



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월21일

(11) 등록번호 10-2267585

(24) 등록일자 2021년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/34 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7015987

(22) 출원일자(국제) 2013년12월18일

심사청구일자 2018년12월17일

(85) 번역문제출일자 2015년06월16일

(65) 공개번호 10-2015-0098626

(43) 공개일자 2015년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/077066

(87) 국제공개번호 WO 2014/095984

국제공개일자 2014년06월26일

(30) 우선권주장

12197839.9 2012년12월18일

유럽특허청(EPO)(EP)

13182652.1 2013년09월02일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008505223 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

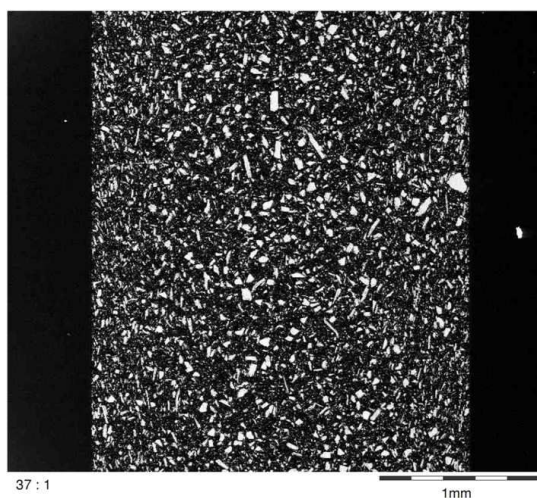
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 열전도성 플라스틱

(57) 요약

플라스틱, 및 오르토실리케이트(orthosilicate), 금속 실리콘, 및 이들의 혼합물로부터 선택된, 20 내지 80 중량 %의 첨가제를 포함한 조성물이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 101/00 (2013.01)

(72) 발명자

힐거스 토르스텐

독일 50169 케르펜 임 아벤트부쉬 26

스펠루바이트 로베르트

독일 50226 프레헨 슈타인쾨이그쉬트라쎄 46

(56) 선행기술조사문헌

JP2007311628 A*

KR1020070046797 A*

JP11293094 A

JP2000063670 A

JP2012153774 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

조성물로서, 상기 조성물이,
플라스틱 재료; 및
상기 조성물의 65 내지 80 중량%의 첨가제를 포함하며,
상기 첨가제가 납정석(disthene)이며,
상기 첨가제의 입자 크기(d50)가 1 내지 50 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플라스틱 재료는 엘라스토머, 열가소성 폴리머 또는 열경화성 폴리머인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 플라스틱 재료는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물, 및 이들의 코폴리머로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 상기 첨가제가 조합(combination)되어 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 첨가제는 실란화(silanized)된 것인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 조성물의 제조 방법으로서,
상기 제조 방법이 플라스틱 재료를 상기 조성물의 65 내지 80 중량%의 하나 이상의 첨가제와 혼합하는 단계를 포함하며,
상기 첨가제가 납정석(disthene)이며,
상기 첨가제의 입자 크기(d50)가 1 내지 50 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 첨가제가 납정석(disthene)이며 상기 플라스틱 재료의 열전도율을 향상시키기 위하여 사용되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전도성 플라스틱 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플라스틱 재료는 다양한 응용으로 널리 알려진 재료이다. 플라스틱 재료는 우수한 성형성, 우수한 단열(또는 절연) 성능(insulation performance), 및 수용가능한 강도를 특징으로 한다.

[0003] 플라스틱 재료는 전형적으로 낮은 열전도율(thermal conductivity)을 나타낸다. 플라스틱 재료의 전형적인 열전도율은 약 0.2 내지 0.3 W/mk의 범위이다.

[0004] 원칙적으로, 플라스틱 재료를 다른 재료들로 충전(fill)하여 그들의 특성을 변경하는 것이 알려져 있다. 다수의 재료들은 이러한 목적에 적합하다. 예를 들어, 질화붕소(boron nitride)는 열전도율에 영향을 미치도록 사용되며, 상기 질화붕소가 플라스틱 재료를 충전하기 위해 사용되는 경우 열전도율을 2배 이상 증가시킬 수 있다. 전도율을 향상시키기 위해 사용되는 충전제(filler)들은 상대적으로 다량 첨가되며, 이에 따라 기계적 특성, 색상, 밀도 등 외에 가격이 중요한 역할을 하게된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 플라스틱 조성물에 바람직한 특성을 달성하기 위하여 충전제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적은 플라스틱 재료, 및 네소실리케이트(nesosilicate), 금속 실리콘(metallic silicon), 및 이들의 혼합물로부터 선택된 20 내지 80 중량%의 첨가제를 포함한 열전도성 조성물에 의해 달성된다.

[0007] 따라서, 본 발명에 따르면, 플라스틱 재료는 네소실리케이트 또는 금속 실리콘 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 첨가제와 혼합되고, 상기 첨가제는 상기 조성물의 20 내지 80 중량%의 양으로 함유된다. 30 내지 80 중량%의 양이 바람직하다. 또한, 상기 조성물은 플라스틱 재료를 함유하며, 상기 플라스틱 재료는 남은 조성물의 주요 부분을 차지한다. 플라스틱 재료의 양은 바람직하게는 15 내지 70%의 범위이다. 상기 플라스틱 재료 외에도, 다른 보조제, 특히 착색제, 충격 개질제 등이 또한 존재할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1 내지 4는 PA6 및 남정석(disthene) 샘플 3(60 중량%)의 현미경 사진들을 상이한 배율로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 일 구현예에서, 네소실리케이트는 알루미노실리케이트(aluminosilicate)이고, 특히 알루모실리케이트(alumosilicate)이다. 하나의 특히 바람직한 네소실리케이트는 남정석(disthene)이다.

[0010] 용어 "네소실리케이트"는 실리케이트 음이온이 독립된 SiO_4 사면체로 이루어진 실리케이트를 지칭할 때 사용되며, 즉, 상기 SiO_4 사면체는 Si-O-Si 연결을 통해 서로 연결되지 않는다.

[0011] 이러한 실리케이트 부류(division)에는 주요 조암 광물 중 석류석(garnet) 및 감람석군(olivine group), 지르콘(zircon), 및 경제적으로 또는 암석학적으로 중요한 알루모실리케이트인 홍주석(andalusite), 규선석(sillimanite), 남정석 및 십자석(staurolite), 및 황옥(topaz)을 포함한다.

[0012] SiO_4 다원자 음이온의 간단한 구조는 네소실리케이트의 특징 중 뚜렷한 이방성의 부재를 낳는다. 이들은 보통 입방체(cubic), 정방정계(tetragonal), 삼방정계(trigonal), 육방정계(hexagonal) 또는 사방정계

(orthorhombic)이며, 주로 등축결정(isometric crystal)을 형성한다. 이러한 부류의 광물은 주로 경질(hard)이고, 높은 굴절률(refractive index) 및 상대적으로 높은 밀도를 갖는다.

[0013] 적합한 플라스틱 재료는 엘라스토머, 열가소성 또는 열경화성 폴리머를 포함하며, 특히 플라스틱 재료는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 및 이들의 혼합물 및 이들의 코폴리머로부터 선택된다.

[0014] 코폴리머는 상이한 기본 화학 구조를 갖는 프리폴리머(prepolymer)들 또는 모노머들을 함께 중합함으로써 형성된 변형물(variant)들을 포함한다. 이들은 터폴리머로도 또한 지칭되는, 2개의 물질(substance)을 초과하는 혼합물을 또한 포함한다.

[0015] 특히 바람직한 일 구현예에서, 첨가제의 조합(combination)(예를 들어, 상이한 네소실리케이트들, 또는 네소실리케이트 및 금속 실리콘의 혼합물)이 사용되며, 아니면, 예를 들어 2개 이상의 상이한 네소실리케이트가 혼합될 수 있거나, 또는 몇몇 네소실리케이트들이 금속 실리콘과 혼합될 수 있다. 상기 첨가제는 실란화(silanized)될 수 있다.

[0016] 상기 첨가제의 적합한 입자 크기는 약 1 내지 50 μm (d50)의 범위이다. "d50"은 50 중량%의 입자가 이러한 값보다 더 작은 입자 크기를 갖고, 50 중량%의 입자가 이러한 값보다 더 큰 입자 크기를 갖는다는 것을 의미한다. 이러한 입자 크기 특성은 레이저 회절(laser diffraction)에 의해 확증될 수 있다. 2 μm 이상 또는 5 μm 이상의 d50 입자 크기가 바람직하다. d50 입자 크기는 40 μm 미만 또는 30 μm 미만이 바람직하다. 일부 구현예들에서, 입자 크기는 2 내지 20 μm 이고, 다른게는 10 내지 30 μm , 또는 10 내지 50 μm 이다.

[0017] 바람직한 일 구현예에서, 입자들은 상대적으로 좁은 입자 크기 분포를 보이며, 따라서 $d_{90}/d_{50} \leq 3$ 또는 $d_{90}/d_{50} \leq 2$ 이다.

[0018] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 열전도성 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 플라스틱 재료, 및 20 내지 80 중량%(바람직하게는 30 내지 80 중량%)의, 네소실리케이트, 금속 실리콘, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 혼합하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 일부 구현예들에서, 본 발명에 따라 사용된 충전제의 비율은 40 중량% 이상, 50 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상이다.

[0020] 본 발명은 또한 플라스틱 재료의 열전도율을 향상시키기 위한 네소실리케이트, 금속 실리콘, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 첨가제의 용도에 관한 것이다.

[0021] 실시예

[0022] 1. 사용된 충전제들

표 1

[0023] 입도분석 데이터 [μm]	남정석 샘플 1	남정석 샘플 2	남정석 샘플 3	실리콘 (Si)	질화붕소 (BN)
d10	0.8	1.5	3.5	0.9	0.7
d50	5	10	23	2.5	5
d90	16	20	50	8	12

[0024] TREFIL 283-400 AST (Quarzwerke): 규회석(wollastonite), 약 5 μm 의 d50

[0025] SILBOND 4000 AST (Quarzwerke): 크리스토팔라이트(cristobalite), 약 5 μm 의 d50

[0026] TREMICA 1155-010 AST (Quarzwerke): 백운모(muscovite), 약 5 μm 의 d50

[0027] 질화붕소, TREFIL, SILBOND 및 TREMICA를 비교 재료로서 사용하였다.

[0028] 2. 충전된 플라스틱 재료의 제조

[0029] 열가소성 재료의 경우에, 압출기(Leistritz, ZSE 27 MAXX)를 통해 충전제를 폴리카프로락탐(PA6)에 컴파운딩(compounded)하였다. 상기 배합물(compounds)로부터, 사출 성형(Demag, Ergotech 100/420-310)을 통해 성형

부품을 제조하였다:

[0030] 다목적 시험편(test specimens)(ISO 3167 type A)

[0031] 80 mm * 80 mm * 2 mm의 시트(sheet).

[0032] 상기 시트로부터 열전도율을 측정하기 위해 필요한 시험편을 기계가공(machined)하였다. 압출 방향에 대해 수직 방향(Z 방향)으로 측정하기 위해, 시트의 중심 위치로부터 회전하여 d = 12.7 mm을 갖는 디스크(disks)를 제조하였다. 사출 방향(X 방향)에서 열전도율을 결정하기 위해, 각각 12.7 mm의 길이 및 2 mm의 너비를 갖는 6개의 로드(rods)를 분쇄(milled out)하였고, 그후 측정을 위해 특별한 샘플 홀더에 함께 고정(clamped)하고 90° 회전하였다. 열경화성 폴리머에 대하여, 진공 혼합기 수단(PC-Laborsysteme, Labotop)을 이용하여 충전제들을 에폭시 수지(Huntsman, Araldite CY 184, Aradur HY 1235, accelerator DY 062)에 혼입하였다. 상기 성형 조성물을 250 mm X 250 mm X 250 mm 치수의 시트로 성형하고, 열경화하였다. 이러한 부품들로부터, 약 20 mm X 20 mm X 2 mm의 치수를 갖는 시험편을 절단(sawed out)하였다.

[0033] 3. 측정

[0034] 이렇게 제조된 시험편에 대하여, 기계적 특성들 및 열전도율을 측정하였다.

[0035] PA6에서 열전도율에 대한 하기 값을 얻었다(LFA 447 NanoFlash®, Netzsch).

표 2

충전제	충전제 함량		Z 방향	X 방향
		밀도	열전도율	열전도율
	[질량%]	[g/cm ³]	[W/m K]	[W/m K]
납정석 샘플 1	65	1.997	1.2	1.3
	70	2.092	0.9	1.6
	75	2.263	1.3	2.0
납정석 샘플 2	65	1.994	1.0	1.3
	70	2.086	1.1	1.5
	75	2.234	1.3	1.8
납정석 샘플 3	65	2.004	0.9	1.5
	70	2.139	1.3	1.8
	75	2.525	1.3	2.3
TREFIL 283-400 AST	65	1.837	0.6	1.0
SILBOND 4000 AST	65	1.676	1.1	1.1
TREMICA 1155-010 AST	65	1.800	0.4	1.2
PA6	0	1.140	0.3	0.3

[0037] 하기 혼합물에 대하여, 오직 개별 충전제 함량에 대해 열전도율을 측정하였다.

표 3

혼합물	충전제 함량	열전도율 Z 방향 [W/mK]
PA6 + 납정석 1; 37%/Si 9%/BN 1%	50	0.9
PA6 + Si	50	1.1
PA6 + BN	40	0.9

[0039] 상기 데이터는 높은 충전제 함량 및 굵은(coarse) 충전제(더 높은 d50 값)가 더 나은 열전도율을 낳는다는 것을 보여주며, 이는 비교 재료들의 전도율보다 훨씬 더 우수하다. 크리스토팔라이트와 비교할 때, 본 발명에 따른 네소실리케이트는 분명히 더욱 연질(soften)(더 낮은 모스 경도)이고, 이는 사용되는 장비(예를 들어, 컴파운더)에서 분명하게 감소된 마모(wear)를 초래한다.

[0040] 이하는 PA6에서 납정석 함유 샘플에 대한 기계적 데이터이다(universal tensile testing machine Zwick/Roell

Z 202; pendulum impact tester Zwick/Roell HIT 25P):

표 4

[0041]

생성물	충전제 함량 [%]	인장 특성		
		인장 강도 [MPa]	파단 연신율 [%]	탄성 계수 [MPa]
납정석 샘플 1	65	93.7	3.7	10,000
	70	94.2	3.3	11,300
	75	95.5	2.5	15,500
납정석 샘플 2	65	96.7	3.8	11,000
	70	95.8	3.2	12,700
	75	95.8	2.5	15,700
납정석 샘플 3	65	92.2	3.4	11,100
	70	93.7	3	13,500
	75	94.7	2.5	16,300
PA6	0	85	8.4	3,210

표 5

[0042]

생성물	충전제 함량 [%]	샤르피 충격 시험 (Charpy pendulum impact tests)	
		충격 강도 [kJ/m ²]	노치드 충격 강도 [kJ/m ²]
납정석 샘플 1	65	42.16	3.1
	70	37.04	2.76
	75	19.74	2.5
납정석 샘플 2	65	44.36	3.07
	70	34.16	2.82
	75	20.97	2.5
납정석 샘플 3	65	37.81	2.93
	70	30.69	3.18
	75	24.25	2.85
PA6	0	파단 없음	5.5

표 6

[0043]

생성물	충전제 함량 [%]	아이조드 충격 시험 (Izod pendulum impact tests)	
		충격 강도 [kJ/m ²]	노치드 충격 강도 [kJ/m ²]
납정석 샘플 1	65	34.52	3.25
	70	30.43	3.22
	75	20	3.24
납정석 샘플 2	65	34.35	3.34
	70	28.7	3.38
	75	19.18	3.26
납정석 샘플 3	65	30.62	3.45
	70	24.05	3.72
	75	20.09	3.7
PA6	0	107	2.5

[0044] 높은 충전제 함량에도 불구하고, 본 발명에 따른 재료들은 우수한 기계적 특성을 보여준다. 충전제가 더 미세 할수록(d50이 더 작을수록) 기계적 특성이 더 우수하다.

표 7

[0045]

생성물	충전제 함량 [%]	열변형 온도 (ISO 75 HDT/A (1.8 MPa) °C)
남정석 샘플 1	65	142.45
	70	143.73
	75	164.38
남정석 샘플 2	65	151.25
	70	157.25
	75	166.86
남정석 샘플 3	65	150.49
	70	165.0
	75	172.7
PA6	0	75

[0046] 본 발명에 따라 충전된 플라스틱 재료는 뛰어난 열변형 온도를 보여준다.

[0047] 63 중량%의 남정석 및 37 중량%의 에폭시 수지를 포함한 열경화성 혼합물은 하기의 특성들을 가졌다:

표 8

[0048]

기계적 특성		
탄성 계수 [MPa]	ISO 178	11,500
과단시 인장 응력 [MPa]	ISO 178	108
판단 연실율 [%]	ISO 178	1.06
충격 강도 [kJ/m^2] (샤르피)	ISO 179/1 eU	7.10
전기적 특성		
시트 저항 [1 평방 당 Ω]	DIN IEC 167	$> 10^{13}$
열적 특성		
열전도율 [W/mK])*	1.35

[0049])* 나노플래시(nanoflash)로 측정함

[0050] 이에 비해, 미충전된 열경화성 재료(100% 에폭시 수지)는 단지 0.2 W/mk의 열전도율을 갖는다.

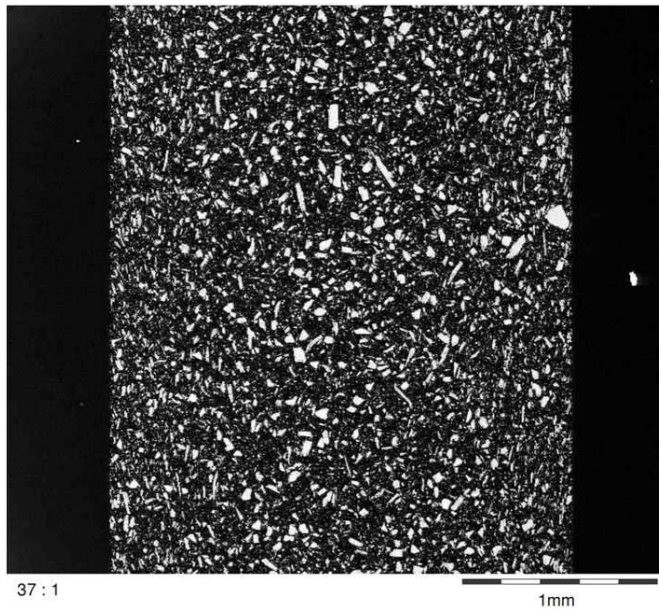
[0051] SEM 분석

[0052] 상기 재료들을 주사 전자 현미경(Joel JSM 7600F)으로 시험하였다. 도 1 내지 4는 PA6 및 남정석 샘플 3(60 중량%)의 현미경 사진들을 상이한 배율로 도시한다.

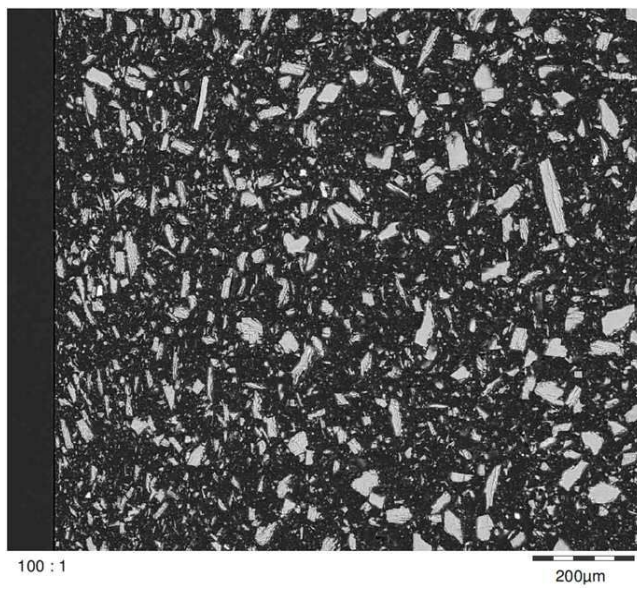
[0053] 상기 재료들은, 상기 재료들 사이에 어떠한 결합(bonding)을 달성하지는 않지만, 그럼에도 불구하고 우수한 열전도율을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

도면

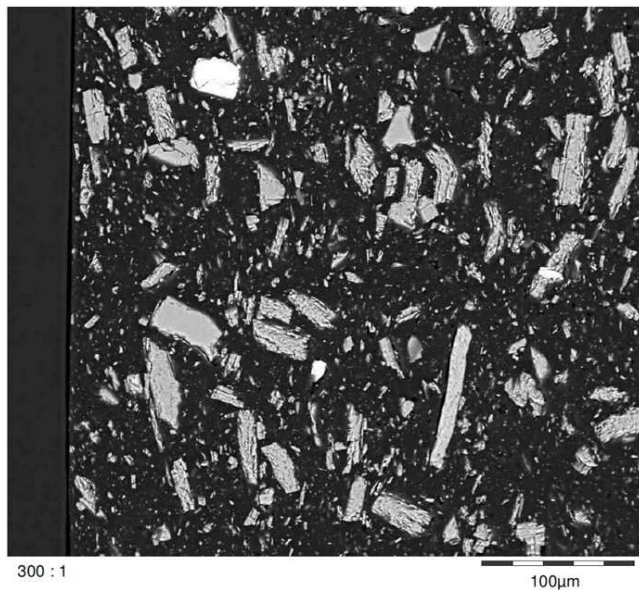
도면1



도면2



도면3



도면4

