



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월12일

(11) 등록번호 10-1519766

(24) 등록일자 2015년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 59/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01) C08L 75/02 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01) C08L 77/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0168023

(22) 출원일자 2013년12월31일

심사청구일자 2013년12월31일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110099295 A

KR1020100117648 A

US7098262 B2

KR1020060129215 A

(73) 특허권자

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

한국엔지니어링플라스틱 주식회사

서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)

(72) 발명자

황덕형

서울특별시 송파구 잠실로 62 (잠실동, 트리지움)
313동 1801호

변경섭

경기도 성남시 분당구 수내로 174 (수내동, 푸른
마을백산신성아파트) 204동 901호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 폴리옥시메틸렌 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존의 폴리옥시메틸렌, 아라미드 섬유, 열가소성 폴리우레탄 등의 조성에 특정 성분을 혼합하여 전체적인 조성을 새롭게 구성함으로써, 열 안정성 등 각종 물성을 우수하게 향상시켜서 각종 산업분야와 자동차 부품 등의 분야에서 엔지니어링 플라스틱으로서 유용하게 사용할 수 있도록 개선된 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

박승진

서울특별시 강남구 남부순환로 2804 (도곡동, 아카
데미스위트) 2205호

이창호

서울특별시 구로구 새말로8길 16 (구로동)

성효제

서울특별시 영등포구 당산로31길 32 (당산동3가,
당산동쌍용예가클래식) 103동 1007호

명세서

청구범위

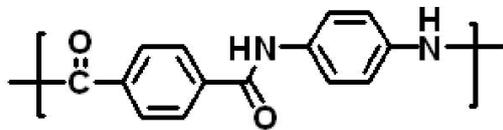
청구항 1

폴리옥시메틸렌, 아라미드 파우더, 열가소성 폴리우레탄, 비닐아세테이트, 에틸렌비스스테아라미드 및 에틸렌우레아를 포함하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 아라미드 파우더는 하기 화학식 1의 반복단위로 이루어진 파라구조의 아라미드 수지인 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

[화학식 1]



청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 아라미드 파우더는 입자의 평균입경이 0.1 ~ 500 μ m인 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 아라미드 파우더는 입자의 평균입경이 0.1 ~ 200 μ m인 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 조성물은 폴리옥시메틸렌 70 ~ 99 중량%, 아라미드 파우더 1 ~ 30 중량%를 혼합한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 열가소성 폴리우레탄 1 ~ 15 중량부, 비닐아세테이트 0.1 ~ 1 중량부, 에틸렌비스스테아라미드 0.01 ~ 2중량부 및 에틸렌우레아 0.01 ~ 2 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 열가소성 폴리우레탄은 경도가 ShoreA 73 ~ 100, 밀도가 1.18 ~ 1.23, 인장강도가 40 ~ 54 MPa, Elongation이 40 ~ 80 %인 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 중량평균분자량이 1×10^6 ~ 5×10^6 인 초고분자량폴리에틸렌 분말 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 기초 수지 100 중량부에 대하여 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 중량평균분자량이 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g/mol인 초고분자량폴리에틸렌 분말 또는 이들의 혼합물을 0.01 ~ 2 중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서, 에틸렌우레아는 2-이미다졸리돈 또는 이미다졸리돈-2-온인 것을 특징으로 하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물.

청구항 10

상기 제 1항 내지 제 9항 중에서 선택되는 어느 한 항의 폴리옥시메틸렌 조성물을 이용하여 제조된 성형품.

청구항 11

제 10항에 있어서, 자동차 도어 체커 가이드 부품인 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존의 폴리옥시메틸렌, 아라미드 섬유, 열가소성 폴리우레탄 등의 조성에 특정 성분을 혼합하여 전체적인 조성을 새롭게 구성함으로써, 열 안정성 등 각종 물성을 우수하게 향상시켜서 각종 산업분야와 자동차 부품 등의 분야에서 엔지니어링 플라스틱으로서 유용하게 사용할 수 있도록 개선된 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리옥시메틸렌 수지는 엔지니어링 플라스틱으로서 기계적 특성, 내크리프성, 내피로성 및 내마찰마모성이 우수하여 전기전자기기 또는 자동차 등의 다양한 산업분야에 적용되고 있다.

[0003]

그러나 기존의 폴리옥시메틸렌 수지는 열안정성이 부족하고 성형 가공 시 열적 충격, 기계적 충격 또는 첨가물로 인해 분해가 쉽게 발생하는 단점이 있으며, 특히 착색제를 사용할 경우 분해 정도가 더욱 심하여 취성이 증가되고 가공성이 떨어지는 문제가 있다.

[0004]

특히, 자동차 부품 등과 같이 잦은 작동과 작동 마찰 등으로 인해 내열성과 윤활특성 등이 필요하고 각종 기계적 물성 및 성형성이 요구되는 분야에서 개선의 필요성이 증대되고 있다. 그 예로서 자동차 부품 중에서 폴리옥시메틸렌 수지 성형물을 적용하고 있는 도어체커는 자동차 문이 열릴 때 단계적으로 열릴 수 있도록 해주는 부품으로 내열성과 윤활특성 및 성형성과 다양한 기계적 물성의 개선이 요구되고 있다.

[0005]

종래 기술로서 폴리옥시메틸렌의 열안정성을 개선하기 위해 여러 가지 방안이 제시되고 있는데, 한국공개특허공보 제10-2002-0088195호에서는 열안정성을 개선하기 위하여 (A) 옥시메틸렌의 호모폴리머 또는 코폴리머이며 10,000 내지 200,000 g/mol의 분자량을 갖는 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부; (B) 멜라민 수지 0.01 내지 5중량부; 및 (C) 7,000 이상 10,000 미만의 평균분자량을 갖고 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 폴리옥시메틸렌폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머 0.01 내지 5중량부로 이루어진 폴리옥시메틸렌 수지 조성물이 기재되어 있다. 또한, 한국공개특허공보 제10-2006-0031395호에서는 폴리옥시메틸렌 중합체(A) 100중량부 당, 아민 치환 트리아진 화합물(B) 0.005-2중량부, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 에틸렌-프로필렌 삼량체에 무수말레인산 0.05-5중량%를 그래프트(graft)시킨 화합물(C) 0.01-5중량부 및 1,12-도데칸 디카르복실산 디히드라지드(D) 0.001-2중

량부를 포함하여 구성된 폴리옥시메틸렌 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0006] 그러나 이러한 종래 기술들은 포름알데히드 가스의 발생을 줄이고, 열안정성을 향상시키고자 하는 발명으로, 트라이볼러지(tribology) 특성 및 경도를 향상시키지 못하는 문제가 있는 등 물성 개선의 필요성이 있다.

[0007] 또한, 한국공개특허공보 제10-2010-0085981호에서는 (i) 폴리아세탈 수지, (ii) p-아라미드 입자 및 (iii) 비닐-말단 다이메틸 실록산 중합체를 포함하는 폴리아세탈 조성물을 제안하면서, 트라이볼러지 특성을 개선한 것으로 기재되어 있다. 그러나 이 기술의 경우는 조성물에 사용된 비닐-말단 다이메틸 실록산 중합체의 점도가 높아 컴파운딩 시 고르게 혼합되지 못해 성형품의 장기 치수안정성이 저하되고 성형성이 좋지 않으며, 폴리옥시메틸렌과의 상용성(Compatibility)이 떨어져 사출 및 압출 성형시 박리(Expoliation) 현상이 나타나는 문제가 있다. 또한, 상기 조성물 성형시 성형품 표면에 실록산이 발현되어 이를 성형물에 적용하는 경우 실리콘을 함유하고 있지 않은(Silicone Free) 제품에 제한적으로 사용해야 하는 문제가 있다.

[0008] 그 외에도, 미국특허등록 제7,914,882호 등 여러 발명들에서는 폴리옥시메틸렌과 열가소성 수지, 아라미드 섬유, 우레아 등을 포함하는 다양한 폴리옥시메틸렌 수지 조성물이 알려져 있으나, 이러한 수지 조성물들 역시 그 조성을 조금씩 달리하고 있으나, 내열성과 치수안정성, 성형성 등을 포함하는 각종 물성이 골고루 우수한 물성을 가지지 못하여 여전히 개선의 여지가 많았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허공보 제10-2002-0088195호(2002.11.27)
 (특허문헌 0002) 2. 한국공개특허공보 제10-2006-0031395호(2006.04.12)
 (특허문헌 0003) 3. 한국공개특허공보 제10-2010-0085981호(2010.07.29)
 (특허문헌 0004) 4. 미국특허등록 제7,914,882호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 발명된 것으로서, 기존의 폴리옥시메틸렌, 아라미드 섬유, 열가소성 폴리우레탄 등의 조성에 특정 성분을 혼합하여 전체적인 조성을 새롭게 구성하게 되면, 열안정성 및 치수안정성이 우수하면서 트라이볼러지(tribology) 특성이 탁월하고 각종 물성이 현저하게 향상된다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 각종 물성이 우수한 새로운 조성의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 열안정성 및 치수안정성이 우수하면서 트라이볼러지(tribology) 특성이 탁월한 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 경도, 인장강도, 성형가공성이 뛰어나고 동시에 마찰마모 특성, 인장신율 및 충격강도 등 기계적 물성이 현저하게 향상된 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 폴리옥시메틸렌, 아라미드 파우더, 열가소성 폴리우레탄, 비닐아세테이트, 에틸렌비스스테아라미드 및 에틸렌우레아를 포함하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 제공한다.

[0015] 본 발명은 바람직한 하나의 구현예로서, 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 있어서, 폴리옥시메틸렌 70 ~ 99 중량%, 아라미드 파우더 1 ~ 30 중량%를 혼합한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 열가소성 폴리우레탄 1 ~ 15 중량부, 비닐아세테이트 0.1 ~ 1 중량부, 에틸렌비스스테아라미드 0.01 ~ 2중량부 및 에틸렌우레아 0.01 ~ 2 중량부를

포함할 수 있다.

- [0016] 본 발명은 바람직한 하나의 구현예로서, 상기 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 있어서, 열가소성 폴리우레탄은 에스터계 또는 에테르계 또는 락톤계 또는 그 밖에 알로이 타입일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 바람직한 하나의 구현예로서, 상기 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 중량평균분자량이 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ 인 초고분자량폴리에틸렌 분말 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명은 바람직한 하나의 구현예로서, 상기 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 상기 기초수지 100중량부에 대하여 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 중량평균분자량이 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g/mol인 초고분자량 폴리에틸렌 분말 또는 이들의 혼합물을 0.01 ~ 2 중량부 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명은 상기의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 이용하여 기존 폴리옥시메틸렌 수지 보다 내마찰마모성이 매우 우수한 성형품을 포함한다.
- [0020] 본 발명은 바람직한 하나의 구현예로서, 상기 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 이용한 성형품으로서 자동차용 도어 체커 가이드 성형품을 제공할 수 있다.

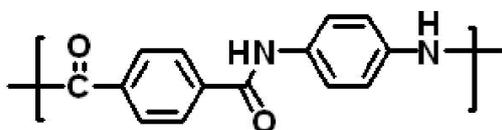
발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 열안정성이 우수하면서, 트라이볼러지(tribology) 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 경도, 인장신율, 내마모성, 내마찰특성 및 내충격성 등의 기계적 물성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물을 다양한 성형품 제조에 이용할 수 있으며, 이렇게 제조된 성형물은 장기수명특성 및 치수안정성이 뛰어나고 성형 가공성이 탁월한 이점이 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 내열성, 자기 윤활특성 및 성형성이 요구되는 다양한 분야에서 각종 엔지니어링 플라스틱 소재의 성형품에 적용 가능하며, 특히 자동차 도어 체커 등 자동차 부품에도 바람직하게 적용이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물에 대하여 바람직한 실시양태를 구체적으로 설명한다. 다음에 소개되는 구현예나 일 양태의 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0026] 본 발명의 일 양태는 폴리옥시메틸렌, 아라미드 파우더, 열가소성 폴리우레탄, 비닐아세테이트, 에틸렌비스스테아라미드 및 에틸렌우레아를 포함하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물이다.
- [0027] 보다 구체적으로 바람직한 구현예의 조성은 폴리옥시메틸렌 70 ~ 99 중량%, 아라미드 파우더 1 ~ 30 중량%를 혼합한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 열가소성 폴리우레탄 1 ~ 15 중량부, 비닐아세테이트 0.1 ~ 1 중량부, 에틸렌비스스테아라미드 0.01 ~ 2중량부 및 에틸렌우레아 0.01 ~ 2 중량부를 포함하는 폴리옥시메틸렌 수지 조성물로 구성할 수 있다.
- [0028] 이하는 본 발명의 각 구성성분에 대하여 하나의 구현예로서 보다 구체적으로 설명한다.
- [0029] (A) 폴리옥시메틸렌
- [0030] 본 발명의 일 양태에서, 폴리옥시메틸렌(POM 또는 폴리아세탈)은 옥시메틸렌 반복 단위를 가진 중합체이며, 옥시메틸렌 반복 단위를 가진 단독중합체, 옥시메틸렌-옥시알킬렌 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- [0031] 상기 단독중합체는 포름알데히드 또는 그의 환상 올리고머, 예를 들면 트리옥산을 중합함으로써 제조할 수 있으며, 상기 공중합체는 포름알데히드 또는 그의 환상 올리고머를 알킬렌 옥사이드 또는 환상 포르말, 예를 들면, 1,3-디옥솔란, 디에틸렌글리콜포르말, 1,4-프로판디올포르말, 1,4-부탄디올포르말, 1,3-디옥세판포르말, 1,3,6-트리옥소칸 등과 중합반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0032] 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 1,3-디옥솔란, 1,4-부탄디올포르말 등의 단량체에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 단량체를 사용하는 것이 좋으며, 이들 단량체를 주단량체인 트리옥산 또는 포름알데히드에 첨가하고, 루이스산을 촉매로 사용하여 랜덤 공중합시킴으로써, 150℃ 이상의 용점을 가지며 주쇄 내에 두 개 이상의 결합 탄소원자를 가진 옥시메틸렌 공중합체를 제조할 수 있다. 공중합체를 사용하는 경우, 공단량체의 양은 20 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하, 및 가장 바람직하게는 4 ~ 5 중량%인 것일 수 있다.
- [0033] 상기 단독중합체 또는 공중합체는 그의 말단기들을 에스테르화 또는 에테르화에 의해 캡핑(capping)함으로써 안정화될 수 있다. 폴리옥시메틸렌 공중합체는, 예를 들면 미국특허 제3,219,623호에 기술된 방법에 따라, 불안정한 말단-옥시메틸렌기를 제거하여 -CH₂CH₂OH 말단기를 가진 안정화된 공중합체를 얻음으로써 안정화될 수 있으며, 상기 미국특허를 본 발명의 설명에 참고로 인용한다.
- [0034] 본 발명의 조성물에서 사용되는 폴리옥시메틸렌은 분지형 또는 선형일 수 있고, 녹는점 약 160 °C 이상, 결정화도 65 내지 85 % 및 중량평균분자량 10,000 내지 200,000 g/mole, 바람직하게는 20,000 내지 90,000g/mole, 더 바람직하게는 25,000 내지 70,000g/mole인 폴리옥시메틸렌 단독중합체 또는 옥시메틸렌-옥시에틸렌 공중합체를 사용할 수 있다. 상기 중량평균분자량은 공칭 기공 크기가 60 내지 1000 Å인 듀폰 (DuPont) PSM 바이모달 (bimodal) 컬럼 키트를 사용하여 m-크레졸에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 것일 수 있다.
- [0035] 용융 흐름은 사출 성형을 목적으로 할 경우 0.1 내지 100 g/분, 바람직하게는 0.5 내지 60 g/분, 또는 더 바람직하게는 0.8 내지 40 g/분의 범위인 것이 바람직하다. 필름, 섬유, 및 블로우 몰딩과 같은 다른 구조 및 공정에는 다른 용융 점도 범위가 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 폴리옥시메틸렌의 상업화된 제품의 사용 예로는 KEPITAL사 F10-01, F10-02, F10-03H, F15-33, F20-03, F25-03, F25-03H, F30-03, F40-03 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에서 상기 폴리옥시메틸렌의 단독중합체 또는 공중합체는 수지 조성물 중 70 내지 99 중량%, 바람직하게는 80 내지 95 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 만일, 70 중량% 미만으로 사용하는 경우는 열안정성이 저하되어 폴리옥시메틸렌 중합물이 분해될 수 있고 기계적 물성이 저하될 수 있다. 또한 트라이블러지 특성 효과가 저하될 수 있다. 반면에 99 중량%를 초과하여 사용하는 경우는 상대적으로 아라미드의 함량이 너무 적은 함량으로 사용되므로 경도 및 트라이블러지 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [0038] (B) 아라미드 파우더
- [0039] 본 발명의 일 양태에서, 아라미드 파우더는 경도 및 트라이블러지 특성을 향상시키기 위하여 사용하는 것으로 상기 폴리옥시메틸렌 수지와 혼합하여 기초 수지로 사용할 수 있다. 이때, 함량은 수지조성물 중 1 ~ 30 중량%, 더욱 바람직하게는 5 ~ 20 중량%로 사용하는 것이 좋다. 만일, 1 중량% 미만으로 사용하는 경우는 경도 및 트라이블러지 향상 효과가 미미하고, 30 중량%를 초과하여 사용하는 경우는 비용이 상승될 수 있으며, 그 함량을 초과하여 사용하는 데 대한 효과의 향상을 기대할 수 없고, 폴리옥시메틸렌 조성물의 열안정성이 저하 되어 폴리옥시메틸렌 중합물이 분해될 수 있고 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에서, 상기 아라미드 파우더는 하기 화학식 1의 반복단위로 이루어진 파라구조의 아라미드 입자를 사용할 수 있다. 파라구조의 아라미드 입자는 내열성, 고강도, 고탄성, 난연성 등이 우수하므로 상기 폴리옥시메틸렌 조성물에 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0041] [화학식 1]



[0042]

- [0043] 바람직하게는 아라미드 입자는 폴리(p-페닐렌테레프탈레이트)입자를 사용할 수 있다. 상기 폴리(p-페닐렌테레프탈레이트)는 p-페닐렌 다이아민 및 테레프탈로일 클로라이드의 물-대-물 중합에서 생성되는 단일 중합체와, p-페닐렌 다이아민을 포함하는 다이아민 및 테레프탈로일 클로라이드를 포함하는 다이에시드 클로라이드의 중합에 의해 제조된 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 파라 형태의 아라미드 수지의 상업화된 제품의 사용 예로는 Teijin社 Twaron 5011 Grade, 효성社 Aramid 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본 발명에서 사용되는 상기 아라미드 파우더는 임의의 특정 형상으로 한정되지 않으며, 예를 들어 단섬유, 피브릴, 피브리드, 불규칙형, 구형, 디스크형 등일 수 있다.
- [0046] 상기 아라미드 파우더 입자의 평균입경은 0.1 ~ 500 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 200 μ m인 것이 바람직하다. 평균입경이 500 μ m를 초과하는 경우는 트라이볼로지 특성 및 기계적물성 등이 균질하게 구현되지 않으며, 폴리옥시메틸렌의 열안정성 측면에서도 불리하게 작용하며, 성형품 표면 조도에 불리하게 작용 할 수 있다.
- [0047] 상기 아라미드 파우더 입자는 비방사 아라미드 중합체를 원하는 크기로 분쇄함으로써 제조된 것일 수 있다.
- [0048] (C) 열가소성 폴리우레탄
- [0049] 본 발명의 일 양태에서, 열가소성 폴리우레탄은 엘라스토머 특성 및 성형 가공성이 우수할 뿐만 아니라 마찰열을 감소시키며, 조성물 내 다른 성분과의 조합으로 놀라게도 인장신율 및 충격강도를 획기적으로 상승시킬 수 있다.
- [0050] 상기 열가소성 폴리우레탄은 폴리올, 유기 디이소시아네이트 및 선택적으로 사슬 연장제로부터 통상의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0051] 폴리올은 활성 수소 성분을 갖으며, 분자당 평균 2개 이상의 히드록실기를 포함하는 것으로, 그 일례로서는 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리히드록시 폴리에스테르 아미드, 히드록실 함유 폴리카프로락톤, 히드록시-함유 아크릴 혼중합체, 히드록시-함유 에폭시, 및 소수성 폴리알킬렌 에테르 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0052] 유기 디이소시아네이트는 지방족 디이소시아네이트, 예컨대 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이들의 혼합물 등; 지환족 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸-2,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이들의 혼합물 등; 및/또는 방향족 디이소시아네이트, 예컨대, 2,4- 또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 이소시아네이트("MDI"), 헥사메틸렌 디이소시아네이트("HMDI") 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0053] 사슬 연장제는 전형적으로 수평균 분자량이 약 60 내지 약 400이며 아미노, 티올, 카르복실 및/또는 히드록실 관능기를 함유한다. 바람직한 사슬 연장제는 2 내지 3개, 더 바람직하게는 2개의 히드록실기를 갖는 것이다. 상기한 바와 같이, 2 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 디올로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 사슬 연장제로서 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 언급한 것 외에, 다른 성분들을 열가소성 폴리우레탄의 형성에 사용할 수 있다.
- [0055] 열가소성 폴리우레탄은 바람직하게는 용점이 약 75 $^{\circ}$ C 내지 약 250 $^{\circ}$ C, 일부 실시양태에서는 약 100 $^{\circ}$ C 내지 약 240 $^{\circ}$ C 일부 실시양태에서는 약 120 $^{\circ}$ C 내지 약 220 $^{\circ}$ C인 것을 사용할 수 있다.
- [0056] 열가소성 폴리우레탄의 유리 전이 온도(Tg)는 -150 $^{\circ}$ C 내지 0 $^{\circ}$ C, 일부 실시양태에서는 약 -100 $^{\circ}$ C 내지 약 -10 $^{\circ}$ C, 일부 실시양태에서 -85 $^{\circ}$ C 내지 -20 $^{\circ}$ C인 것을 사용할 수 있다.
- [0057] 이러한 열가소성 폴리우레탄은 경도가 ShoreA 73 ~ 100, 밀도가 1.18 ~ 1.23, 인장강도가 40 ~ 54 MPa, Elongation이 40 ~ 80 %인 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 양태에서 상기 열가소성 폴리우레탄은 폴리옥시메틸렌 및 아라미드 파우더를 포함하는 기초 수지 100중량부에 대하여 1 내지 15중량부, 바람직하게는 2 내지 10중량부를 사용할 수 있다. 상기 함량 범위를 벗어나면 내마찰특성 및 내마모특성이 저하될 수 있고, 인장신율 및 충격강도 향상의 효과를 달성하기 어렵다.

- [0059] (D) 비닐아세테이트
- [0060] 본 발명의 일 양태에서, 비닐아세테이트(VA)는 폴리옥시메틸렌 및 열가소성 폴리우레탄의 상용성을 높여주고, 조성물 내 다른 성분들의 분산성을 향상시켜 궁극적으로 열안정성, 기계적 물성, 트라이볼러지 특성 및 치수안정성, 성형가공성 등의 상승효과를 가져오며, 특히, 인장신율, 내충격성 및 내마모성을 획기적으로 상승시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에서 상기 비닐아세테이트는 폴리옥시메틸렌 및 아라미드 파우더를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 2중량부, 바람직하게는 .5 내지 1.5중량부를 사용할 수 있다. 상기 함량 범위를 벗어나면 목적하는 수지의 각종 물성에 대한 개선 효과를 위한 상승효과를 달성하기 어렵다.
- [0062] (E) 에틸렌비스스테아라미드(ethylene bis stearamide)
- [0063] 본 발명의 일 양태에서, 에틸렌비스스테아라미드는 컴파운딩 공정 시 웨어 스트레스(shear stress)를 저감하여 조성물의 열안정성을 향상시키고, 트라이볼러지 특성을 향상시키기 위하여 사용하는 것이다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에서 에틸렌비스스테아라미드는 폴리옥시메틸렌 수지 및 아라미드 파우더를 포함한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 2 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 1.0 중량부를 사용할 수 있다. 상기 범위 미만이면 그 효과가 미미하며, 초과이면 물성이 저하되거나 성형품 표면에 박리가 일어날 수 있으며, 추가 개선 효과가 미미할 수 있다.
- [0065] (F) 에틸렌우레아(ethylene urea)
- [0066] 본 발명의 일 양태에서, 에틸렌우레아는 내열성, 성형성, 장기 치수안정성을 향상시키며, 기계적인 물성을 높이고, 포름알데히드 방출량을 감소시켜 열안정성을 증대시킬 수 있는 것으로서, 구체적인 예로서는 2-이미다졸리돈 또는 이미다졸리돈-2-온 등을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 에틸렌우레아는 1,2-에틸렌디아민과 우레아의 반응에 의해 통상적인 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있으며, 플레이크, 펠렛 또는 입자 형태인 것을 사용할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에서 에틸렌우레아는 폴리옥시메틸렌 수지 및 아라미드 파우더를 포함한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 2 중량부, 바람직하게는 0.2 ~ 1.0 중량부를 사용할 수 있다. 상기 범위 미만이면 그 효과가 미미하며, 초과이면 효과가 증가하지 않으므로 경제적이지 않을 수 있다.
- [0069] (G) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 초고분자량폴리에틸렌 분말
- [0070] 본 발명의 일 양태에서, 폴리테트라플루오로에틸렌은 마찰, 마모 및 윤활특성을 더욱 향상시키기 위하여 사용되는 것으로, 필요에 따라 더 추가하여 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 양태에서, 상기 초고분자량폴리에틸렌 분말은 필요에 따라 사용될 수 있으며, 이를 첨가하는 경우 놀랍게도 성형용품의 표면특성이 매우 향상되고, 내마모성 및 기계적 강도, 특히 인장강도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0072] 상기 초고분자량폴리에틸렌 분말은 중량평균분자량이 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g/mol이고, 평균입경이 50 ~ 300 μ m인 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 평균입경이 300 μ m를 초과하는 경우는 내마모성이 저하될 수 있으며, 상기 범위에서 내마모성 및 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0073] 상기 초고분자량폴리에틸렌 분말의 상업화된 사용 예로는 Hostalen GUR 4113™ Ticona GmbH, Germany) 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 폴리테트라플루오로에틸렌, 초고분자량폴리에틸렌 분말 또는 이들의 혼합물의 함량은 폴리옥시메틸렌 수지와 아라미드 파우더를 혼합한 기초 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 2 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 1.0 중량부를 사용하는 것이 좋다. 만일, 0.01 중량부 미만으로 사용하는 경우는 그 효과가 미미하고, 2.0 중량부를

초과하여 사용하여도 그 이상의 물성 향상을 기대할 수 없으므로 경제적이지 않을 수 있다.

- [0075] (H) 기타 첨가제
- [0076] 본 발명의 일 양태에서, 필요에 따라 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체적인 첨가제의 예를 들면, 산화방지제, 포름알데히드 또는 포름산 제거제, 말단기 안정제, 충전제, 착색제, 활제, 이형제, 대전방지제, 난연제, 보강제, 광안정제, 안료 등을 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 본 발명의 조성물의 물리적 특성에 실질적으로 악 영향을 미치지 않는 범위에서 사용할 수 있다.
- [0077] 구체적으로 상기 산화방지제의 예로는 입체장애된 비스페놀이 있는데, 특히 바람직하게는 테트라-비스[메틸렌(3,5-디-*t*-부틸-4-히드로신나메이트)]메탄으로 Ciba-Geigy사에서 Irganox 1010이라는 상품명으로 제조 판매되고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0078] 상기 말단기 안정제는 합질소계 화합물을 사용할 수 있으며, 합질소계 화합물로는 말단에 아민기를 보유한 반응형 핫멜트 나이론 수지 또는 말단에 반응기구가 없는 미반응형 핫멜트 나이론 및 저분자량 아민계 화합물 중에서 선택된 적어도 1종 또는 2종 이상의 화합물을 들 수 있다. 합질소계 화합물로는 핫멜트 나이론 수지, 나일론 수지, 저분자량 아민계 화합물의 어느 것을 사용하여도 좋으나, 용점이 230℃이하인 저분자량 아민계 화합물이 바람직하다. 상기 저분자량 아민계 화합물로는 트리아진류, 히드라진류, 우레아류, 디시아디아미드 등에서 선택된 화합물을 사용할 수 있는데, 그 예로서 트리아진류는 멜라민, 아세트구아나민, 아크릴로구아나민, 벤조구아나민 등이 사용되며 히드라진류로는 아디핀산디히드라지드, 세바신산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드, 테레프탈산디히드라지드, 나프탈산디히드라지드 등이 사용되고, 우레아류는 우레아, 티오우레아 등이 사용될 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 충전제로는 유리 섬유, 유리 플레이크, 유리 비즈, 탭크, 마이카, 티탄산칼륨 위스커 등을 사용할 수 있다.
- [0080] 한편, 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 용융 혼합된 블렌드이며, 모든 중합체 성분들은 서로의 내부에서 잘 분산되어 있고, 모든 비중합체 성분들은 중합체 매트릭스에 잘 분산되고 그에 의해 결합되어 있어서, 블렌드는 일체화된 전체를 형성한다.
- [0081] 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 통상적인 혼합기, 예를 들면 브라벤더(Brabender) 믹서를 사용하여 블렌딩한 다음 그 블렌드를 통상의 일축 또는 이축 압출기를 사용하여 폴리옥시메틸렌 기재 수지의 녹는점보다 높은 온도범위, 예를 들면 180 내지 230 ℃, 바람직하게는 190 내지 210 ℃에서 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다. 블렌딩 단계 전에 각 성분들은 건조시키는 것이 바람직하다. 건조는 이슬점이 약 -30 내지 -40 ℃인 건조 공기를 사용하여 70 내지 110 ℃의 온도에서 2 내지 6시간 동안 실시할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물로 제조되는 성형품은 당업자에게 알려진 임의의 방법, 예를 들어 압출, 사출 성형, 압축성형, 블로우 성형, 열성형, 회전성형 및 용융 캐스팅에 의해 제조될 수 있다. 성형품의 예로는 베어링, 기어, 캠, 롤러, 슬라이딩 플레이트, 레버, 가이드, 컨베이어 부품 등일 수 있다.
- [0083] 이하 본 발명에 대하여 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 실시예에서 물성은 하기의 측정방법으로 측정을 하였다.
- [0085] 1) 인장강도 및 인장신율
- [0086] 인장강도 및 인장신율은 UTM(United STM-10, USA)를 사용하였으며, ISO527에 따라 측정하였다.
- [0087] 2) 샤르피(charpy) 충격강도
- [0088] 샤르피 충격 시험 규격인 ISO179/1eA에 준거하여 측정하였다. 야스다 세이끼사 제조, 샤르피 충격 시험기 "258-PLA"를 사용하여 -40 ℃ 환경하에서 측정하였다.
- [0089] 3) 트라이볼러지(tribology)특성
- [0090] JIS K7218 방법에 따라 물성을 측정하였다.

- [0091] 즉, 링 모양의 시편을 시험기에 장착하고 일정한 하중 및 속도를 선정하여 회전시키면 얼마의 힘의 걸리는지와 마모량을 평가하여 마찰마모특성을 분석하였다. 링 모양의 시편은 플라스틱 소재 및 금속(S45C, 구리, SUS 등)이 있고 필요에 따라 다른 소재도 제작이 가능하다. 하중은 0.1 kgf ~ 500 kgf, 속도 1mm/sec ~ 1000 mm/sec에서 측정하였다.
- [0092] 1. Ring-on-ring 평가조건 : 상대제=금속(S45C), 하중=11.8 kgf, 속도=300mm/s, 시간=120min
- [0093] 2. Pin-on-disk 평가조건 : 상대제=동일수지, 하중=2kgf, 속도=2Hz, 시간=30min
- [0094] (4) 동마찰계수
- [0095] 2개의 소재를 마찰시키면서 걸리는 힘을 변환하여 산출하였다.
- [0096] 실시예 1
- [0097] 폴리옥시메틸렌(이하, POM; KEPITAL사 F10-03H) 95 중량% 및 아라미드 파우더(Teijin社 Twaron 5011, 평균입경 100 μ m) 5 중량%를 포함하는 기초 수지 100 중량부에 대하여, 열가소성 폴리우레탄(이하, TPU) 5 중량부, 비닐아세테이트(이하, VA)1 중량부, 에틸렌비스스테아라미드(이하, EBS) 0.2 중량부, 에틸렌우레아(Finecn Chemical社 (중국), Ethylene Urea) 0.2 중량부 및 산화방지제(Ciba-Geigy사 Irganox 1010) 0.2 중량부를 혼합하였다.
- [0098] 이축스크류 압출기(Twin Screw Compounding machine, JSW社제, 일본)의 호퍼에 상기 혼합물을 투입하여 컴파운딩 하였다. 스크류 속도는 180 rpm이었고, 온도조건은 190 $^{\circ}$ C였다. 이렇게 제조된 수지조성물을 사출성형기(Fanac社 전동식사출기 및 사출속도 : 20 mm/s, 사출압력 700 kgf, 계량 : 50 mm, 냉각시간 10 sec, 금형온도 : 80 $^{\circ}$ C)를 통하여 사출하여 시편으로 성형하였다.
- [0099] 제조된 시편을 이용하여 상기 기재된 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0100] 실시예 2
- [0101] 하기 표 1과 같이, 상기 실시예 1에서 폴리옥시메틸렌 및 아라미드 파우더의 함량을 변경하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0102] 실시예 3
- [0103] 하기 표 1과 같이, 실시예 1에서 폴리옥시메틸렌 및 아라미드 파우더의 함량을 변경하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0104] 비교예 1
- [0105] 하기 표 1과 같이, 열가소성 폴리우레탄 및 비닐아세테이트를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0106] 비교예 2
- [0107] 하기 표 1과 같이, 비닐아세테이트를 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0108] 비교예 3
- [0109] 하기 표 1과 같이, 열가소성 폴리우레탄 함량을 15중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

- [0110] 비교예 4
- [0111] 하기 표 1과 같이, 열가소성 폴리우레탄을 포함하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0112] 비교예 5
- [0113] 하기 표 1과 같이, 열가소성 폴리우레탄을 포함하지 않고, 비닐아세테이트 함량을 3중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0114] 비교예 6
- [0115] 하기 표 1과 같이, 열가소성 폴리우레탄 함량을 15중량부로, 비닐아세테이트 함량을 3중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0116] 비교예 7
- [0117] 하기 표 1과 같이, 폴리옥시메틸렌 함량을 65중량%, 아라미드 파우더 함량을 35중량%로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0118] 비교예 8
- [0119] 하기 표 1과 같이, 폴리옥시메틸렌 함량을 100중량%으로 하고, 아라미드 파우더, 열가소성 폴리우레탄, 비닐아세테이트를 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

표 1

[0120]

구분	POM (중량%)	Aramid (중량%)	TPU (중량부)	VA (중량부)	EBS (중량부)	에틸렌우레아 (중량부)	산화방지제 (중량부)
실시예 1	97.5	2.5	5	1	0.2	0.2	0.15
실시예 2	80.0	20.0	5	1	0.2	0.2	0.15
실시예 3	99.0	1.0	5	1	0.2	0.2	0.15
비교예 1	97.5	2.5	-	-	0.2	0.2	0.15
비교예 2	97.5	2.5	5	-	0.2	0.2	0.15
비교예 3	97.5	2.5	15	1	0.2	0.2	0.15
비교예 4	97.5	2.5	-	1	0.2	0.2	0.15
비교예 5	97.5	2.5	-	3	0.2	0.2	0.15
비교예 6	97.5	2.5	15	3	0.2	0.2	0.15
비교예 7	65.0	35.0	5	1	0.2	0.2	0.15
비교예 8	100.0	0.0	0	0	0.2	0.2	0.15

표 2

[0121]

구분	인장신율(%)	샤르피 충격강도	Ring-on-ring type		Pin-on-disk Type	
			동마찰계수	비마모량 (mm ³ /kgf km)	동마찰계수	비마모량 (mm ³ /kgf km)
실시예 1	35	7	0.12	0.03	0.20	4.6
실시예 2	30	6	0.12	0.03	0.21	5.7
실시예 3	35	7	0.12	0.01	0.22	5.3
비교예 1	5	2.0	0.40	0.50	0.53	7.2

비교예 2	10	3.0	0.30	0.25	0.40	7.0
비교예 3	30	10	0.80	1.18	0.92	9.9
비교예 4	5	2.0	0.38	0.50	0.52	7.1
비교예 5	6	2.2	0.38	0.49	0.51	7.0
비교예 6	30	11	1.01	1.27	0.99	10.5
비교예 7	20	4	0.25	0.55	0.40	7.7
비교예 8	35	6	0.43	6.2	0.82	10.2

[0122] 상기 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 인장신율 및 충격강도가 매우 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 또한, 비교예들의 결과에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물 중 어느 하나의 성분이 제외되는 경우에는 목적하는 물성 효과를 달성하기 어려움을 확인할 수 있었다.

[0124] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0125] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

[0126] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 각종 엔지니어링 플라스틱으로 작용가능하다.

[0127] 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 수지 조성물로 제작하여 작용 가능한 다양한 엔지니어링 플라스틱으로 적용 가능한 성형품의 예로는 베어링, 기어, 캠, 롤러, 슬라이딩 플레이트, 레버, 가이드, 컨베이어 부품 등일 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 수지 조성물은 자동차용 부품의 제작에 적용될 수 있다.