



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0013729
(43) 공개일자 2024년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/04 (2006.01) B29B 7/48 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/041 (2017.05)
B29B 7/481 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7038454
(22) 출원일자(국제) 2022년05월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년11월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/020999
(87) 국제공개번호 WO 2022/249993
국제공개일자 2022년12월01일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-087368 2021년05월25일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고

(72) 발명자
아베 마사토시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
사사키 도루
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
요도가와 마사히데
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

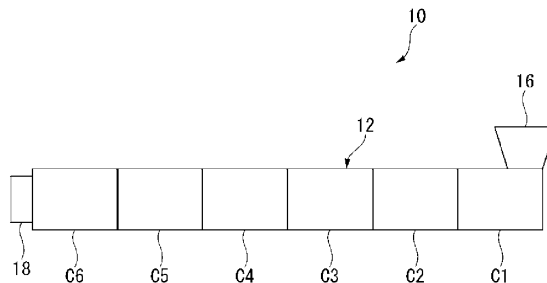
(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 그 제조 방법 및 성형체

(57) 요약

도전성 및 유연성이 우수한 수지 조성물의 제공.

불소 수지와 카본 나노 구조체를 포함하는 수지 조성물이며, 상기 카본 나노 구조체가, 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는, 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29B 9/12 (2013.01)

C08J 3/226 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 27/18 (2013.01)

C08L 2205/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

불소 수지와 카본 나노 구조체를 포함하는 수지 조성물이며,

상기 카본 나노 구조체가, 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머인, 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 카본 나노 구조체의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 인, 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 조성물을 성형한 두께 1 mm 의 시트에 대해, JIS K 7194 에 준거하여 측정되는 체적 고유 저항이, $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인, 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본 나노 구조체 이외의 필러를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불소 수지 이외의 폴리머를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 조성물을 성형한 두께 0.23 mm, 길이 130 mm, 폭 13 mm 의 시험편에 대해, JIS P 8115 에 준거하여 측정되는 내절 횟수가, 6000 회 이상인, 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

ASTM-D3159 에 준거하여 측정되는 용융 유속이, 1.5 g/10 분 이상인, 수지 조성물.

청구항 9

불소 수지와 카본 나노 구조체를 건식 혼합 또는 용융 혼련하는, 수지 조성물의 제조 방법이며,

상기 카본 나노 구조체가, 분기하고, 가교 결합하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는, 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 불소 수지의 일부와 상기 카본 나노 구조체를 용융 혼련하여 마스터 배치를 제작하고, 상기 마스터 배치와 상기 불소 수지의 잔부를 용융 혼련하는, 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 불소 수지와 상기 카본 나노 구조체를 2 축 압출기로 용융 혼련하고,

상기 2 축 압출기가, 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트를 포함하는 복수개의 스크루 엘리먼트가 샤프트에 장착된 스크루와, 2 개의 상기 스크루를 내장한 배럴을 구비하고,

상기 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트의 전체 길이를 상기 스크루의 전체 길이로 나눈 값인 니딩 에어리어율이, 0.1 초과인, 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

하기 식 (1) 로 구해지는 유효 전단 속도량이 8 초과인, 제조 방법.

$$\text{유효 전단 속도량} = \text{상기 니딩 에어리어율} \times \text{하기 식 (2) 로 구해지는 스크루 전단 속도 (초}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

$$\text{스크루 전단 속도} = 3 \times \text{배럴 직경 (mm)} \times \text{스크루 회전수 (rpm)}/60 \quad (2)$$

청구항 13

제 9 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본 나노 구조체의 양이, 상기 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 인, 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물이 성형된 성형체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물, 그 제조 방법 및 성형체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 불소 수지는, 내열성, 난연성, 내약품성, 내후성, 비점착성, 저마찰성, 저유전 특성 등이 우수하고, 케미컬 플랜트 내식 배관 재료, 농업용 비닐 하우스 재료, 주방기용 이형 코트 재료, 내열 난연 전선용 피복 재료 등으로서 폭넓은 분야에 사용된다.

[0003] 한편, 불소 수지는 절연성이 높으므로, 도전성이 필요한 반도체 제조 장치 부품이나 자동차의 연료 호스에 사용되는 경우에는 일반적으로 도전성 필러가 첨가된다. 도전성 필러로는, 카본 블랙이나 카본 나노 튜브가 사용된다 (특허문헌 1).

[0004] 그런데, 카본 나노 구조체를, 전단력을 가한 상태에서 폴리머 매트릭스 중에 분산시켜 폴리머 복합체를 제작하는 방법이 제안되어 있다 (특허문헌 2). 이 방법에 사용되는 카본 나노 구조체는, 분기하고, 가교 결합하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함한다. 카본 나노 구조체의 카본 나노 튜브간의 가교 결합은, 폴리머 매트릭스에 대한 분산시의 전단력으로 파괴된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-83666호
- (특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2015-533187호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 불소 수지에 카본 블랙을 첨가하는 방법에서는, 충분한 도전성을 얻기 위해서는 카본 블랙의 첨가량을 많게 할 필요가 있고, 그 결과, 불소 수지의 유연성이나 유동성이 상실된다는 문제가 있었다.
- [0007] 카본 나노 튜브는, 카본 블랙보다 소량으로 동등한 도전성을 달성할 수 있다. 그러나, 일반적인 제조 프로세스에서는 카본 나노 튜브가 불소 수지에 충분히 분산되지 않고, 그 기능이 충분히 발휘되지 않기 때문에, 추가 공정이 필요해진다는 문제가 있었다. 또, 절연성이 높은 불소 수지에 대해서는 충분한 도전성이 얻어지지 않고, 충분한 도전성을 얻기 위해서 카본 나노 튜브의 첨가량을 많게 하면, 불소 수지의 유연성이나 유동성이 상실된다는 문제가 있었다.
- [0008] 특허문헌 2 에서는, 폴리머 매트릭스로서 불소 수지는 검토되어 있지 않다.
- [0009] 본 발명은, 도전성 및 유연성이 우수한 수지 조성물, 그 제조 방법 및 성형체를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은, 이하의 양태를 갖는다.
- [0011] [1] 불소 수지와 카본 나노 구조체를 포함하는 수지 조성물이며,
- [0012] 상기 카본 나노 구조체가, 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는, 수지 조성물.
- [0013] [2] 상기 불소 수지가, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머인, [1] 의 수지 조성물.
- [0014] [3] 상기 카본 나노 구조체의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 인, [1] 또는 [2] 의 수지 조성물.
- [0015] [4] 상기 수지 조성물을 성형한 두께 1 mm 의 시트에 대해, JIS K 7194 에 준거하여 측정되는 체적 고유저항이, $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인, [1] ~ [3] 의 어느 것의 수지 조성물.
- [0016] [5] 상기 카본 나노 구조체 이외의 필러를 추가로 포함하는, [1] ~ [4] 의 어느 것의 수지 조성물.
- [0017] [6] 상기 불소 수지 이외의 폴리머를 추가로 포함하는, [1] ~ [5] 의 어느 것의 수지 조성물.
- [0018] [7] 상기 수지 조성물을 성형한 두께 0.23 mm, 길이 130 mm, 폭 13 mm 의 시험편에 대해, JIS P 8115 에 준거하여 측정되는 내절 횟수가, 6000 회 이상인, [1] ~ [6] 의 어느 것의 수지 조성물.
- [0019] [8] ASTM-D3159 에 준거하여 측정되는 용융 유속이, 1.5 g/10 분 이상인, [1] ~ [7] 의 어느 것의 수지 조성물.
- [0020] [9] 불소 수지와 카본 나노 구조체를 건식 혼합 또는 용융 혼련하는, 수지 조성물의 제조 방법이며,
- [0021] 상기 카본 나노 구조체가, 분기하고, 가교 결합하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는, 수지 조성물의 제조 방법.
- [0022] [10] 상기 불소 수지의 일부와 상기 카본 나노 구조체를 용융 혼련하여 마스터 배치를 제작하고, 상기 마스터 배치와 상기 불소 수지의 잔부를 용융 혼련하는, [9] 의 제조 방법.
- [0023] [11] 상기 불소 수지와 상기 카본 나노 구조체를 2 축 압출기로 용융 혼련하고,
- [0024] 상기 2 축 압출기가, 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트를 포함하는 복수개의 스크루 엘리먼트가 샤프트에 장착

된 스크루와, 2 개의 상기 스크루를 내장한 배럴을 구비하고,

- [0025] 상기 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트의 전체 길이를 상기 스크루의 전체 길이로 나눈 값인 니딩 에어리어율이, 0.1 초과인, [9] 의 제조 방법.
- [0026] [12] 하기 식 (1) 로 구해지는 유효 전단 속도량이 8 초과인, [11] 의 제조 방법.
- [0027] 유효 전단 속도량 = 상기 니딩 에어리어율 × 하기 식 (2) 로 구해지는 스크루 전단 속도 (초⁻¹) (1)
- [0028] 스크루 전단 속도 = 3 × 배럴 직경 (mm) × 스크루 회전수 (rpm)/60 (2)
- [0029] [13] 상기 카본 나노 구조체의 양이, 상기 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 인, [9] ~ [12] 의 어느 것의 제조 방법.
- [0030] [14] 상기 [1] ~ [8] 의 어느 것의 수지 조성물이 성형된 성형체.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 의하면, 도전성 및 유연성이 우수한 수지 조성물 및 그 제조 방법, 그리고 도전성 및 유연성이 우수한 성형체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1 은, 실시예에서 사용한 2 축 압출기의 개략 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명에 있어서의 용어의 의미나 정의는 이하와 같다.
- [0034] 「용융 성형 가능」이라는 것은, 용융 유동성을 나타내는 것을 말한다.
- [0035] 「용융 유동성을 나타내는」이란, 용융 유속이 0.1 ~ 1000 g/10 분이 되는 온도가 존재하는 것을 말한다.
- [0036] 「용융 유속」이란, ASTM-D3159 에 준거하여 측정되는 멜트 매스 플로 레이트이다. 이하, 용융 유속을 MFR 이라고도 기재한다.
- [0037] 「용점」이란, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정한 용해 피크의 최대치에 대응하는 온도이다.
- [0038] 「체적 고유 저항」은, JIS K 7194 에 준거하여 측정된다.
- [0039] 「내절 횡수」는, 시험편이 파단될 때까지의 왕복 절곡 횡수이고, JIS P 8115 에 준거하여 측정된다.
- [0040] 「단량체에 기초하는 단위」는, 단량체 1 분자가 중합하여 직접 형성되는 원자단과, 그 원자단의 일부를 화학 변환하여 얻어지는 원자단의 총칭이다. 본 명세서에 있어서, 단량체에 기초하는 단위를, 간단히, 단량체 단위라고도 기재한다.
- [0041] 「단량체」란, 중합성 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 의미한다.
- [0042] [수지 조성물]
- [0043] 본 발명의 일 양태에 관련된 수지 조성물 (이하, 본 수지 조성물이라고도 기재한다.) 은, 불소 수지와 특정한 카본 나노 구조체 (이하, CNS (A) 라고도 기재한다.) 를 포함한다.
- [0044] 본 수지 조성물은, 필요에 따라, 불소 수지 및 CNS (A) 이외의 다른 성분을 추가로 포함하고 있어도 된다.
- [0045] (불소 수지)
- [0046] 불소 수지로는, 성형성, 도전성의 점에서, 용융 성형 가능한 불소 수지가 바람직하다. 용융 성형 가능한 불소 수지로는, 공지된 것을 들 수 있고, 예를 들어, 테트라플루오로에틸렌 (이하, TFE 라고도 기재한다.) 단위와 플루오로알킬비닐에테르 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, PFA 라고도 기재한다.), TFE 단위와 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, FEP 라고도 기재한다.), 에틸렌 단위와 TFE 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, ETFE 라고도 기재한다.), 비닐리덴플루오라이드 단위를 포함하는 폴리머 (이하, PVDF 라고도 기재한다.), 클로로 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 폴리머 (이하, PCTFE 라고도 기재한다.), 에틸렌 단위와 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, ECTFE 라고도 기재한다.), 클로로트리플루오로에틸렌

단위와 TFE 단위를 포함하는 코폴리머 (이하, CTFE/TFE 코폴리머라고도 기재한다.), 및, 후술하는 접착성 불소 수지를 들 수 있다. 이들 불소 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0047] 플루오로알킬비닐에테르로는, 예를 들어, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.



[0049] 단, R^f 는, 탄소수 1 ~ 10 의 플루오로알킬기이다.

[0050] 플루오로알킬비닐에테르로는, 내열성의 점에서, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)가 바람직하다. 퍼플루오로(알킬비닐에테르)로는, 예를 들어, 상기 식 (3) 중의 R^f 가 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기인 화합물을 들 수 있다.

[0051] 용융 성형 가능한 불소 수지로는, 융점을 갖는 불소 수지가 바람직하다.

[0052] 불소 수지의 융점은, 150 ~ 420 °C 가 바람직하고, 170 ~ 350 °C 가 보다 바람직하고, 200 ~ 320 °C 가 더욱 바람직하다. 불소 수지의 융점이 상기 하한치 이상이면, 내열성이 우수하고, 상기 상한치 이하이면 성형성이 우수하다.

[0053] 용융 성형 가능한 불소 수지로는, 유연성이 보다 우수한 점에서, TFE 단위를 포함하는 폴리머가 바람직하다. 예를 들어, PFA, FEP, ETFE 및 CTFE/TFE 코폴리머로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 블렌드하여 사용할 수 있다.

[0054] 상기 중에서도, 내열성, 슬라이딩성, 성형성 등의 점에서, PFA, FEP 및 ETFE 가 바람직하다.

[0055] PFA 에 있어서의 TFE 단위와 플루오로알킬비닐에테르 단위의 몰비 (TFE 단위/플루오로알킬비닐에테르 단위) 는, 92/8 ~ 99/1 이 바람직하다. 각 단위의 몰비가 상기 범위 내에 있으면, 내열성, 유동성이 보다 우수하다.

[0056] PFA 를 구성하는 전체 단위에 대한 TFE 단위 및 플루오로알킬비닐에테르 단위의 합계의 비율은, 50 몰% 이상이 바람직하고, 90 몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않고, 100 몰% 여도 된다.

[0057] FEP 에 있어서의 TFE 단위와 헥사플루오로프로필렌 단위의 몰비 (TFE 단위/헥사플루오로프로필렌 단위) 는, 80/20 ~ 99/1 이 바람직하다. 각 단위의 몰비가 상기 범위 내에 있으면, 내열성, 유동성이 보다 우수하다.

[0058] FEP 를 구성하는 전체 단위에 대한 TFE 단위 및 헥사플루오로프로필렌 단위의 합계의 비율은, 50 몰% 이상이 바람직하고, 90 몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않고, 100 몰% 여도 된다.

[0059] ETFE 에 있어서의 TFE 단위와 에틸렌 단위의 몰비 (TFE 단위/에틸렌 단위) 는, 50/50 ~ 90/10 이 바람직하다. 각 단위의 몰비가 상기 범위 내에 있으면, 유연성, 내열성, 유동성이 보다 우수하다.

[0060] ETFE 를 구성하는 전체 단위에 대한 TFE 단위 및 에틸렌 단위의 합계의 비율은, 50 몰% 이상이 바람직하고, 90 몰% 이상이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않고, 100 몰% 여도 된다.

[0061] PFA, FEP, ETFE, PVDF, PCTFE, ECTFE 및 CTFE/TFE 코폴리머의 각 불소 수지는, 그 불소 수지의 본질적인 성질을 저해하지 않는 범위에서, 다른 단량체 단위를 갖고 있어도 된다. 예를 들어, ETFE 의 경우에는, 에틸렌 및 TFE 이외의 단량체 단위를 갖고 있어도 된다.

[0062] 다른 단량체로는, TFE (단, PFA, FEP, ETFE, CTFE/TFE 코폴리머를 제외한다.), 헥사플루오로프로필렌 (단, FEP 를 제외한다.), 플루오로알킬비닐에테르 (단, PFA 를 제외한다.), 퍼플루오로알킬에틸렌 (퍼플루오로알킬기의 탄소수 1 ~ 10), 퍼플루오로알킬알릴에테르 (퍼플루오로알킬기의 탄소수 1 ~ 10), 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.



[0064] 단, X 는, 할로젠 원자이며, n 은, 0 ~ 5 의 정수이며, p 는, 0 ~ 2 의 정수이다. X 로는, 불소 원자 및 염소 원자가 바람직하고, 불소 원자가 특히 바람직하다.

[0065] 다른 단량체 단위의 비율은, 불소 수지를 구성하는 전체 단위에 대해, 50 몰% 이하가 바람직하고, 0.01 ~ 45 몰% 가 보다 바람직하다.

[0066] 접착성 불소 수지는, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선

택되는 적어도 1 종의 관능기 (이하, 관능기 I 이라고도 기재한다.) 를 포함하는 불소 수지이다. 관능기 I 를 포함함으로써, 그 불소 수지와, 타 기재와의 사이의 밀착성이 향상된다. 이는, 관능기 I 가, 타 기재가 갖는 결합기 (카르보닐기 등) 와의 사이에서 어떠한 상호 작용 (화학 반응 등) 을 일으키기 때문이라고 생각된다.

- [0067] 관능기 I 는, 접착성 불소 수지의 주사슬 말단 및 측사슬의 적어도 일방에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0068] 관능기 I 로는, 타 기재와의 반응성, 결합기와의 상호 작용의 향상의 점에서, 카르보닐기 함유기가 바람직하다. 카르보닐기 함유기는, 구조 중에 카르보닐기 (-C(=O)-) 를 갖는 기이다. 카르보닐기 함유기로는, 탄소 원자간에 카르보닐기를 갖는 탄화수소기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기, 산 무수물 잔기 (-C(=O)-O-C(=O)-) 등을 들 수 있다.
- [0069] 탄화수소기로는, 탄소수 2 ~ 8 의 알킬렌기 등을 들 수 있다.
- [0070] 할로포르밀기는, -C(=O)-X (단, X 는 할로젠 원자이다.) 로 나타낸다. 할로포르밀기에 있어서의 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자 등을 들 수 있고, 타 기재와의 반응성의 점에서, 불소 원자가 바람직하다. 즉 할로포르밀기로는, 플루오로포르밀기 (카르보닐플루오라이드기라고도 한다.) 가 바람직하다.
- [0071] 알콕시카르보닐기에 있어서의 알콕시기로는, 타 기재와의 반응성의 점에서, 탄소수 1 ~ 8 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기 및 에톡시기가 특히 바람직하다.
- [0072] 접착성 불소 수지 중의 관능기 I 의 함유량은, 접착성 불소 수지의 주사슬의 탄소수 1×10^6 개에 대해, 10 ~ 60000 개가 바람직하고, 100 ~ 50000 개가 보다 바람직하고, 100 ~ 10000 개가 더욱 바람직하고, 300 ~ 5000 개가 특히 바람직하다. 관능기 I 의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 접착성 불소 수지와 타 기재의 사이의 밀착성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면, 낮은 가공 온도에서 타 기재에 대한 고도의 밀착성이 얻어진다.
- [0073] 관능기 I 의 함유량은, 핵자기 공명 (NMR) 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-314720호에 기재된 바와 같이 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법을 이용하여, 접착성 불소 수지를 구성하는 전체 단위에 대한 관능기 I 를 포함하는 단위의 비율 (몰%) 을 구하고, 그 비율로부터 관능기 I 의 함유량을 산출할 수 있다.
- [0074] 접착성 불소 수지는, 예를 들어, 소정의 단량체를 중합하여 불소 수지를 제조할 때에, 관능기 I 를 갖는 단량체를 함께 중합하는 방법, 라디칼 중합 개시제 및 연쇄 이동제의 적어도 일방으로서 관능기 I 를 갖는 화합물을 사용하는 방법, 열에 의해 분해하여 관능기 I 를 생성하는 관능기를 갖는 불소 수지를 가열하여 관능기 I 를 생성시키는 방법, 불소 수지에 관능기 I 를 갖는 단량체를 그래프트 중합하는 방법 등의 어느 1 이상의 방법을 조합하여 얻어진다.
- [0075] 접착성 불소 수지를 구성하는 베이스 불소 수지로는, 상기한 용융 성형 가능한 불소 수지가 바람직하고, TFE 단위를 갖는 불소 수지가 보다 바람직하다. 베이스 불소 수지로는, 2 종 이상을 블렌드하여 사용할 수 있다.
- [0076] 불소 수지의 중량 평균 분자량은, 5 만 ~ 500 만이 바람직하다. 불소 수지의 중량 평균 분자량이 5 만 이상이면, 기계적 강도 및 내열성이 보다 우수하고, 500 만 이하이면, 용융 유동성이 우수하다.
- [0077] 불소 수지의 MFR 은, 0.5 g/10 분 이상이 바람직하고, 2 g/10 분 이상이 보다 바람직하고, 5 g/10 분 이상이 더욱 바람직하다. 불소 수지의 MFR 은, 80 g/10 분 이하가 바람직하고, 30 g/10 분 이하가 보다 바람직하다. MFR 이 상기 하한치 이상 또는 상기 상한치 이하이면, 수지 조성물의 MFR 을 후술하는 바람직한 하한치 이상 또는 상한치 이하로 하기 쉽다.
- [0078] 불소 수지의 MFR 은, 불소 수지의 분자량의 기준이며, MFR 이 크면 분자량이 작고, MFR 이 작으면 분자량이 크다. 불소 수지의 MFR 은, 불소 수지의 제조 조건에 따라 조정할 수 있다.
- [0079] 불소 수지의 MFR 은, 불소 수지의 용점 + 20 °C 이상, 불소 수지의 용점 + 90 °C 이하의 온도에서의 값이다.
- [0080] MFR 의 측정 조건은, 전형적으로는, ASTM 에서 정해진 측정 조건이 채용된다. ASTM 에서는, 예를 들어 이와 같이 불소 수지의 종류에 따라 측정 온도와 하중이 규정되어 있다.
- [0081] ETFE : ASTM D3159, 측정 온도 297 °C, 하중 49 N.

- [0082] PFA : ASTM D3307, 측정 온도 372 °C, 하중 49 N.
- [0083] FEP : ASTM D2116, 측정 온도 372 °C, 하중 49 N.
- [0084] PVDF : ASTM D1238, 측정 온도 232 °C, 하중 49 N.
- [0085] 단, 불소 수지의 용점이 상기 측정 온도보다 100 °C 이상 낮은 경우에는, 측정 조건을 변경한다. 예를 들어 용점이 180 °C 인 ETFE 의 경우, 측정 온도를 230 °C, 하중을 21.2 N 으로 한다.
- [0086] 본 수지 조성물에 사용하는 불소 수지의 형상은 특별한 제한은 없고, 펠릿이어도 되고 분체여도 된다. 분체는 펠릿을 분쇄하여 얻어진 것이 바람직하다. 분체의 입경은, 불소 수지에 CNS 가 분산되기 쉬운 점에서, 1 ~ 50 μm 가 바람직하고, 10 ~ 40 μm 가 보다 바람직하다.
- [0087] (CNS (A))
- [0088] CNS (A) 는, 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함한다. 이하, 카본 나노 튜브를 CNT 라고도 기재한다.
- [0089] CNS (A) 에 있어서, 복수의 CNT 는, 그들 전체로서 분기 및 공통의 벽의 공유라는 구조적 형태를 갖고 있으면 되고, 복수의 CNT 각각이, 그들의 구조적 형태를 모두 갖고 있을 필요는 없다. 몇몇 실시형태에서는, 복수의 CNT 의 적어도 일부가 분기하고, 복수의 CNT 의 적어도 일부가 공통의 벽을 공유한다.
- [0090] 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 CNT 는, 추가로 가교 결합하고 있어도 되고, 가교 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0091] 수지 조성물 중의 CNT 의 형상은, 주사 전자 현미경 (SEM) 등에 의해 확인할 수 있다.
- [0092] CNS (A) 는, 분기하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 CNT 외에, 천이 금속 나노 입자, 카본 나노 파이버, 나노 다이아몬드, 그래파이트, 카본 블랙, 그래핀 또는 풀러렌 등을 포함하고 있어도 된다. 천이 금속 나노 입자는, 예를 들어, 성장 기체 상에 후술하는 CNS (B) 를 형성할 때에 사용된 촉매이다.
- [0093] CNS (A) 는, 전형적으로는, 분기하고, 가교 결합하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 CNT 를 포함하는 카본 나노 구조체 (이하, CNS (B) 라고도 기재한다.) 에 전단력을 가해 형성된다. CNS (B) 에 전단력을 가하면, 가교 결합의 적어도 일부가 파괴된다. 가교 결합의 파괴 정도는 전단력의 크기에 따라 조정할 수 있다.
- [0094] CNS (B) 에 있어서, 복수의 CNT 는, 그들 전체로서 분기, 가교 결합 및 공통의 벽의 공유라는 구조적 형태를 갖고 있으면 되고, 복수의 CNT 각각이, 그들의 구조적 형태를 모두 갖고 있을 필요는 없다. 몇몇 실시형태에서는, 복수의 CNT 의 적어도 일부가 분기하고, 복수의 CNT 의 적어도 일부가 가교 결합하고, 복수의 CNT 의 적어도 일부가 공통의 벽을 공유한다.
- [0095] CNS (B) 는, 공지된 방법에 의해 제조한 것을 사용해도 되고, 시판품을 사용해도 된다. CNS (B) 의 제조 방법으로는, 예를 들어, 일본 공표특허공보 2015-533187호에 기재된 방법을 들 수 있다. 이 방법에서는, 성장 기체 (شم유 재료 등) 상에 CNS (B) 를 형성하고, CNS (B) 가 부착된 성장 기체로부터 CNS (B) 를 꺼내어, 성장 기체를 갖지 않는 CNS (B) 를 얻는다. CNS (B) 의 시판품으로는, 예를 들어, 캐보트사의 Athlos 시리즈를 들 수 있다.
- [0096] (다른 성분)
- [0097] 다른 성분으로는, 상기 불소 수지 이외의 폴리머 (이하, 다른 폴리머라고도 기재한다.), 상기 카본 나노 구조체 이외의 필러 (이하, 다른 필러라고도 기재한다.), 그리고 폴리머 및 필러 이외의 첨가제를 예시할 수 있다. 이들 성분은 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0098] 다른 폴리머는, 예를 들어 강도 부여의 목적으로 사용된다.
- [0099] 다른 폴리머로는, 폴리아릴에테르케톤, 폴리페닐렌술폰파이드, 액정 폴리머 (LCP), 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 열가소성 폴리이미드 등을 들 수 있다.
- [0100] 다른 필러는, 예를 들어 강성 부여의 목적으로 사용된다.
- [0101] 다른 필러로는, 카본 파이버, 셀룰로오스 파이버, 셀룰로오스 나노 파이버, 티탄산칼륨 파이버, 유리 파이버 등을 들 수 있다.

- [0102] 폴리머 및 필러 이외의 첨가제로는, 안료, 가스제, 가공 보조제, 열안정제, 팽 흡수제, 폴리올레핀계 엘라스토머 등의 유연성 부여제 등을 들 수 있다.
- [0103] 본 수지 조성물에 있어서, 불소 수지의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 10 ~ 99.999 질량% 가 바람직하고, 60 ~ 99.99 질량% 가 보다 바람직하고, 80 ~ 99.9 질량% 가 더욱 바람직하다. 불소 수지의 함유량이 상기 하한치 이상이면 성형성, 유연성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 도전성이 보다 우수하다.
- [0104] CNS (A) 의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0.005 ~ 8 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량% 가 더욱 바람직하다. CNS (A) 의 함유량이 상기 하한치 이상이면 도전성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 성형성, 유연성이 보다 우수하다.
- [0105] 불소 수지 및 CNS (A) 의 합계의 함유량은, 도전성의 점에서, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 50 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 여도 된다.
- [0106] 다른 폴리머의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 90 질량% 이하가 바람직하고, 50 질량% 이하가 보다 바람직하고, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0 질량% 여도 된다. 다른 폴리머의 함유량이 상기 상한치 이하이면 도전성이 보다 우수하다.
- [0107] 본 수지 조성물이 다른 폴리머를 포함하는 경우, 다른 폴리머의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하다. 다른 폴리머의 함유량이 상기 하한치 이상이면 강도가 보다 우수하다.
- [0108] 다른 필러의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 50 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하고, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0 질량% 여도 된다. 다른 필러의 함유량이 상기 상한치 이하이면 성형성, 유연성이 보다 우수하다.
- [0109] 본 수지 조성물이 다른 필러를 포함하는 경우, 다른 필러의 함유량은, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하다. 다른 필러의 함유량이 상기 하한치 이상이면 강도가 보다 우수하다.
- [0110] 본 수지 조성물의 체적 고유 저항은, $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 바람직하고, $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 보다 바람직하고, $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하가 더욱 바람직하다. 본 수지 조성물의 체적 고유 저항은 낮을수록 바람직하고, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 체적 고유 저항은, 도전성의 지표이다. 본 수지 조성물의 체적 고유 저항이 상기 상한치 이하이면 도전성이 요구되는 용도에 유용하다.
- [0111] 본 수지 조성물의 체적 고유 저항은, 본 수지 조성물을 성형한 두께 1 mm 의 시트에 대해 측정된다. 시트의 상세한 제작 방법은, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다.
- [0112] 본 수지 조성물은, 체적 고유 저항이 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이며, 또한 CNS (A) 의 함유량이, 본 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 인 것이 바람직하다. 불소 수지에 CNS (A) 가 양호하게 분산됨으로써, CNS (A) 의 함유량이 10 질량% 이하로 적어도, $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적 고유 저항을 달성할 수 있다. 보다 바람직한 체적 고유 저항, CNS (A) 의 함유량은 상기와 같다.
- [0113] 본 수지 조성물의 내절 횡수는, 도전성의 점에서, 6000 회 이상이 바람직하고, 10000 회 이상이 보다 바람직하고, 12000 회 이상이 더욱 바람직하다. 본 수지 조성물의 내절 횡수는 많을수록 바람직하고, 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 8000000 회이다. 내절 횡수는, 유연성의 지표이다. 본 수지 조성물의 내절 횡수가 상기 하한치 이상이면, 유연성이 요구되는 용도에 유용하다.
- [0114] 본 수지 조성물의 내절 횡수는, 본 수지 조성물을 성형한 두께 0.23 mm, 길이 130 mm, 폭 13 mm 의 시험편에 대해 측정된다. 시험편의 상세한 제작 방법은, 후술하는 실시예에 기재된 바와 같다.
- [0115] 본 수지 조성물의 MFR 은, 1.5 g/10 분 이상이 바람직하고, 1.8 g/10 분 이상이 보다 바람직하고, 2.0 g/10 분 이상이 더욱 바람직하다. 본 수지 조성물의 MFR 은, 70 g/10 분 이하가 바람직하고, 50 g/10 분 이하가 보다 바람직하다. 본 수지 조성물의 MFR 이 상기 하한치 이상이면 성형 가공성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 내굴곡성이 보다 우수하다.

- [0116] 수지 조성물의 MFR 은, 불소 수지의 MFR, 수지 조성물 중의 불소 수지의 함유량, 수지 조성물을 제조할 때의 혼련 조건 등에 따라 조정할 수 있다.
- [0117] 수지 조성물의 MFR 은, 수지 조성물의 용점 (수지 조성물 중에 용점이 상이한 복수의 성분을 포함하는 경우에는, 그들 용점 중 가장 높은 용점) 보다 20 ℃ 이상 높은 온도에서의 값이다. MFR 의 측정 조건 (측정 온도, 하중) 은, 전형적으로는, 함유하는 불소 수지에 대응한 측정 조건이 채용된다.
- [0118] [수지 조성물의 제조 방법]
- [0119] 본 발명의 일 양태에 관련된 수지 조성물의 제조 방법 (이하, 본 제조 방법이라고도 기재한다.) 은, 불소 수지와 CNS (B) 를 건식 혼합 또는 용융 혼련한다. 필요에 따라, 불소 수지 및 CNS (B) 와 함께 다른 성분을 건식 혼합 또는 용융 혼련해도 된다.
- [0120] 불소 수지, CNS (B), 다른 성분은 각각 상기한 바와 같다. 용융 혼련의 경우, 불소 수지로는 통상적으로, 용융 성형 가능한 불소 수지가 사용된다.
- [0121] 불소 수지의 양은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 10 ~ 99.999 질량% 가 바람직하고, 60 ~ 99.99 질량% 가 보다 바람직하고, 80 ~ 99.9 질량% 가 더욱 바람직하다. 불소 수지의 양이 상기 하한치 이상이면 성형성, 유연성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 도전성이 보다 우수하다.
- [0122] CNS (B) 의 양은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 0.001 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0.005 ~ 8 질량% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 5 질량% 가 더욱 바람직하다. CNS (B) 의 양이 상기 하한치 이상이면 도전성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 성형성, 유연성이 보다 우수하다.
- [0123] 불소 수지 및 CNS (A) 의 합계의 함유량은, 도전성의 점에서, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 50 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 100 질량% 여도 된다.
- [0124] 다른 폴리머의 양은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 90 질량% 이하가 바람직하고, 50 질량% 이하가 보다 바람직하고, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0 질량% 여도 된다. 다른 폴리머의 함유량이 상기 상한치 이하이면 도전성이 보다 우수하다.
- [0125] 수지 조성물이 다른 폴리머를 포함하는 경우, 다른 폴리머의 함유량은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하다. 다른 폴리머의 함유량이 상기 하한치 이상이면 강도가 보다 우수하다.
- [0126] 다른 필러의 양은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 50 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하고, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 0 질량% 여도 된다. 다른 필러의 함유량이 상기 상한치 이하이면 성형성, 유연성이 보다 우수하다.
- [0127] 수지 조성물이 다른 필러를 포함하는 경우, 다른 필러의 함유량은, 제조하는 수지 조성물의 총질량에 대해 1 질량% 이상이 바람직하고, 5 질량% 이상이 보다 바람직하다. 다른 필러의 함유량이 상기 하한치 이상이면 강도가 보다 우수하다.
- [0128] 건식 혼합 방법으로는, 더블 콘 블렌더, V 블렌더, 에어 블렌더, 중력식 블렌더, 리본 믹서, 스크루 믹서, 패들 믹서, 진동 믹서 등의 건식 혼합기를 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0129] 건식 혼합할 때의 온도는, 예를 들어 -30 ~ 140 ℃ 이다.
- [0130] 용융 혼련 방법으로는, 공지된 용융 혼련기를 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0131] 용융 혼련기로는, 스크루를 구비한 것이 바람직하고, 예를 들어 2 축 압출기, 단축 압출기, 니더, 믹서를 들 수 있다.
- [0132] 스크루를 구비한 용융 혼련기를 사용하는 방법에서는, 예를 들어, 불소 수지 및 CNS (B) 를, 스크루의 기단에 투입하고, 스크루의 회전에 의해, 그것들을 용융 혼련하면서 스크루의 선단으로 보내고, 용융 상태의 혼련물을, 스크루의 기단으로 이행시켜 순환시키는 일 없이 스크루의 선단측으로부터 연속적 또는 단속적으로 토출한다. 스크루의 선단측으로부터 토출된 용융 상태의 혼련물은, 통상적으로, 장치의 선단에 형성된 다이로부터 스트랜드상으로 압출된 후, 펠리타이저로 절단되어 펠릿상의 수지 조성물로 된다. 이 방법에서는, 혼련물이 장치 내에 체류하지 않아, 혼련물에 필요 이상의 전단력이 가해지는 경우가 없다.

- [0133] 용융 혼련기로는, 생산성의 점에서, 2 축 압출기가 바람직하다.
- [0134] 용융 혼련에 의해 수지 조성물을 제조하는 경우, 수지 조성물의 제조 방법으로는, 이하의 방법 A 또는 B 가 바람직하다. 방법 A 또는 B 에 의하면, CNS (B) 의 가교 결합의 적어도 일부가 파괴되어 생성되는 복수의 CNT (CNS (A)) 가 불소 수지에 양호하게 분산되어, CNS (B) 의 양이 적어도 우수한 도전성이 발현되기 쉽다.
- [0135] 방법 A : 불소 수지와 CNS (B) 를 2 축 압출기로 용융 혼련하고,
- [0136] 2 축 압출기는, 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트를 포함하는 복수개의 스크루 엘리먼트가 샤프트에 장착된 스크루와, 2 개의 상기 스크루를 내장한 배럴을 구비하고,
- [0137] 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트의 전체 길이 (mm) 를 스크루의 전체 길이 (mm) 로 나눈 값인 니딩 에어리어율이 0.1 초과인, 방법.
- [0138] 방법 B : 불소 수지의 일부와 CNS (B) 를 용융 혼련하여 마스터 배치를 제작하고, 얻어진 마스터 배치와 불소 수지의 잔부를 용융 혼련하는 방법.
- [0139] (2 축 압출기)
- [0140] 방법 A 에 있어서의 2 축 압출기는, 2 개의 스크루와, 2 개의 스크루를 내장한 배럴과, 배럴에 형성된 원료 공급구와, 배럴의 하류단에 형성된 다이를 구비한다. 2 축 압출기는 필요에 따라, 배럴에 형성된 진공 벤트를 추가로 구비해도 된다.
- [0141] 방법 A 에 있어서의 2 축 압출기는, 역 V 자의 관통공이 형성된 배럴의 실린더에 통과시킨 2 개의 스크루를 동일한 방향으로 회전시키는 동일 방향 회전 2 축 압출기여도 되고, 2 개의 스크루를 상이한 방향으로 회전시키는 상이 방향 회전 압출기여도 된다. 2 축 압출기로는, 반송 능력, 용융·혼련 능력, 분리 (탈수) 능력이 우수하고, 또, 연속적인 재료의 처리가 가능하고, 수지 조성물의 제조 프로세스의 효율화에 있어서도 우수한 점에서, 동일 방향 회전 2 축 압출기가 바람직하다.
- [0142] 2 개의 스크루의 맞물림은, 비맞물림형이어도 되고, 부분 맞물림형이어도 되고, 완전 맞물림형이어도 된다.
- [0143] 스크루로는, 후술하는 니딩 에어리어율을 스크루의 임의의 위치에 장착할 수 있는 것이 사용된다. 따라서, 스크루로는, 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트를 포함하는 복수개의 스크루 엘리먼트가 샤프트에 장착된 것이 사용된다.
- [0144] 스크루 엘리먼트는, 축직각 방향으로 동일한 단면 형상을 갖는다. 스크루 엘리먼트에 있어서는, 플라이트의 수를 의미하는 조수 (條數) 와, 축직각 방향의 단면 형상이 샤프트를 중심으로 하여 회전하는 비틀림각에 따라 고유의 기능이 발생한다. 스크루 엘리먼트로는, 기능별로, 로터리 엘리먼트, 니딩 디스크 엘리먼트, 믹싱 엘리먼트를 들 수 있다.
- [0145] 로터리 엘리먼트는, 샤프트를 중심으로 하여 연속적으로 회전하는 비틀림각을 갖고, 반송 능력이 있는 스크루 엘리먼트이다.
- [0146] 니딩 디스크 엘리먼트는, 비틀림각이 없는 복수의 판상의 디스크로 구성되는 스크루 엘리먼트이다.
- [0147] 믹싱 엘리먼트는, 정 나사의 풀 플라이트 엘리먼트에 절결을 형성한 스크루 엘리먼트, 또는 역 나사의 풀 플라이트 엘리먼트에 절결을 형성한 스크루 엘리먼트이다. 믹싱 엘리먼트는, 셀프 클리닝성을 갖고 있어도 되고, 셀프 클리닝성을 갖지 않아도 된다.
- [0148] 방법 A 에 있어서의 2 축 압출기의 스크루로는, 로터리 엘리먼트, 니딩 디스크 엘리먼트 및 믹싱 엘리먼트로 구성되어 있는 것이 바람직하게 사용된다.
- [0149] 방법 A 에 있어서, 니딩 에어리어율은, 0.1 초과이며, 0.15 초가 바람직하고, 0.18 초가 보다 바람직하다. 또, 니딩 에어리어율은, 0.45 이하가 바람직하고, 0.30 이하가 보다 바람직하다. 니딩 에어리어율이 상기 하한치 이상이면, CNS (B) 의 가교 결합의 적어도 일부가 파괴되어 생성된 복수의 CNT 가 불소 수지에 양호하게 분산되고, CNS (B) 의 양이 적어도 우수한 도전성이 발현되기 쉽다. 니딩 에어리어율이 상기 상한치 이하이면, 스크루에 의한 불소 수지에 대한 과도한 전단 발열 및 변형 압축에 의한 내부 발열이 억제되어, 불소 수지의 필요 이상의 분해가 억제된다.
- [0150] 방법 A 에 있어서, L/D 는, 불소 수지와 CNS (B) 를 효율적으로 용융 혼련할 수 있는 점에서, 20 이상이 보다

바람직하고, 30 ~ 100 이 보다 바람직하다.

- [0151] 「L/D」란, 스크루 전체 길이 L (mm) 을 스크루 직경 D (mm) 로 나눈 값이다.
- [0152] 방법 A 에 있어서의 2 축 압출기는, 스크루 엘리먼트 중 믹싱 엘리먼트 및 니딩 디스크 엘리먼트의 적어도 일방이 2 개 이상 연속하여 배치된 용융 존의 1 개 이상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0153] 2 축 압출기가 용융 존을 가짐으로써, 불소 수지 등이 용융 혼련된다.
- [0154] 또, 2 축 압출기가 용융 존을 갖기 때문에 2 개 이상 연속하여 배치된 믹싱 엘리먼트 및 니딩 디스크 엘리먼트의 적어도 일방에 의해, 불소 수지 등의 2 축 압출기 중에서의 체류 시간이 길어진다. 그리고, 용융 존을 불소 수지 등이 통과할 때에는, 스크루에 의한 전단열이 불소 수지 등에 부여되어, 불소 수지가 용융된 상태가 되기 때문에, 불소 수지와 스크루의 사이의 밀착성이 향상되고, 벤트 업의 발생이 억제된다.
- [0155] 용융 존의 수는, 1 개 또는 2 개인 것이 바람직하고, 1 개인 것이 보다 바람직하다. 용융 존의 수가 2 개 이하이면, 불소 수지의 스크루에 의한 전단 발열 또는 변형 압축 작용이 억제되어, 불소 수지의 필요 이상의 분해가 억제된다.
- [0156] 배럴은, 복수의 배럴 블록이 직렬로 연결된 것이다.
- [0157] 배럴 블록에는, 스크루의 단면 형상에 대응한 관통공이 형성되어 있다.
- [0158] 진공 벤트는, 불소 수지 등이 2 축 압출기의 스크루에 의해 용융 혼련될 때에, 불소 수지 등에 포함되는 저비성분을 제거하는 것을 목적으로 설치된다.
- [0159] 진공 벤트는, 예를 들어, 진공 벤트가 부착된 배럴 블록을 사용함으로써 2 축 압출기에 설치할 수 있다. 진공 벤트는, 복수의 배럴 블록에 설치해도 된다.
- [0160] 원료 공급구가 1 개만인 경우, 원료 공급구는, 가장 상류측에 있는 니딩 에어리어보다 상류측에 형성된다.
- [0161] 원료 공급구가 복수 있는 경우, 원료 공급구 중 가장 상류측에 있는 제 1 원료 공급구는, 가장 상류측에 있는 니딩 에어리어보다 상류측에 형성되고, 다른 원료 공급구는, 가장 상류측에 있는 니딩 에어리어보다 하류측에 형성되어 있어도 된다. 불소 수지는, 제 1 원료 공급구로부터 공급되는 것이 바람직하다. CNS (B) 나 다른 성분은, 제 2 원료 공급구 이후로부터 공급되어도 된다.
- [0162] 혼련물을 펠릿화하는 경우, 다이로는, 혼련물을 압출하여 스트랜드를 형성할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0163] 다이에 있어서의 토출구의 수는, 1 개여도 되고, 복수개여도 된다. 다이로는, 복수개의 스트랜드가 형성되어 생산성이 좋은 점에서, 몇 개 ~ 수십 개의 토출구를 갖는 것이 바람직하다.
- [0164] (방법 A)
- [0165] 방법 A 에서는, 먼저, 불소 수지 및 CNS (B) 를 상기 2 축 압출기의 원료 공급구에 투입한다. 2 축 압출기의 원료 공급구로부터 투입된 불소 수지 및 CNS (B) 는, 2 축 압출기 중에서 용융 혼련된다.
- [0166] 2 축 압출기에 의해 용융 혼련되어 얻어진 용융 상태의 혼련물은, 예를 들어, 다이로부터 압출되어 스트랜드가 된다. 스트랜드는, 예를 들어, 펠리타이저에 의해 절단된다. 이로써, 수지 조성물의 펠릿이 얻어진다.
- [0167] 방법 A 에 있어서, 하기 식 (1) 로 구해지는 유효 전단 속도량은, 8 초과가 바람직하고, 11 초과가 보다 바람직하고, 12 초과가 더욱 바람직하다. 또, 유효 전단 속도량은, 30 이하가 바람직하고, 23 이하가 보다 바람직하다. 유효 전단 속도량이 상기 하한치 이상이면, 보다 우수한 도전성이 얻어지기 쉽다. 유효 전단 속도량이 상기 상한치 이하이면, 스크루에 의한 불소 수지에 대한 과도한 전단 발열 및 변형 압축에 의한 내부 발열이 억제되어, 불소 수지의 필요 이상의 분해가 억제된다.
- [0168] 유효 전단 속도량 = 니딩 에어리어율 × 하기 식 (2) 로 구해지는 스크루 전단 속도 (초⁻¹) (1)
- [0169] 스크루 전단 속도 = 3 × 배럴 직경 (mm) × 스크루 회전수 (rpm)/60 (2)
- [0170] 스크루 전단 속도는, 40 초⁻¹ 이상이 바람직하고, 100 초⁻¹ 이상이 보다 바람직하다. 또, 스크루 전단 속도는, 400 초⁻¹ 미만이 바람직하고, 250 초⁻¹ 미만이 보다 바람직하다. 스크루 전단 속도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다. 스크루 전단 속도가 상기 상한치 이하이면, 스크루

의 전단에 의한 전단 발열이 저감되기 때문에, 불소 수지의 열분해가 억제된다.

- [0171] 스크루 회전수는, 40 ~ 500 rpm 이 바람직하고, 70 ~ 400 rpm 이 보다 바람직하다. 스크루 회전수가 상기 범위 내이면, 스크루의 전단에 의한 불소 수지의 분해를 억제하면서, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다.
- [0172] 배럴의 설정 온도는, 불소 수지의 용점 이상이 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 15 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 배럴의 설정 온도는, 불소 수지의 용점 + 140 °C 이하가 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 130 °C 이하가 보다 바람직하다. 배럴의 설정 온도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지의 용융이 촉진되어, 스크루에 의한 불소 수지의 분자 사슬의 절단에 의한 필요 이상의 분해가 억제된다. 배럴의 설정 온도가 상기 상한치 이하이면, 열에 의한 불소 수지의 산화 분해가 억제된다.
- [0173] 복수의 배럴 블록 각각의 설정 온도는 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 배럴 블록 각각의 바람직한 설정 온도는 상기와 동일하다.
- [0174] 다이의 설정 온도는, 불소 수지의 용점 + 10 °C 이상, 불소 수지의 용점 + 150 °C 미만이 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 20 °C 이상, 불소 수지의 용점 + 130 °C 이하가 보다 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 30 °C 이상, 불소 수지의 용점 + 100 °C 이하가 더욱 바람직하다. 다이의 설정 온도가 상기 하한치 이상이면, 다이의 토출구로부터의 멜트 프렉처가 저감됨으로써, 스트랜드의 안정성이 증가한다. 다이의 설정 온도가 상기 상한치 이하이면, 불소 수지의 분해가 억제된다.
- [0175] 용융 상태의 혼련물을 압출하는 조건은, 특별한 제한은 없고, 공지된 조건을 적절히 채용할 수 있다.
- [0176] 스트랜드의 직경은, 1 ~ 10 mm 가 바람직하고, 1 ~ 6 mm 가 보다 바람직하고, 2 ~ 5 mm 가 더욱 바람직하다.
- [0177] 스트랜드는, 냉각되는 것이 바람직하다. 스트랜드는, 공랭해도 되고, 수랭해도 된다. 공랭 방법으로는, 송풍기 등을 사용하는 방법, 반송 수단에 의해 반송할 때에 방랭하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0178] 스트랜드의 반송 수단은, 스트랜드를 반송할 수 있는 것이면 되고, 특별히 제한은 없다. 반송 수단으로는, 벨트 컨베이어, 메시 컨베이어, 네트 컨베이어, 펠리타이저에 의한 인취 등을 들 수 있다.
- [0179] 수랭 방법으로는, 용기에 충전된 물 등의 냉각용 용액에 스트랜드를 담그는 방법, 냉각용 용액을 스트랜드에 내뿜는 방법 등을 들 수 있다.
- [0180] 냉각 후의 스트랜드의 온도 (즉, 절단시의 스트랜드의 온도) 는, 35 ~ 200 °C 가 바람직하고, 50 ~ 150 °C 가 보다 바람직하고, 70 ~ 120 °C 가 더욱 바람직하다.
- [0181] 펠리타이저는, 스트랜드를 절단하여 펠릿으로 하는 것이다. 펠리타이저는, 통상적으로, 스트랜드 커터를 구비하고 있고, 스트랜드 커터에 의해 냉각된 스트랜드를 절단하여 펠릿으로 한다.
- [0182] 스트랜드 커터는, 예를 들어, 고정날 및 회전날을 구비한다. 스트랜드가 고정날과 회전날 사이에 끼워짐으로써 소정의 길이로 절단되어, 펠릿이 얻어진다.
- [0183] (방법 B)
- [0184] 방법 B 에 있어서, 불소 수지의 일부와 CNS (B) 를 용융 혼련 (이하, 1 차 혼련이라고도 기재한다.) 하는 방법으로는, 상기한 공지된 용융 혼련기를 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0185] 1 차 혼련하는 불소 수지의 양은, 1 차 혼련에 의해 얻어지는 혼련물의 전체 질량에 대해, 70 ~ 99.9 질량% 가 바람직하고, 85 ~ 99 질량% 가 보다 바람직하다. 1 차 혼련하는 불소 수지의 양이 상기 하한치 이상이면, CNS 의 분산성이 보다 우수하고, 상기 상한치 이하이면 도전성이 보다 우수하다.
- [0186] 1 차 혼련하는 CNS (B) 의 양은, 수지 조성물의 제조에 사용되는 CNS (B) 의 전체량이 바람직하다.
- [0187] 1 차 혼련할 때의 온도는, 불소 수지의 용점 이상이 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 15 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 1 차 혼련할 때의 온도는, 불소 수지의 용점 + 140 °C 이하가 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 130 °C 이하가 보다 바람직하다. 1 차 혼련할 때의 온도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지의 용융이 촉진되어, 스크루에 의한 불소 수지의 분자 사슬의 절단에 의한 필요 이상의 분해가 억제된다. 1 차 혼련할 때의 온도가 상기 상한치 이하이면, 열에 의한 불소 수지의 산화 분해가 억제된다.
- [0188] 1 차 혼련할 때의 전단 속도는, 20 초⁻¹ 이상이 바람직하고, 60 초⁻¹ 이상이 보다 바람직하다. 또, 1 차 혼

련할 때의 전단 속도는, 350 초⁻¹ 미만이 바람직하고, 200 초⁻¹ 미만이 보다 바람직하다. 1 차 혼련할 때의 전단 속도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다. 1 차 혼련할 때의 전단 속도가 상기 상한치 이하이면, 전단에 의한 전단 발열이 저감되기 때문에, 불소 수지의 열분해가 억제된다.

[0189] 1 차 혼련할 때의 스크루 회전수는, 20 ~ 450 rpm 이 바람직하고, 50 ~ 350 rpm 이 보다 바람직하다. 스크루 회전수가 상기 범위 내이면, 스크루의 전단에 의한 불소 수지의 분해를 억제하면서, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다.

[0190] 2 축 압출기에 의해 1 차 혼련하는 경우, 방법 A 와 마찬가지로, 니딩 에어리어율을 0.1 초과 (나아가서는 0.15 초과) 로 하는 것이 바람직하고, 니딩 에어리어율을 0.1 초과 (나아가서는 0.15 초과), 유효 전단 속도량을 8 초과로 하는 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직한 니딩 에어리어율, 유효 전단 속도량은 각각 상기한 바와 같다.

[0191] 얻어진 마스터 배치와 불소 수지의 잔부를 용융 혼련 (이하, 2 차 혼련이라고도 기재한다.) 하는 방법으로는, 상기한 공지된 용융 혼련기를 사용하는 방법을 들 수 있다.

[0192] 2 차 혼련할 때의 온도는, 불소 수지의 용점 이상이 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 15 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 2 차 혼련할 때의 온도는, 불소 수지의 용점 + 140 °C 이하가 바람직하고, 불소 수지의 용점 + 130 °C 이하가 보다 바람직하다. 2 차 혼련할 때의 온도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지의 용융이 촉진되어, 스크루에 의한 불소 수지의 분자 사슬의 절단에 의한 필요 이상의 분해가 억제된다. 2 차 혼련할 때의 온도가 상기 상한치 이하이면, 열에 의한 불소 수지의 산화 분해가 억제된다.

[0193] 2 차 혼련할 때의 전단 속도는, 20 초⁻¹ 이상이 바람직하고, 60 초⁻¹ 이상이 보다 바람직하다. 또, 2 차 혼련할 때의 전단 속도는, 350 초⁻¹ 미만이 바람직하고, 200 초⁻¹ 미만이 보다 바람직하다. 2 차 혼련할 때의 전단 속도가 상기 하한치 이상이면, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다. 2 차 혼련할 때의 전단 속도가 상기 상한치 이하이면, 전단에 의한 전단 발열이 저감되기 때문에, 불소 수지의 열분해가 억제된다.

[0194] 2 차 혼련할 때의 스크루 회전수는, 20 ~ 450 rpm 이 바람직하고, 50 ~ 350 rpm 이 보다 바람직하다. 스크루 회전수가 상기 범위 내이면, 스크루의 전단에 의한 불소 수지의 분해를 억제하면서, 불소 수지 및 CNS (B) 가 충분히 용융 혼련된다.

[0195] 2 축 압출기에 의해 2 차 혼련하는 경우, 방법 A 와 마찬가지로, 니딩 에어리어율을 0.1 초과 (나아가서는 0.15 초과) 로 하는 것이 바람직하고, 니딩 에어리어율을 0.1 초과 (나아가서는 0.15 초과), 유효 전단 속도량을 8 초과로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0196] [성형체]

[0197] 본 발명의 일 양태에 관련된 성형체는, 본 수지 조성물의 성형체이다.

[0198] 본 태양의 성형체는, 본 수지 조성물을 성형하여 얻어진다.

[0199] 성형 방법으로는, 압출 성형법, 사출 성형법, 중공 성형법, 압축 성형법 (프레스 성형법) 등을 들 수 있다. 압출 성형에는, 파이프, 전선, 필름, 시트 등의 성형이 포함된다.

[0200] 성형체의 두께는, 1 mm 이하가 바람직하고, 0.005 ~ 0.8 mm 가 보다 바람직하고, 0.010 ~ 0.5 mm 가 더욱 바람직하다. 성형체의 두께가 1 mm 이하이면, 성형체의 유연성이 보다 우수하다. 성형체의 두께가 0.005 mm 이상이면, 취급성이 우수하다.

[0201] 성형체의 용도로는, 히터 케이블, 자동차용 연료 호스, 열 트랜스퍼 롤, 심리스 벨트, 카피 롤, 도전 시트, 튜브 커넥터, 전선 및 튜브의 시스 등을 들 수 있다. 본 태양의 성형체가 도전성 및 유연성이 우수한 점에서, 히터 케이블이 바람직하다. 또, 퓨즈나 면상 발열체로도 바람직하게 사용할 수 있다. 그 밖의 용도로서 특히 자동차용 부재로는 범퍼, 펜더, 도어 패널, 트렁크 리드, 프론트 패널, 리어 패널, 루프 패널, 보닛, 필터, 사이드 몰, 가니쉬, 휠 캡, 도어 핸들, 후드 벌지, 퓨얼 리드, 기어 또는 베어링 등의 슬라이딩 부재, 각종 스포일러 등의 자동차용 외장 부품도 도전성 및 내충격성이 중요하기 때문에, 본 조성물의 바람직한 용도로서 들 수 있다.

[0202] 또, 본 조성물의 바람직한 용도예로서, 자동차용 외장 부품 외에, 예를 들어, 전기·전자·OA 기기, 웨어러블 디바이스를 비롯한 도전성이 필요한 용도 부재, 시트, 필름 등도 들 수 있다. 예를 들어, 반도체에 사용되

는 IC 칩, IC 트레이나, 웨이퍼, 약액 세정 용기, 컴퓨터에 사용되는 하드 디스크의 내부 부품 등에도 예를 들어 먼지 등의 오염 혼입 방지 등의 목적으로 바람직하게 사용된다. 한편, 전자과 실드성의 부여에 도전성이 요구되는 용도, 예를 들어, 노트북 컴퓨터의 하우징, PDA 의 하우징, 파칭코 부품의 기판, 카메라 셔터, 의료용 전자 디바이스, 휴대 전화의 하우징 등에도 바람직하게 사용된다.

[0203] 실시예

[0204] 이하에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 「부」는 「질량부」를 나타낸다.

[0205] 예 1 ~ 7 및 예 12 ~ 16 은 실시예이고, 예 8 ~ 11 은 비교예이다.

[0206] (평가 방법)

[0207] <MFR>

[0208] 수지 조성물의 MFR 은, 멜트 인덱서 (다카라 서미스터사 제조) 를 사용하고, ASTM-D3159 에 준거하여 측정하였다. 구체적으로는, 예 1 ~ 6, 8 ~ 10 에 있어서는, 수지 조성물을 내경 9.5 mm 의 실린더에 충전하고, 297 °C 에서 5 분간 유지한 후, 그 온도에서 49 N 의 피스톤 하중 하에 내경 2.1 mm, 길이 8 mm 의 오리피스를 통해 압출하고, 압출 속도 (g/10 분) 를 MFR 로 하였다. 예 7, 11 에 있어서는, 측정 온도를 230 °C, 하중을 21.2 N 으로 변경한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 MFR 을 측정하였다. 각 예에서 사용한 불소 수지의 MFR 도 같은 방법으로 MFR 을 구하였다.

[0209] <평가용 성형체의 제작>

[0210] 테스터 산업사 제조 프레스 성형기를 사용하고, 예비 용융 시간 10 분, 프레스 시간 5 분, 프레스 압력 5 MPa, 성형 온도 300 °C 의 조건에서 프레스하고, 130 mm × 130 mm × 두께 0.23 mm, 및 130 mm × 130 mm × 두께 1 mm 의 평가용 성형체를 얻었다.

[0211] <인장 특성>

[0212] 두께 1 mm 의 평가용 성형체로부터 ASTM-D638 TypeV 에 규정되는 덤벨형 시험편을 잘라냈다. 이 시험편에 대해, TENSILON (에이·앤드·디사 제조, 형식 RTF-1350) 을 사용하고, ASTM-D638 에 준거하여, 로드 셀 정격 1 kN, 척간 거리 25.4 mm, 속도 50 mm/분의 조건으로, 인장 강도, 인장 신도를 측정하였다.

[0213] <체적 고유 저항>

[0214] 두께 1 mm 의 평가용 성형체로부터, 폭 5 cm, 길이 5 cm 의 시험편을 잘라냈다. 이 시험편에 대해, 저저항 물계 (미츠비시 케미칼 아날리테크사 제조 형식 MCP-T700) 를 사용하고, JIS K 7194 에 준거하여 체적 고유 저항을 구하였다.

[0215] <내절 횟수>

[0216] 두께 0.23 mm 의 평가용 성형체로부터, 길이 130 mm, 폭 13 mm 의 시험편을 잘라냈다. 이 시험편에 대해, MIT 절곡 시험 장치 (도요정기제작소사 제조) 를 사용하고, JIS P 8115 에 준거하여 내절 횟수 (시험편이 파단 될 때까지의 왕복 절곡 횟수) 를 구하였다.

[0217] (사용 재료)

[0218] 불소 수지 1 : ETFE, TFE 단위/에틸렌 단위/(퍼플루오로부틸)에틸렌 단위 = 54/46/1.4 (몰비) 의 코폴리머, 용점 260 °C, MFR 10 g/10 분.

[0219] 불소 수지 2 : 불소 수지 1 을 분쇄한 분체. 평균 입자경 30 μm.

[0220] 불소 수지 3 : ETFE, TFE 단위/에틸렌 단위/헥사플루오로프로필렌 단위/(퍼플루오로부틸)에틸렌 단위/무수 이타콘산 단위 = 47.5/43.4/8.3/0.6/0.3 (몰비) 의 코폴리머, 용점 180 °C, MFR 6 g/10 분.

[0221] 불소 수지 4 : 쿠레하사 제조 KF 폴리머 #850 (PVDF)

[0222] 불소 수지 5 : PFA, TFE 단위/퍼플루오로(프로필비닐에테르) 단위 = 98/2 (몰비) 의 코폴리머, 용점 305 °C, MFR 36 g/10 분.

[0223] 불소 수지 6 : 케마즈사 제조 Teflon FEP 9494J (FEP)

- [0224] CNS : 분기하고, 가교 결합하고, 서로 공통의 벽을 공유하는 복수의 카본 나노 튜브를 포함하는 카본 나노 구조체, Cabot 사 제조 「Athlos2000」.
- [0225] CNT : 카본 나노 튜브 (분기하지 않고, 가교 결합하지 않고, 서로 공통의 벽을 공유하고 있지 않다), 나노실사 제조 「NC7000」, 다층 카본 나노 튜브, 직경 : 9.5 nm, 에스펙트비 : 160.
- [0226] CB : 카본 블랙, 덴카사 제조 「덴카 블랙」, 아세틸렌 블랙, 평균 입자경 : 38 nm, 에스펙트비 : 1.0 ~ 1.7.
- [0227] xGnP : 뉴 메탈스 앤드 케미컬사 제조, 나노그래핀 xGnP M-25.
- [0228] (2 축 압출기)
- [0229] 2 축 압출기로서 완전 맞물림형 동일 방향 회전 2 축 압출기 (Technovel 사 제조, KZW15TW-45 MG-NH (-1100)) 를 준비하였다.
- [0230] 스크루의 전체 길이 L 과 스크루 직경 D 의 비 L/D : 45,
- [0231] 스크루 직경 : 15 mm,
- [0232] 배럴 블록의 수 : 6 개,
- [0233] 스트랜드 다이 헤드 : 테크노벨사 제조, STD321 (다이에 있어서의 토출구의 구경 : 4 mm, 토출구의 수 : 4 개).
- [0234] (예 1)
- [0235] 도 1 은, 예 1 에서 사용한 2 축 압출기를 나타내는 개략 구성도이다.
- [0236] 2 축 압출기 (10) 는, 2 개의 스크루 (도시 생략) 와 2 개의 스크루를 내장한 배럴 (12) 과, 배럴 (12) 에 형성된 원료 공급구 (16) 와, 배럴 (12) 의 하류단에 형성된 스트랜드 다이 헤드 (18) 를 구비한다.
- [0237] 배럴 (12) 은, 상류측으로부터 제 1 배럴 블록 (C1), 제 2 배럴 블록 (C2), 제 3 배럴 블록 (C3), 제 4 배럴 블록 (C4), 제 5 배럴 블록 (C5), 제 6 배럴 블록 (C6) 을 차례로 구비한다.
- [0238] 원료 공급구 (16) 는, 제 1 배럴 블록 (C1) 에 형성되어 있다.
- [0239] 2 축 압출기 (10) 는, 제 4 배럴 블록 (C4) 의 일부로부터 제 5 배럴 블록 (C5) 의 일부에 걸쳐 용융 존 (도시 생략) 을 갖는다. 용융 존 이외의 스크루 엘리먼트는, 모두 로터리 엘리먼트이다. 용융 존은, 2 개 이상의 니딩 디스크 엘리먼트로 구성된다. 니딩 디스크 엘리먼트의 개수는, 니딩 에어리어율이 표 1 에 나타내는 값이 되도록 설정하였다.
- [0240] 불소 수지 1 의 99 부 및 CNS 의 1 부를, 2 축 압출기 (10) 의 원료 공급구 (16) 로부터 투입하고, 2 축 압출기 (10) 내에서 용융 혼련하였다. 각 배럴 블록 C1 ~ C6 및 스트랜드 다이 헤드 (18) 의 설정 온도는, C1 = 285 °C, C2 = 285 °C, C3 = 285 °C, C4 = 285 °C, C5 = 285 °C, C6 = 285 °C, 스트랜드 다이 헤드 (18) = 290 °C 로 하였다. 스크루 회전수는 200 rpm 으로 하였다. 유효 전단 속도량을 표 1 에 나타낸다.
- [0241] 2 축 압출기 (10) 에 의해 용융 혼련된 혼련물을 스트랜드 다이 헤드 (18) 로부터 압출하여 스트랜드로 하였다. 스트랜드를 수조에서 20 ± 3 °C 로 수랭한 후, 펠리타이저에 의해 절단하여, 수지 조성물의 펠릿을 얻었다.
- [0242] 얻어진 펠릿에 대해, 상기 서술한 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0243] (예 2 ~ 6, 8 ~ 10)
- [0244] 2 축 압출기 (10) 의 원료 공급구 (16) 로부터 투입하는 재료 및 그들의 배합비, 니딩 에어리어율, 그리고 유효 전단 속도량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여 수지 조성물의 펠릿을 얻고, 상기 서술한 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0245] 또한, 예 5 는 예 4 에서 얻어진 펠릿을 사용하여 2 차 혼련한 예이고, 예 6 은 예 4 에서 얻어진 펠릿만을 사용하여 2 차 혼련한 예이다.
- [0246] (예 7)
- [0247] 표 1 에 나타내는 재료를, 도요정기사 제조 라보 플라스틱밀로 용융 혼련하였다. 배합비는 표 1 과 같고, 전체량을 30 g, 라보 플라스틱밀에 일괄 투입하고, 스크루 회전수 50 rpm, 온도 240 °C 의 조건하에서 10 분간 용융 혼련하여, 혼련물인 수지 조성물을 얻었다.

[0248] 얻어진 수지 조성물에 대해, 인장 특성, 체적 고유 저항값을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0249] (예 11)

[0250] 용융 혼련하는 재료를 표 1에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 예 7과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해, MFR, 체적 고유 저항값, 내절 횡수를 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0251] (예 12 ~ 예 16)

[0252] 용융 혼련하는 재료를 표 2에 나타내는 바와 같이 하고, 혼련 온도를 표 2에 나타내는 온도로 한 것 이외에는, 예 7과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 수지 조성물에 대해 체적 고유 저항값을 평가하였다. 또한 체적 고유 저항값의 측정에 사용한 평가용 성형체의 프레스 온도는 표 2에 나타내는 온도이다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

	예1	예2	예3	예4	예5	예6	예7	예8	예9	예10	예11
블소 수지 1	99		99.5	99	50			85		99	
블소 수지 2		99							85		
블소 수지 3							99				99
예 4의 수지 조성물					50	100					
GNS	1	1	0.5	1			1				
GNT										1	
CB								15	15		
xGnP								15	15		1
니딩 에어리어율	0.26	0.26	0.16	0.16	0.16	0.16	-	0.26	0.26	0.16	-
유효 전단 속도량	19	19	12	12	12	12	-	19	19	12	-
MFR (g/10min)	2.2	2.3	5.7	3.4	7.2	5.2	-	1.3	1.4	2.5	-
인장 강도 (MPa)	49	51	47	46	49	47	44	35	33	-	41
인장 신도 (%)	358	358	387	367	378	359	393	327	313	-	441
체적 고유 저항 (Ω·cm)	4.8×10 ⁰	2.7×10 ¹	3.7×10 ⁴	8.5×10 ⁴	8.8×10 ⁵	8.8×10 ⁰	5.4×10 ⁻¹	8.7×10 ⁰	3.3×10 ¹	1.0×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁵
내절 횡수 (1time)	12725	13348	14121	-	14865	6211	-	5581	5307	6821	-
평가											

[0253]

표 2

		예12	예13	예14	예15	예16
재료 (부)	불소 수지 4	99			99	
	불소 수지 5		99			99
	불소 수지 6			99		
	CNS	1	1	1	1	0.1
용융 온도 (°C)		240	340	340	340	340
프레스 온도 (°C)		240	340	340	340	340
체적 고유 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		8.2×10^0	1.0×10^1	1.5×10^1	7.8×10^0	5.2×10^4

[0254]

[0255] 예 1 ~ 7 의 수지 조성물은, CNS 의 함유량이 1 질량% 이하로 적으면서, 도전성이 우수하였다. 또, 유연성 (내절 횟수), 인장 특성 (인장 강도, 인장 신도) 도 우수하였다.

[0256] 불소 수지의 종류를 변경한 예 12 ~ 16 의 수지 조성물도, CNS 의 함유량이 1 질량% 이하로 적으면서, 도전성이 우수하였다.

[0257] 한편, CNS 를 포함하지 않고, CB 를 15 질량% 포함하는 예 8 ~ 9 의 수지 조성물은, 유연성, 인장 특성이 열등하였다.

[0258] CNS 를 포함하지 않고, CNT 또는 xGnP 를 1 질량% 포함하는 예 10 ~ 11 의 수지 조성물은, 도전성이 열등하였다.

[0259] 또한, 2021년 05월 25일에 출원된 일본 특허출원 2021-087368호의 명세서, 특허 청구의 범위, 요약서 및 도면의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.

부호의 설명

[0260]

- 10 : 2 축 압출기
- 12 : 배럴
- 16 : 원료 공급구
- 18 : 스트랜드 다이 헤드
- C1 : 제 1 배럴 블록
- C2 : 제 2 배럴 블록
- C3 : 제 3 배럴 블록
- C4 : 제 4 배럴 블록
- C5 : 제 5 배럴 블록
- C6 : 제 6 배럴 블록.

도면

도면1

