



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0059916
(43) 공개일자 2016년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 73/00 (2006.01) A47L 9/00 (2006.01)
B29D 15/00 (2006.01) C08G 67/02 (2006.01)
F16H 1/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0162022
(22) 출원일자 2014년11월19일
심사청구일자 2014년11월19일

(71) 출원인
주식회사 효성
서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
(72) 발명자
이종
서울특별시 강서구 양천로75길 19 강변힐스테이트
아파트 101동 703호
(74) 대리인
김홍균

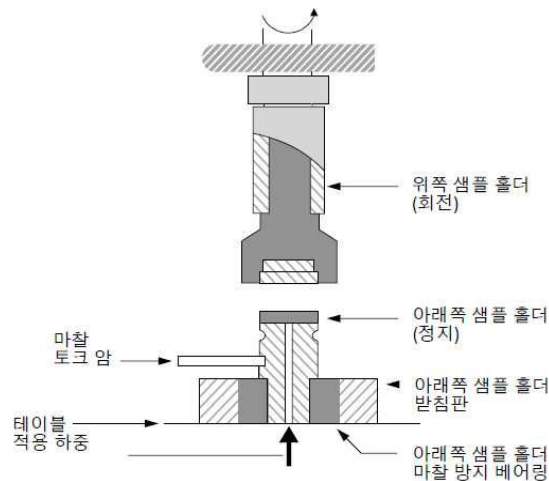
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 폴리케톤 수지를 포함하는 로봇청소기 기어

(57) 요약

본 발명은 [일반식 1] $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ 및 [일반식 2] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ 의 반복단위로 구성되는 폴리케톤 공중합체 및 이를 이용한 로봇청소기의 부품인 기어에 관한 것으로 치수안정성, 인장강도, 내마모성이 우수하고 발생되는 소음이 적은 장점이 있다.

대표도 - 도1



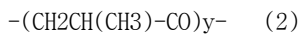
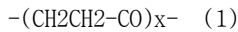
명세서

청구범위

청구항 1

로봇청소기용 기어에 있어서,

상기 기어는 하기의 일반식(1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체를 재질로 한 것을 특징으로 한 로봇청소기용 기어.



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

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 기어는 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70~80bar의 압력, 230~260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형된 것을 특징으로 한 로봇청소기용 기어.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기어는 KS C IEC 60704-2-1의 기준에 의거 반무향실 측정법을 통해 30초간 소음을 측정하였을 때 90dB 이하 인 것을 특징으로 한 로봇청소기용 기어.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 폴리케톤 공중합체는 고유점도가 1.0~2.0 dl/g이고, 분자량 분포가 1.5~2.5인 것을 특징으로 한 로봇청소기용 기어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 로봇청소기 기어로 사용가능한 폴리케톤 수지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리케톤 공중합체로 제조되어 치수 안정성, 기계적 특성, 내마모성이 우수한 효과가 있는 로봇청소기 기어용 폴리케톤 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 로봇청소기는 사용자가 조작하지 않아도 청소하고자 하는 구역을 스스로 주행하면서 바닥면으로부터 먼지 등의 이물질을 흡입함으로써, 청소하고자 하는 구역을 자동으로 주행하면서 청소하는 기기이다. 이러한 로봇청소기는 각종 센서 등을 통해 청소 영역 내에 설치된 가구, 사무용품, 벽과 같은 장애물까지의 거리를 검출하고, 검출된

정보를 이용하여 장애물과 충돌이 발생되지 않도록 주행하면서 청소 영역을 청소하게 된다.

- [0003] 상기한 로봇청소기의 구동은 구동모터가 회전하면서 회전축을 통해 결합된 기어가 회전함에 따라 구동바퀴를 회전시키는 방식으로 작동된다. 이 때, 상기 기어의 재질이 적절치 않거나, 기어들의 회전이 원활하지 못하면 소음이 발생되고 쉽게 마모되어 청소기의 내구성에 문제가 발생된다.
- [0004] 일반적으로 자동차 및 전자제품의 기어의 재질로는 금속이나 플라스틱이 주로 사용된다. 금속 기어에 비해 플라스틱 기어는 무게가 가볍고, 관성 모멘트가 낮으며, 금속 기어보다 작동 시 소음이 적다. 또한 플라스틱 기어는 대개 윤활제를 사용할 필요가 없고, 금속 기어보다 단가가 낮으며 조립 시 필요한 여러 기능을 포함하도록 설계할 수 있으며 부식에 매우 강한 장점이 있다.
- [0005] 상기한 플라스틱 기어는 청소기 등과 같은 대체로 저속 회전으로 인한 저출력의 가전 제품에 많이 사용되고 있으며 특히 폴리아세탈이나 폴리아미드가 대체를 이루고 있다. 상기한 폴리아미드 수지는 강성, 인성, 내약품성 등은 우수하나, 수분 흡수에 따른 치수 불안정성, 내마모성에 문제가 있다. 그럼에도 불구하고, 상기 폴리아세탈이나 폴리아미드 수지의 단점을 개량하여 청소기용 기어로 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 청소기의 기어로 사용하기 위하여 폴리아미드의 강도, 내마모성 및 치수 안정성을 향상을 목적으로 여러 기술들이 개발되고 있는데 그 내용을 살펴보면 주로 표면에 내구성이 강한 필름을 증착하는 방법, 계면 윤활제를 사용하여 내구성을 향상시키는 방법 등이 주류를 이루고 있다. 그러나 이러한 기술들은 원재료인 고분자 자체의 개선이 아니기 때문에 근본적인 해결이라 볼 수 없다.
- [0007] 상기한 문제를 해결하기 위하여 강구된 기술로는 대한민국 공개특허공보 10-2012-4863을 들 수 있다. 상기 문헌은 폴리아미드 수지와 상기 폴리아미드 수지의 총부피를 기준으로 10~45%의 유리섬유를 포함하는 웹기어에 관한 것으로 유리섬유를 첨가하여 인장강도를 높이고 마찰계수와 마모량을 낮춘 것을 특징으로 한다.
- [0008] 그러나 상기 문헌은 폴리아미드 수지에 유리섬유를 포함시켜 물성을 향상시킨 것으로 고분자 수지 자체의 치수 안정성, 기계적 특성, 내마모성 등을 향상시키고자 하는 본 발명의 의도와는 일치하지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 1004453540000호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제 1008108650000호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 상기한 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 치수안정성, 기계적 특성, 내마모성을 향상시키고 소음발생을 줄일 수 있는 로봇청소기용 기어를 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 발명에서 제공하고자 하는 기어는 후술하는 폴리케톤 수지를 재질로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 로봇청소기용 기어에 있어서,
- [0013] 상기 기어는 하기의 일반식(1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체를 재질로 한 것을 특징으로 한 로봇청소기용 기어를 과제 해결을 위한 수단으로 제공한다.
- [0014] $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)
- [0015] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

- [0016] (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x가 0.03 내지 0.3)
- [0017] 본 발명의 기어는 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70~80bar의 압력, 230~260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형되며, JIS C 2318에 기초하여 측정된 인장 강도가 78~85MPa 인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한 본 발명의 상기 폴리케톤 공중합체는 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물과 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 유기금속 착체를 촉매로 하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 제 15족의 원소를 가지는 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 1,3-비스[다이페닐포스피노]프로판, 1,3-비스[다이(2-메톡시페닐포스피노)]프로판 및 1,3-비스[비스[아니실]포스피노메틸]-1,5-디옥사스피로[5,5]운데칸으로부터 선택되는 것을 특징으로 하고,
- [0020] 상기 폴리케톤 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(chromatography)에 의하여 측정된 수평균 분자량이 100~200,000인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 폴리케톤 수치 조성물은 치수안정성, 기계적 특성, 내마모성이 우수할 뿐만 아니라 로봇청소기용 기어의 재질로 사용한다면 기어의 회전에 따른 소음발생을 줄일 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 내마모성 평가를 위한 스러스트 워셔 테스트 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 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 발명의 자세히 설명한다.

- [0024] 1. 폴리케톤 공중합체

- [0025] 본 발명의 로봇청소기용 기어는 하기의 일반식(1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 폴리케톤 공중합체를 소재로 하여 제조된 것을 특징으로 한다.

- [0026] $-(CH_2CH_2-CO)_x-$ (1)

- [0027] $-(CH_2CH(CH_3)-CO)_y-$ (2)

- [0028] (x, y는, 폴리머 중의 일반식(1) 및 (2) 각각의 몰%이고 y/x가 0.1 내지 0.3)

- [0029] 본 발명의 폴리케톤 공중합체는 선상 교대 구조체이고, 또 불포화 탄화 수소 1분자 마다 실질적으로 일산화탄소를 포함하고 있다. 폴리케톤 폴리머의 전구체로서 사용하는데 적당한 에틸렌계 불포화 탄화수소는 20개까지, 바람직한 것은 10개까지의 탄소 원자를 가진다. 또한 에틸렌계 불포화 탄화수소는 에텐 및 α-올레핀, 예를 들면 프로펜(propene), 1-부텐(butene), 아이소부텐(iso-butene), 1-헥센(hexene), 1-옥텐(octene)과 같은 지방족이거나 또는 다른 지방족 분자상에 아릴(aryl) 치환기를 포함하고, 특히 에틸렌계 불포화 탄화 수소 원자상에 아릴 치환기를 포함하고 있는 아릴 지방족이다. 에틸렌계 불포화 탄화 수소 중 아릴 지방족 탄화 수소의 예로서는 스티렌(styrene), p-메틸스티렌(methyl styrene), p-에틸스티렌(ethyl styrene) 및 m-이소프로필 스티렌(isopropyl styrene)을 들 수 있다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 폴리케톤 폴리머는 일산화탄소와 에텐(ethene)과의 코폴리머 또는 일산화탄소와 에텐과 적어도 3개의 탄소원자를 가지는 제2의 에틸렌계 불포화 탄화수소, 특히 프로펜(propene) 같은 α-올레핀과의 터폴리머(terpolymer)이다.

- [0030] 본 발명에서 바람직한 폴리케톤 폴리머의 폴리머 고리는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

- [0031] [화학식 1]
- [0032] $-\text{[CO-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-)]}_x\text{-[CO-(G)]}_y\text{-}$
- [0033] 상기 화학식 1 중, G는 에틸렌계 불포화 탄화수소로서, 특히 적어도 3개의 탄소 원자를 가지는 에틸렌계 불포화 탄화수소로부터 얻어지는 부분이고, x:y는 적어도 1:0.01인 것이 바람직하다.
- [0034] 다른 구체예로, 상기 폴리케톤 폴리머는 일반식 (1)과 (2)로 표시되는 반복 단위로 이루어진 공중합체로서, y/x가 0.03~0.3 인 것이 바람직하다. 상기 y/x값의 수치가 0.03 미만인 경우, 용융성 및 가공성이 떨어지는 한계가 있고, 0.3을 초과하는 경우는 기계적 물성이 떨어진다. 또한 y/x는 더욱 바람직하게 0.03 내지 0.1이다.
- [0035] $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{-CO]}_x\text{-}$ (1)
- [0036] $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO]}_y\text{-}$ (2)
- [0037] 또한, 폴리케톤 폴리머의 에틸렌과 프로필렌의 비를 조절하여 폴리머의 용점을 조절할 수 있다. 일례로, 에틸렌 : 프로필렌 : 일산화탄소의 몰비를 46 : 4 : 50으로 조절하는 경우 용점은 약 220℃이나, 몰비를 47.3 : 2.7 : 50으로 조절하는 경우의 용점은 235℃로 조절된다.
- [0038] 겔 투과 크로마토그래피(chromatography)에 의하여 측정된 수평균 분자량이 100~200,000 특별히 20,000~90,000의 폴리케톤 폴리머가 특히 바람직하다. 폴리머의 물리적 특성은 분자량에 따라서, 폴리머가 코폴리머인, 또는 터폴리머인 것에 따라서, 또 터폴리머의 경우에는 존재하는 제2의 탄화 수소부분의 성질에 따라서 정해진다. 본 발명에서 사용하는 폴리머의 통산의 용점은 175℃~300℃이고, 또한 일반적으로는 210℃~270℃이다. 표준 세관 점도 측정장치를 사용하고 HFIP(Hexafluoroisopropylalcohol)로 60℃에 측정된 폴리머의 극한 점도 수(LVN)는 0.5dl/g~10dl/g, 또한 바람직하게는 0.8dl/g~4dl/g이며, 더욱 바람직하게는, 1.0dl/g~2.0dl/g이다. 이 때 극한 점도 수가 0.5dl/g 미만이면 기계적 물성이 떨어지고, 10dl/g을 초과하면 가공성이 떨어지는 문제점이 발생한다.
- [0039] 한편, 폴리케톤의 분자량 분포는 1.5 내지 2.5인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 1.8~2.2이 좋다. 1.5 미만은 중합수율이 떨어지며, 2.5 이상은 성형성이 떨어지는 문제점이 있었다. 상기 분자량 분포를 조절하기 위해서는 팔라듐 촉매의 양과 중합온도에 따라 비례하여 조절이 가능하다. 즉, 팔라듐 촉매의 양이 많아지거나, 중합온도가 100℃이상이면 분자량 분포가 커지는 양상을 보인다.
- [0040] 본 발명의 폴리케톤 공중합체는 일산화탄소와 올레핀을 팔라듐 화합물, PKa가 6 이하인 산, 인의 이배위자 화합물로 이루어진 촉매 조성물을 통해 메탄올-물의 혼합용매하에 실시되는 액상 중합을 통해 중합된다. 중합 반응온도는 50~100℃가 바람직하며 반응 압력은 40~60bar이다. 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며 남은 촉매 조성물은 알코올이나 아세톤 등의 용매로 제거한다.
- [0041] 여기에서 팔라듐 화합물로서는 초산 팔라듐이 바람직하며 사용량은 10^{-3} ~ 10^{-1} mole이 바람직하다. pKa값이 6 이하인 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.
- [0042] 이하, 상기 폴리케톤 공중합체의 중합 공정을 상세히 설명한다.
- [0043] 본 발명의 폴리케톤 공중합체의 중합은 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물, (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 유기금속 착체 촉매의 존재 하에, 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌성 및 프로필렌성 불포화 화합물을 삼원 공중합시켜 제조된다.
- [0044] 상기 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물은 코발트 또는 루테튬의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는 초산 코발트, 코발트 아세틸아세테이트, 초산 루테튬, 트리플루오로 초산 루테튬, 루테튬 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산루테튬, 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, 구리 또는 은의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염, 술폰산염 등

을 들 수 있고, 그 구체예로서는 초산 구리, 트리플루오로 초산 구리, 구리 아세틸아세테이트, 초산 은, 트리플루오로초산 은, 은 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 은 등을 들 수 있다.

[0045] 이들 중에서 폴리케톤의 수득량 및 분자량의 면에서 팔라듐 화합물 특히 초산 팔라듐이 바람직하다.

[0046] 상기 (b) 제 15족의 원자를 가지는 리간드의 예로서는, ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 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.

[0047] 이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는, 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이고, 특히 폴리케톤의 수득량의 면에서 바람직한 인 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 폴리케톤의 분자량의 측면에서는 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판이고, 유기용제를 필요로 하지 않고 안전하다는 면에서는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 가장 바람직하게는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이다.

[0048] 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.

[0049] 본 발명의 폴리케톤을 중합할 때 필요에 따라 벤조페논을 첨가할 수도 있다. 벤조페논을 첨가함으로써 폴리케톤의 고유점도가 향상되는 효과를 달성할 수 있는데, 첨가되는 벤조페논의 양은 상기 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물과 벤조페논의 몰비는 1 : 5~100, 바람직하게는 1 : 40~60으로 유지하는 것이 좋다. 전이금속과 벤조페논의 몰비가 1 : 5 미만이면 제조되는 폴리케톤의 고유점도 향상의 효과가 만족스럽지 못하고, 전이금속과 벤조페논의 몰비가 1 : 100을 초과하면 제조되는 폴리케톤 촉매활성이 오히려 감소하게 된다.

[0050] (a)제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물의 사용량은, 선택되는 에틸렌성 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.

[0051] 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 할로겐화 비닐; 에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 에틸렌성 불포화 화합물은 α -올레핀이고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2~4인 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0052] 일산화탄소와 상기 에틸렌성 불포화 화합물 및 프로펜의 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 방법으로는 임의의 방법을 채용할 수 있다. 즉, 적당한 용매 중에서 2성분을 미리 혼합한 용액으로 만들어 사용해도 좋고, 중합계에 2성분을 각각 따

로따로 공급하여 중합계 내에서 접촉시켜도 좋다.

- [0053] 중합법으로서는 액상 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법, 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용된다. 중합은 배치식 또는 연속식 중 어느 것이어도 좋다. 중합에 사용하는 반응기는, 공지의 것을 그대로, 또는 가공하여 사용할 수 있다. 중합온도에 대해서는 특별히 제한은 없고, 일반적으로 40~180℃, 바람직하게는 50~120℃가 채용된다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압~20MPa, 바람직하게는 4~15MPa이다.
- [0054] 본 발명의 폴리케톤 공중합체의 제조방법은 팔라듐 화합물, pKa값이 6 이하인 산, 및 인의 2배위자 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 준비하는 단계; 메탄올과 물을 포함하는 혼합용매(중합용매)를 준비하는 단계; 상기 촉매 조성물 및 혼합용매의 존재 하에서 중합을 진행하여 일산화탄소, 에틸렌 및 프로펜의 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 압출하는 단계;로 구성된다.
- [0055] 촉매 조성물을 구성하는 상기 팔라듐 화합물로는 초산 팔라듐을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 10^{-3} ~ 10^{-1} 몰이 적절하다.
- [0056] 촉매 조성물을 구성하는 상기 pKa값이 6 이하인 산으로는 트리플루오르 초산, p-톨루엔술폰산, 황산 및 술폰산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 바람직하게는 트리플루오르 초산을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 팔라듐 화합물 대비 6~20 (몰)당량이 적절하다.
- [0057] 촉매 조성물을 구성하는 상기 인의 2배위자 화합물로는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 1,3-비스[다이페닐포스피노]프로판(예컨대, 1,3-비스[다이(2-메톡시페닐포스피노)]프로판 및 1,3-비스[비스[아니실]포스피노메틸]-1,5-디옥사스피로[5,5]운데칸으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 그 사용량은 팔라듐 화합물 대비 1~1.2 (몰)당량이 적절하다.
- [0058] 상기 일산화탄소, 에틸렌 및 프로펜은 메탄올과 물의 혼합용매에서 액상 중합되어 선상 터폴리머를 생성한다.
- [0059] 또한, 상기 중합 시 반응온도는 50~100℃, 반응압력은 40~60bar의 범위가 적절하다. 생성된 폴리머는 중합 후 여과, 정제 공정을 통해 회수하며, 남은 촉매 조성물은 알코올 또는 아세톤 등의 용매로 제거한다.
- [0060] 2. 기어의 제조
- [0061] 상기 얻어진 폴리케톤 폴리머를 치(齒)형태의 금형을 통해 사출성형한다. 상기 사출성형의 조건은 70~80bar의 압력, 230~260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 수행되는 것이 바람직하다. 사출온도가 230℃ 미만이면 혼련이 적절히 일어나지 않을 수 있으며, 260℃를 초과하면 수지의 내열성 관련 문제가 발생할 수 있다.
- [0062] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명한다.
- [0063] 실시예 1
- [0064] 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℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.2dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.
- [0065] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70 ~ 80bar의 압력, 230 ~ 260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형함으로써 기어를 제조하였다.
- [0066]
- [0067] 실시예 2
- [0068] 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℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[0069] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70 ~ 80bar의 압력, 230 ~ 260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형함으로써 기어를 제조하였다.

[0070] 실시예 3

[0071] 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℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.6dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.0 이었다.

[0072] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70~80bar의 압력, 230~ 260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형함으로써 기어를 제조하였다.

[0073] 실시예 4

[0074] 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℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 1.8이었다.

[0075] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70~80bar의 압력, 230~260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형함으로써 기어를 제조하였다.

[0076] 실시예 5

[0077] 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℃의 1단계와 84℃의 2단계를 거친다. 상기에서 제조된 폴리케톤 터폴리머에서 에틸렌과 프로펜의 몰비는 46 대 4였다. 또한 상기 폴리케톤 터폴리머의 용점은 220℃이고, HFIP(hexa-fluoroisopropano)로 25℃에 측정된 LVN이 1.4dl/g이며, MI(Melt index)가 60g/10min이며, MWD가 2.2이었다.

[0078] 상기 제조된 폴리케톤 터폴리머를 치(齒)형태의 금형을 이용하여 70~80bar의 압력, 230~260℃의 온도, 및 150℃의 금형온도 조건하에서 사출성형함으로써 기어를 제조하였다.

[0079] 비교예

[0080] 폴리케톤 공중합체를 대신하여 폴리옥시메틸렌 수지를 사용하여 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0081] 물성평가

[0082] 1. 치수안정성, 인장강도, 내마모성 평가: 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리케톤 공중합체를 사출성형하지 않고 L/D32, D 40인 2축 압출기에 투입하여 온도 240℃에서 250rpm 스크류 회전속도로 용융혼련을 통해 압출

하여 시편을 제조하였다. 상기 제조된 시편을 사용하여 하기의 방법을 통해 치수안정성, 인장강도, 내마모성 평가하였다.

- [0083] 1) 치수안정성 평가: 온도 50℃, 상대습도 90%의 조건에서 수직 및 수평방향에 대해 MS211-47에 따라 제품의 변형율을 평가하였다.
- [0084] 2) 인장강도 평가: 길이 200 mm 나 폭 15 mm의 평가용 샘플을 사용하여 JIS C 2318에 기초하여 인장 강도를 측정하였다. 파단시의 강도와 신장을 측정하여 n = 5 에서의 평균값을 구하였다.
- [0085] 3) 내마모성 평가: 상기 실시예 및 비교예의 사출성형법에 의하여 제조된 치(齒)형상의 기어에 대하여 도 1에 도시된 스러스트 워셔 테스트 장치를 사용하여 25℃에서 중량 손실을 계산한 다음 하기의 식에 의하여 마모 계수(K_{LNP})를 계산하였다.

$$\frac{W}{PVT}$$

[0086] K_{LNP}=

[0087] (이 때 V =속도 (ft./min.), P = 압력 (lbs./in²), T = 경과 시간 (hrs)이며 W는 중량손실을 밀도로 나눈 값으로 단위 부피당 마모량을 의미한다.)

[0088] 2. 소음 평가: 상기 실시예 및 비교예의 사출성형법에 의하여 제조된 치(齒)형상의 기어를 로봇청소기에 부착하여 바닥에 카펫을 깔고 (KS C IEC 60704-2-1)의 기준에 의거 반무향실 측정법을 통해 30초간 소음을 측정하여 평균 음향파위레벨을 표시하였다.

표 1

항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예
제품 변형율-수직 (50℃, RH 90%)	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.15
제품 변형율-수평 (50℃, RH 90%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.08
인장강도 (MPa)	85	82	80	78	82	44
마모계수 K _{LNP}	136	140	133	141	148	280
소음 (음향파위레벨 dBA)	82.1	83.1	80.4	83.1	85.5	110.4

[0090] 상기 표를 통해 본 발명의 폴리케톤 공중합체는 수분흡수에 따른 제품의 변형이 적어 내습성이 우수하고, 인장강도 등과 같은 기계적 물성 및 내마모성이 뛰어난 뿐만 아니라 소음발생이 적어 로봇청소기의 기어로 사용되기에 매우 적합함을 알 수 있다.

[0091] 본 발명의 기어는 KS C IEC 60704-2-1의 기준에 의거 반무향실 측정법을 통해 30초간 소음을 측정하였을 때 90dB 이하로 우수하다.

도면

도면1

