 사출성형에 의해 제작하고, 이하의 (1) 내지 (3)의 평가에 이용하였다.
- [0136] (1) 산성 세정제에 대한 내성(내산성)의 평가
- [0137] POM 수지 조성물의 산성 세정제에 대한 내성을 평가하기 위해, 상기 다목적 시험편의 양단을 고정하고, 부하 변형: 2.0%의 비율로 만곡시켰다. 그리고, 다목적 시험편의 표면에 산성 세정제를 스프레이하고, 스프레이 후의 다목적 시험편을 60℃의 조건하에서 4시간 방치하였다. 그 후, 다목적 시험편을 23℃ 50% RH의 조건하에서 4시간 방치하였다. 그 후, 산성 세정제를 다시 한번 스프레이하고, 23℃ 50% RH의 조건하에서 16시간 방치하였다.
- [0138] 산성 세정제로서, 이하의 산성 세정제를 이용하였다.
- [0139] 세정제: 황산: 1.5%, 불화수소산: 1.5%, 인산: 10%
- [0140] 산성 세정제의 스프레이 - 다목적 시험편의 60℃ 4시간 방치 - 다목적 시험편의 23℃ 50% RH 4시간 방치 - 다시 한번 산성 세정제의 스프레이 - 다목적 시험편의 23℃ 50% RH 16시간의 방치를 1사이클로 하여, 이 1사이클이 종료할 때마다, 덤벨 시험편 표면의 크랙 발생 상황을 육안으로 관찰하였다. 그리고, 크랙이 확인된 사이클 수를 기준으로, 이하의 평가 기준에 따라 평가하였다. 평가 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0141] [평가 기준]
- [0142] A; 사이클 수: 10 이상
- [0143] B; 사이클 수: 4~9
- [0144] C; 사이클 수: 3 이하
- [0145] (2) 인장 파괴 유발 변형(인성)의 평가
- [0146] 상기 다목적 시험편을 이용하여, ISO527-1,2에 준거한 인장 파괴 유발 변형의 측정을 실시하여, 이하의 평가 기준에 따라 평가하였다. 평가 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0147] [평가 기준]
- [0148] A: 10% 이상
- [0149] B: 6~9%

- [0150] C: 5% 이하
- [0151] (3) 도전성
- [0152] 상기 다목적 시험편을 이용하여 이하의 평가를 실시하였다.
- [0153] [표면 저항률·체적 저항률]
- [0154] 상기와 같이 하여 얻은 다목적 시험편의 외관을 도 2에 나타낸다. 도 2(A)는 표면을 도시하고, 도 2(B)는 뒷면을 나타낸다. 당해 시험편의 각 면의 소정 영역(도 2의 해칭 영역)에 도전도료(도타이트 D500, 후지쿠라카세이(주) 제)를 도포하여 건조하였다. 그 후, 저(低) 저항률 측정장치(DIGITAL MULTIMETER R6450, 어드반테스트 제)를 사용하여, 도 2(A)의 A-B간의 저항을 측정하고, 이를 표면 저항률로 하였다. 또한, 도 2의 C-D 간의 저항을 측정하여, 이를 체적 저항률로 하였다. 표면 저항률 및 체적 저항률의 각각에 대하여, 이하의 평가 기준을 따라 평가하였다. 평가 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 표면 저항률의 측정 상한은 $5.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 이며, 체적 저항률의 측정 상한은 $1.8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.
- [0155] [표면 저항률의 평가 기준]
- [0156] A: $1.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 이하
- [0157] B: $1.0 \times 10^4 \Omega/\square$ 초과 $1.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 이하
- [0158] C: $1.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 초과
- [0159] [체적 저항률의 평가 기준]
- [0160] A: $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하
- [0161] B: $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하
- [0162] C: $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 초과
- [0163] (4) 성형성: 몰드 디포지트
- [0164] 실시예 및 비교예에서 조제한 POM 수지 조성물을 이용하여, 하기 조건으로 몰드 디포지트 시험편(원반형)을 성형하였다.
- [0165] [평가방법]
- [0166] 3000 샷(shot) 성형한 후, 금형 이동측의 캐비티(Cavity)부 표면을 육안으로 관찰하고, 이하 기준에 따라서 부착물 양을 판정하였다.
- [0167] A: 부착물은 확인되지 않거나 아주 약간 확인됨
- [0168] B: 다량의 부착물이 확인됨
- [0169] * 성형기: FANUC ROBOSHOT S-2000i 50B (파낙(주))
- [0170] * 성형 조건: 실린더 온도(℃) 노즐-C1-C2-C3
- [0171] 205 215 205 185℃
- [0172] 사출 압력: 40(MPa)
- [0173] 사출 속도: 1.5(m/min)
- [0174] 금형 온도: 60(℃)

표 1

		실시예														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(A) POM 수지	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 헨더드 베블게 산화방지제	B-1	0.25	1.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	C-1	5.0	5.0	2.0초과	15.0	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(C) 산화마그네슘 산화아연	C-2	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-4	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	1.2	2.0	0.5	1.2	0.5	0.8	0.8
(D) 탄소계 도전 첨가제	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
	E-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	3.0
(E) 폴리알킬렌글리콜	내산성															
	인장파괴 유량변형 (인성)															
도전성	표면 저항률 [Ω/□]															
	체적 저항률 [Ω · cm]															
성형성		A														

[0175]

표 2

		비교예											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) POM 수지	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—
	A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
(B) 힌더드 페닐계 산화방지제	B-1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	C-1	—	5.0	5.0	—	—	1.5	25.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(C) 산화마그네슘	C-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D-1	—	—	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.3	0.3	0.3	0.5	0.8
(D) 탄소계 도전 첨가제	D-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—
	D-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—
	E-1	—	—	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(E) 폴리알킬렌글리콜	내산성		C	B	A	C	C	A	A	A	A	A	A
	인장파괴 유발변형 (인성)		A	A	A	A	A	C	A	C	B	A	A
도전성	표면 저항률 [Ω/\square]		C	C	C	B	A	A	C	A	B	C	A
	체적 저항률 [$\Omega \cdot \text{cm}$]		C	C	C	B	B	A	C	C	A	C	A
성형성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

[0176]

[0177]

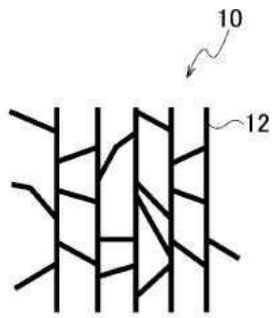
[0178]

표 1 및 표 2로부터, 실시예 1~15에 있어서는 어느 평가도 양호한 결과가 얻어졌음을 알 수 있다. 이에 대하여, 비교예 1~12에 있어서는 모든 평가를 동시에 양호한 결과로 할 수는 없었다.

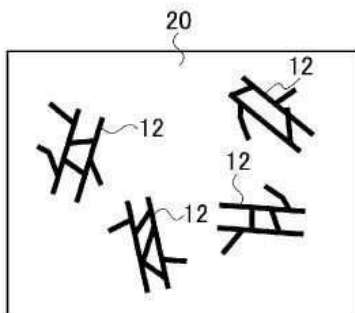
비교예 1은, (C)~(E) 성분이 배합되어 있지 않은 점에서 실시예 1과 달리, 내산성 및 도전성이 떨어진다. 비교예 2는, (D) 및 (E) 성분이 배합되어 있지 않은 점에서 실시예 1과 달리, 도전성이 떨어진다. 비교예 3은, (D) 성분이 배합되어 있지 않은 점에서 실시예 1과 달리, 도전성이 떨어진다. 비교예 4는, (C) 및 (E) 성분이 배합되어 있지 않은 점에서 실시예 1과 달리, 내산성이 떨어진다. 비교예 5 및 6은, 각각, (C) 성분이 배합되어 있지 않거나 과소인 점에서 실시예 1과 달리, 모두 내산성이 떨어진다. 비교예 7은, (C) 성분이 과잉인 점에서 실시예 1과 달리, 인성이 떨어진다. 비교예 8은, (D) 성분이 과소인 점에서 실시예 1과 달리, 도전성이 떨어진다. 비교예 9는, (D) 성분이 과잉인 점에서 실시예 1과 달리, 인성이 떨어진다. 비교예 11은, (D) 성분의 카본 블랙으로 BET 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 미치지 않는 것을 이용했다는 점에서 실시예 11 및 13과는 달리, 도전성이 떨어진다. 비교예 12는, 헤미포말 말단기 양이 과잉인 POM 수지를 이용하고 있는 점에서 실시예 1과 달리, 성형성이 떨어진다.

도면

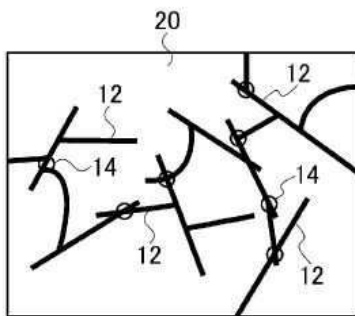
도면1



(A)



(B)



(C)

도면2

