

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01B 1/06

(45) 공고일자 1999년01월 15일

(11) 등록번호 특0164612

(24) 등록일자 1998년09월 14일

(21) 출원번호	특1992-700349	(65) 공개번호	특1992-704313
(22) 출원일자	1992년02월 13일	(43) 공개일자	1992년12월 19일
번역문제출일자	1992년02월 13일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 90/04572	(87) 국제공개번호	W0 91/03057
(86) 국제출원일자	1990년08월 14일	(87) 국제공개일자	1991년03월 07일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 베냉 부르키나파소 카메룬 중앙아프리카 차드 콩고 가봉 말리 모리타니 세네갈 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 핀란드 헝가리 북한 대한민국 스리랑카 모나코 마다가스카르 말라위 노르웨이 루마니아 수단 러시아		
(30) 우선권주장	64/209890 1989년08월 14일 일본(JP)		
(73) 특허권자	하이페리온 커털리시스 인터내셔널 인코포레이티드 로버트 허슬 레인		
(72) 발명자	미합중국 마사추우셋츠주 02173 렉싱턴시 스프링 스트리트 128 우에하라 에스 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24저팬 신세탁 러버 캄파니 리미티드 방 맛치 무네히로 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방 아토모리 세이이찌 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방 후루야마 타테키 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방 시오다 준 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방 후지무라 미네오 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방 나가타 마사키 일본국 도요교오도 추오구 추키지 2쵸오메 11반 24 저팬 신세탁 러버 캄파 니 리미티드 방		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 박정식

(54) 수지 화합물

요약

합성수지 및 탄소 피브릴을 포함하는 우수한 전기적, 기계적, 및 구조 성질을 갖는 수지 화합물. 적어도 피브릴 50중량% 가 서로 엮여 직경 0.10-0.25mm인 피브릴 응집물을 형성한다.

명세서

[발명의 명칭]

수지 화합물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

본 발명은 신규의 수지 화합물 및 더욱 특히 특별한 구조의 초-미세 탄소 피브릴 및 합성수지로 제조되고, 월등한 전기 전도성, 흑도, 윤활 특성등을 갖지는 수지 화합물에 관한 것이다.

정보 처리 및 사무 자동화 설비는 전자공학업계의 빠른 발전에 기인하여 최근에 급격히 보급되었다. 전자공학 설비가 널리 보급됨에 따라, 주변 장치상의 전자 부품에 의해 생성된 노이즈에 의해 생긴 전-자기 문제 또는 정전기에 의해 생긴 작동 교란이 심각한 관심거리가 되었다. 월등한 전기 전도성 또는 전기 절연 특성을 가지는 물질이 이러한 문제점을 해결하기 위해 당업계에서 크게 요구된다.

통상적으로, 전기-전도성 충전재의 부가를 통해 열등한 전기 전도성을 가지는 중합체 물질에 전기 전도성을 제공함에 의해 생성된 전기-전도 중합체가 널리 사용되어 왔다. 금속 섬유, 금속 분말, 카본 블랙, 탄소 섬유등이 전기-전도성 충전재로서 일반적으로 사용된다. 그러나 전기-전도성 충전재로 사용될 때, 금속 섬유 및 금속 분말은 그들의 우수한 전기 전도성에도 불구하고 충분한 기계적 강도를 얻는데 어려움 또는 열등한 내식성 같은 부족함들을 가진다.

전기-전도성 충전재로서 카본 블랙이 사용될 때, 케헨 블랙, 불칸 XC72 또는 아세틸렌 블랙같은 특별한 전기-전도성 카본 블랙이 보통의 카본 블랙 대신에 사용된다. 그러나, 그러한 특정 카본 블랙은 수지 물질에 쉽게 분산되지 않는다. 카본 블랙의 분산성은 수지 화합물의 전기 전도성에 크게 영향을 미치기 때문에, 특별한 배합 및 혼합기술이 안정한 전기 전도성을 얻기 위해 필요하다.

반면에, 탄소 섬유가 전기-전도성 충전재로 사용될 때, 소기의 강도 및 탄성은 보통의 탄소 섬유를 사용함에 의해 얻을 수 있다. 그러나 다량의 충전재가 전기 전도성을 위해 필요하여, 수지 자체에 특이적인 본래의 성질이 손상된다. 또한 복잡한 형태의 성형 생성물을 원한다면, 불균일한 충전재 분포가 일어나기 쉬워, 불균일한 전기 전도성을 결과 시킨다. 탄소 섬유의 경우에, 더 큰 전기 전도성을 주는 효과는 섬유 직경이 더 작을 때 기대되어, 수지 및 섬유 사이의 접촉 영역이 더 크게 된다.

그러한 미세한 탄소 섬유의 예로서, 월등한 전기전도성을 가지는 초미세 탄소 피브릴은 특허 공보 소 62-500943호에 기재되어 있다. 그러나 이 탄소 피브릴은 수지와 혼합될 때 수지에 잘 분포되지 않아 성형품의 외관이 손상되기 때문에 만족스럽지 못하다.

또한, 카본 블랙이 단지 수지를 착색하기 위해 사용될때 소기의 흑도를 얻기 위해 상대적으로 많은 양의 카본 블랙이 필요하고, 통상적으로 공지의 카본 블랙이 안료(검은색 안료)로서 사용될 때 분산 및 성형품의 외관 문제가 생긴다.

본 발명은 수지에 전기 전도성 및/또는 흑도를 제공하는 공정에 초미세 탄소 피브릴을 균일하게 분산시킴에 의해 수지 화합물의 표면 외관 및 성형능을 잃지 않고 월등한 흑도 및/또는 높은 전기 전도성을 얻기 위한 것이다.

[본 발명의 개요]

본 발명은 99.9-50 중량부의 합성 수지 및 0.1-50 중량부의 탄소 피브릴로 구성되는 수지 화합물을 제공하는데, 탄소 피브릴의 50 중량%이상은 0.25mm 이하의 최대 직경을 가지는 0.10-0.25mm범위 직경의 섬유 응집물이고, 이 섬유 응집물은 직경이 3.5-70mm범위이고 길이가 직경의 최소 5배 이상인 서로 얽힌 탄소 피브릴에 의해 형성되고, 피브릴의 원통 축을 따라 동축으로 정렬된 내부 중심 및 규칙성 탄소원자의 연속 층에 의해 형성된 외부 지역으로 구성된다.

본 발명의 수지 화합물은 직경이 3.5-70nm이고 길이가 직경의 최소 5배 이상이거나, 또는 바람직하게 직경이 3.5-40nm이고 길이가 직경의 10^2-10^4 배인 초미세 탄소 피브릴을 사용한다. 직경이 70nm를 초과할 때, 피브릴은 효과저그로 전기 전도성을 제공하지 못하지만, 직경이 3.5nm이하일때, 피브릴은 날려서 취급문제가 생긴다. 피브릴의 길이가 직경의 5배 이하일 때, 피브릴은 효과적으로 전기 전도성을 제공하지 못한다.

본 발명에 사용된 초미세 탄소 피브릴은 외부지역 및 내부 중심이 피브릴의 원통 축을 따라 도축으로 정렬된, 내부 중심 및 규칙성 탄소 원자의 연속 층으로 제조된 외부 지역을 포함하는 원통의 피브릴이다. 또한, 상기 외부 지역의 규칙성 탄소원자는 흑연 형태이고, 사이 내부 중심을 공동이거나 또는 외부 지역내 탄소 원자보다 규칙성이 적은 탄소원자를 포함하고, 내부 중심의 직경은 2nm이상이다.

전기 전도성에 비추어, 넓은 각 X-선 회절 방법에 의해 측정된 규칙성 탄소 원자의 연속 층 사이의 소기 층간 거리는 3.38-3.50Å 내이고, 소기의 회절각은 25.5-26.3° 이다. 부가적으로, 본 발명에 사용된 초-미세 탄소 피브릴은 사용되기 전에 오존, 질산, 단량체등으로 표면 처리될 수 있다.

본 발명에 사용된 특이 초미세 탄소 피브릴은 특허 공보 소 62-0500943 및 USP 4,663,230호 명세서에 상세히 기재되었고, 특히 공보 및 USP 명세서의 내용은 본 발명의 명세서에 참고로 혼입되었다.

그러한 초미세 탄소 피브릴은 적당한 금속 함유 입자(예를 들면, 알루미늄 담체상의 철, 코발트 또는 니켈 함유 입자)를 적당한 시간(예를 들면, 10초-180분)동안 적당한 압력(예를 들면, 0.1-10atm)하에 850-1200°C에서 적당한 탄소함유 기체 유기 화합물과, 탄소함유 유기 화합물 및 금속 함유 입자의 건조 중량 비율이 최소한 100:1이 되도록 선택하면서 접촉시킴에 의해, 상기 특허 공보 및 USP명세서에 기재된 바와같이 제조 가능하다.

금속 함유 입자는 탄소와 반응시킴에 의해 기체 생성물을 제조할 수 있는 CO₂, H₂ 또는 H₂O 같은 화합물의 존재하에 탄소함유 유기 화합물과 접촉될 수 있다.

적당한 탄소함유 유기 화합물의 예로서, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 에틸벤젠, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 또는 이들 화합물의 혼합물같은 방향족 탄화수소, 메탄, 에탄, 프로판, 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌 또는 이들 화합물의 혼합물같은 비-방향족 탄화수소, 포름 알데하이드, 아세토알데하이드, 아세톤, 메탄올, 에탄올 또는 이들 화합물의 혼합물같은 산소 함유 탄화수소를 포함하는 탄화수소 또는 일산

화탄소가 언급될 수 있다.

소기의 금속 함유 입자는 약 35-70nm 직경의 철, 코발트 또는 니켈 함유 입자일 수 있다.

그러한 입자들은 지지체로서 알루미늄, 탄소 또는 알루미늄-실리케이트같은 화학적 상용성 내열 담체상에 용착된다. 예를들면, 금속 함유 입자의 표면은 입자의 온도가 탄소함유 기체 유기 화합물의 온도보다 높아지도록 전-자기 방사에 의해 약 850-1800℃까지 독립적으로 가열될 수 있다.

특이 예에서, 금속 함유 입자는 10초-180분 동안 약 1/10-10atm 압력하에 탄소함유 유기 화합물과 접촉된다. 이 예에서, 금속 함유 입자는 철 함유입자이고, 탄소함유 기체 유기 화합물은 벤젠이다. 반응 온도는 900-1150℃이고, 탄소 함유 유기 화합물 대 금속 함유 입자의 비율은 약 1000:1 이상이다. 부가적으로, 철 함유 입자는 알루미늄 또는 탄소같은 화학적 상용성 내열 지지체상에 용착된다.

본 발명에 사용된 초 미세 탄소 피브릴은 직경이 특정 범위내인 얇힌 섬유 응집물 형태이다.

상기 방법에 의해 얻은 초미세 탄소 피브릴로 제조된 응집물의 크기는 일정하지 않고, 그 직경이 0.25mm 이상인 응집물의 상당량이 또한 포함된다. 최대 직경이 0.25mm이하인 0.10-0.25mm 범위 직경인 응집물 50중량% 이상을 포함하는 초미세 탄소 피브릴은 12.8mm직경의 500g 강철 볼은 포함하는 800cm³ 스테인레스 스틸 용기내에서 예를 들면 진동성 볼 분쇄기를 사용하여 35분간 1720rpm에서 미처리 초미세 탄소 피브릴을 처리함에 의해 얻어질 수 있다. 그러나, 이러한 처리는 단지 예이고, 본 방법은 이러한 예에 제한되지 않는다.

초미세 탄소 피브릴이 0.25mm이상 직경의 다량 응집물을 포함할 때, 수지 화합물의 생성 공정시 수지에 잘 분산되지 않고 충분한 전기 전도성을 제공하지 못하여, 기계적 강도가 낮아지고 성능능이 나빠질 뿐만 아니라 성형품의 표면 외관에 거친 열화가 생긴다. 직경이 0.1-0.25mm내인 응집물의 함량이 50%이하일때, 초미세 탄소 피브릴은 충분한 전기 전도성을 제공하지 못하여, 얻은 수지 화합물의 기계적 강도가 나빠진다.

본 발명에 사용된 합성 수지로서, 열가소성 또는 열경화성수지 중 하나가 사용될 수 있다. 열가소성 수지의 예로서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌/프로필렌-스티렌 수지(AES 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-메틸메타크릴레이트-스티렌 수지(ABMS 수지) 아크릴로니트릴-n-부틸아크릴레이트-수티렌 수지(AAS 수지), 고무 타질된 폴리 스티렌(고내충격성 폴리 스티렌), 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리메탈-메타크릴레이트 수지, 폴리비닐 클로라이드 수지, 셀룰로스-아세테이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리 에스테르 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리 페닐렌옥사이드 수지, 폴리케톤 수지, 폴리 설편 수지, 폴리페닐렌 설파이드 수지, 플루오라이드 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 폴리 벤즈이미다졸 수지, 폴리아미드 엘라스토머등이 언급될 수 있다.

열경화성 수지의 예로서, 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 크릴렌 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 에폭시 수지, 아닐린 수지, 푸란 수지, 폴리우레탄 수지등이 언급될 수 있다.

본 발명의 수지 화합물내 초미세 탄소 피브릴의 혼합비는 화합물 100중량부에 대해 0.2-50중량부 범위내이어야 한다. 전기 전도성을 제공하기 위하여, 2-40중량부를 부가하는 것이 바람직하다. 비율이 50중량부를 초과할 때 초미세 탄소 피브릴은 수지와 잘 혼합되지 않기 때문에 잘 분산되지 않고, 수지 자체에 특이적인 성질 및 성형된 수지 화합물의 외관이 상당히 나빠진다. 본 발명의 목적의 본 발명 화합물의 흑도를 단지 얻을려는 것일 때, 화합물 100중량부에 대하여 0.1-5중량부를 부가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 화합물을 제조하는 방법으로서, 공지의 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 수지의 분말 또는 펠릿 및 소기 양의 초미세탄소 피브릴은 먼저 건식 혼합되거나 또는 습식 혼합되고, 가열하면서 롤 혼합기에서 혼합하거나 또는 로우프로 압출시키기 위해 압출기에 공급하고 펠릿으로 절단한다. 또한, 초미세 탄소 피브릴은 수지의 분산액 또는 용액과 액체 매체내에서 혼합 가능하다. 뿔 마스터 뱃치(Wet Master Batch)방법에 의해 그것을 혼합하는 것도 가능하다. 열경화성 수지가 사용될때, 초미세 탄소 피브릴은 각 수지에 대해 적당한 공지 방법을 사용하여 단량체로서 혼합될 수 있다. 또한, 소기 형태로 성형하는 방법으로서, 사출성형, 취입 성형 또는 압착 성형같은 공지 방법이 사용가능하다.

본 발명의 화합물은 전기 전도성 및/또는 흑도를 가지는 발포 수지를 얻기 위하여 발포제를 부가함에 의해 발포된 생성물로 제조될 수 있다. 그러한 발포된 생성물을 제조하는데 상기의 여러 수지 및 엘라스토머가 사용 가능할지라도, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체등과 같은 열가소성 수지 및 열가소성 엘라스토머가 바람직하다. 발포제로서, 여러 수지 발포제, 유기 용매뿐만 아니라 부탄같은 기체가 사용될 수 있다.

본 발명의 전기 전도성 발포체를 제조하는 방법으로 공지의 방법이 사용 가능하다. 예를 들면, 열가소성 수지가 사용될때, 수지 및 소기 양의 초미세 탄소 피브릴은 용융되고 먼저 압출기에 의해 혼합되고, 압출기의 출구 노즐에서 발포되기전에 부탄같은 기체가 주입된다. 이러한 경우에, 초미세 탄소 피브릴 및 수지는 마스터 뱃치를 제조하기 위해 압출기에서 미리 혼합될 수 있고 별도 작업에 의해 발포된다. 또한 기체 대신에 화학적 발포가 사용될 수 있다. 본 발명에 의해 우레탄 포움을 생성시킬때, 초미세 탄소 피브릴은 주 시약 또는 경화제 및 발포제를 혼합하는 과정에서 부가될 수 있다. 그러나, 초미세탄소 피브릴이 혼합기를 사용하여 주 시약 또는 경화제 및 발포제에 분산된다면 이것이 더욱 효과적이다.

본 발명의 화합물은 다른 기관의 표면에 흑도 및/또는 전기 전도성을 제공하기 위해 페인트로서도 유용하다. 기관의 예로서, 여러 수지, 엘라스토머, 고무, 나무, 무기 물질등이 언급될 수 있다. 이들 물질의 성형 생성물에, 여러 발포수지, 발포된 열가소성 엘라스토머 또는 발포 고무가 적용될 수 있다.

예를 들면, 전기 전도성 발포체는 충분한 양의 페인트 또는 페이스트가 발포체에 의해 흡수되도록 용매, 수지 및 탄소 피브릴로 구성되는 페인트 또는 페이스트내 폴리우레탄 포움같은 비전도성 발포체를 먼저 침지시키고, 롤로 압착시킴에 의해 과량의 페인트 또는 페이스트를 제거하고, 마지막으로 용매를 증발시

킴에 의해, 발포체상에 전기 전도성 층을 형성시켜서 제조가능 하다.

본 발명 화합물의 피복된 필름의 소기 두께는 0.1mm 이상이다.

부가적으로, 본 발명에 화합물에 필요하다면, 여러 다른 종류의 탄소피브릴, 카본 블랙, 실리카, 규조토, 분쇄된 석영, 탈크, 점토, 운모, 칼슘 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 유리 분말, 칼슘 카보네이트, 바륨 설페이트, 아연 카보네이트, 산화티탄, 알루미늄, 유리 섬유, 기타 탄소 섬유 및 유기 섬유같은 충전재, 유연제, 가소제, 성형 도움제, 윤활제, 노화방지제 및 UV 흡수제를 포함하는 공지의 부가제가 부가될 수 있다.

[바람직한 구체예의 기술]

본 발명은 실시예에 의해 더 자세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않는다.

첨언하면, 탄소 피브릴 응집물의 직경은 다음 과정에 의해 측정된다.

샘플은 양면의 테이프에 부착되고, 이면은 금 도금되었다. 금 도금표면의 총 12다른 부분은 ×50 배율에서 Hitachi S-510 형 SEM을 사용하여 조사되었다. 각 응집물의 최대직경 및 그들이 차지하는 영역은 선택된 세 평균 조사 지점으로 부터 결정되었다, 0.1-0.25mm직경을 가지는, 응집물의 함량은 다음식을 사용하여 얻었고, 세 번 조사한 결과를 평균하였다.

$$\text{함량} = \frac{0.1 - 0.25 \text{ mm 직경의 응집물 영역의 차지된 영역}}{\text{모든 응집물 영역의 차지된 영역}} \times 100$$

다른 성질들은 다음 방법에 의해 측정되었다.

- Izod 충격 강도 :
(ASTM D256, 23°C에서 1/4 노치)
- 용융 유동 지수 :
(220°C, 10kg중량에서 ASTM D1238 에 기초)
- * (그러나, Nylon 6에 대해서는 230°C, 10kg이 사용되었다)
- 고유의 용량측정 저항성 : (DIN-53596)
- 성형품의 표면 외관 :

길이 80mm, 폭 55mm 및 두께 2mm 테스트 조각이 성형되었다. 테스트 조각의 외관이 측정되었고, 다음 세 부류에 의해 평가되었다.

0 ... 월등한 표면 광택, 매끄러운 표면 및 노출된 탄소 물질 없음. 특별한 외관 문제 없음.

^... 열등한 표면 광택 또는 입자마크 또는 유동 마크같은 최소한 한 형태의 결함반점. 그러나 결함의 정도가 최소이다.

X ... 열등한 표면 광택 또는 입자마크 또는 유동 마크 같은 결함 반점. 다수의 결함반점 또는 심각한 결함이 존재한다. 하나의 반점만이 포함되더라도, 이것은 표면 매끄러움을 상당히 손상한다.

- 색채(L값) :

다수의 광원 스펙트로미터(Suga Testing Machinery KK, Model MSC-1S)

[적용 실시예 1-6 및 참고 실시예 1-8]

ABS 수지 (니폰 신세텍 러버 KK, JSRABS 35) 및 나일론 6(토레이 CM-1017)을 수지로 사용하였다. 초미세 탄소 피브릴은 직경 10nm, 길이 10미크론, 광각 X-레이 산란기로 측정된 총간 거리 3.45A 및 산란각 25.8도를 갖는다. 초미세 탄소 피브릴의 유형, 직경 및 성분은 하기와 같다:

초미세 탄소 피브릴 (A)

응집물 직경 0.11 - 0.25 mm 75wt%

초미세 탄소 피브릴 (B)

응집물 직경 0.11 - 0.25 mm 25 wt%

응집물 직경 0.26 - 0.50 mm 10 wt%

적용 실시예 1-6에서는, 초미세 탄소 피브릴(A)를 사용하였다. 초미세탄소 피브릴(A)는 표1에 제시된 배합표에 기준하여 수지와 건식-혼합시켰다. 혼합물을 압출기에 공급하고 210-230°C에서 펠릿화하였다. 상기 펠릿화 물질을 유사한 온도에서 취입 성형하였다. 길이 80mm, 넓이 55mm, 및 두께 2mm를 갖는 샘플 조각을 고유 용량 저항성 및 표면 외관을 측정하기 위해 제조하고, 반면 길이 63.5mm, 넓이 12.7mm, 및

두께 6.35mm를 갖는 샘플 조각은 충격 강도를 측정하기 위해 제조하였다.

참조 실시예 1에서, 초미세 탄소 피브릴(A)의 55중량부를 혼합하였다. 참고 예 2-4에서는 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 초미세 탄소 피브릴(B)를 사용하였다. 참고 실시예 5-6에서는 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 전기 전도성 카본 블랙(리온 아크조 KK, 케켄 블랙 EC-DJ 5000)을 사용하는 반면, 참고 실시예 7-8에서는 강화형 탄소 섬유 (아사히 카본 파이버 코오퍼레이션, A-6000)를 사용하였다. 이러한 참고 실시예에서, 다른 방법은 상기와 동일했다.

충격 강도, 고유 용약 저항성 및 성형된 표면의 외관은 얻어진 샘플 조각으로 측정하였다. 유동도는 펠릿을 사용하여 측정하였다.

결과는 표 1에 제시하였다.

[표 1]

	적용 실시예 7	적용 실시예 2	적용 실시예 3
(혼합 백합표) { wt 부 ABS 수지	97	95	90
나일론 6 수지			
초미세 탄소 피브릴	(A) 3	5	10
"	(B)		
매켄 블랙 EC			
탄소 섬유 (A-6000)			
(평균 크기) 용융 유량 (g/10 min) (230°C, 10 kg)	35	27	10
이조트 충격 강도 (Kg.cm/cm), (1/4" notch)	10	7	4
고유 용약 저항성 (1.1 cm)	최소 6 × 10 ⁴ 최대 8 × 10 ⁴	2 × 10 ⁴ 4 × 10 ⁴	5 10
성형품의 외관	0	0	0

*7 나일론 6의 경우 230°C, 10 kg 용량에서 측정했다.

[표 1a]

적용 실시예 4	적용 실시예 5	적용 실시예 6	적용 실시예 7	참고 실시예 1	참고 실시예 2
60			99	45	95
	95	90			
40	5	10	1	55	5
흐름 없음	43*1	9*1	40	흐름 없음	5
1	10	7	10	1	3
0.1	2 × 10 ⁴	3 × 10 ⁴	>1 × 10 ⁴	0.04	9 × 10 ⁴
0.2	4 × 10 ⁴	5 × 10 ⁴	>1 × 10 ⁴	0.08	5 × 10 ⁴
0	0			X	

[표 1b]

참고 실시예 1	참고 실시예 2	참고 실시예 3	참고 실시예 4	참고 실시예 5	참고 실시예 6
90	60	95	50	95	90
10	40	5	10	5	10
흐름없음	흐름없음	25	6	32	25
1	1	2	1	6	6
20	0.9	>1 x 10 ¹	180	>1 x 10 ¹	2 x 10 ¹
50	8	>1 x 10 ¹	900	>1 x 10 ¹	9 x 10 ¹
X	X	0	^	X	X

적용 실시예 1-6에 제시된 대로, 본 발명에 걸치 초미세탄소 피브릴을 함유하는 화합물들은, 적용 실시예 2,3을 참고 실시예 2-8과 비교했을 때, 다른 탄소형 물질에 비해 월등한 전기 전도성 부여 효과를 가졌다.

얻어진 화합물들의 성형품의 외관 또한 우수했다. 기계적 강도 및 성형 능력 또한 감퇴하지 않을 것 같다.

비교 실시예 1에서, 다량의 초미세 탄소 피브릴을 첨가했다. 이 경우, 높은 건조 전도성이 얻어지나, 성형 능력이 열등해져 성형을 어렵게 했다. 성형품은 생성되었을때, 극히 열등한 표면 외관을 가졌다.

비교 실시예 2-4에서, 초미세 탄소 피브릴(B)를 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 사용하였다. 이 경우, 탄소 피브릴의 수지 내분산이 열등했고, 성형품의 외관이 철저하게 열등했을 뿐만 아니라 상대적으로 낮은 전기 전도성을 나타냈다. 저하된 성형 능력 때문에 성형 또한 어려웠다.

참고 실시예 5내지 6에서, 카본 블랙을 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 사용하였다. 이 경우, 전기 전도성은 매우 다양했고 기계적 강도가 감소했다. 더욱이, 충전제의 양이 증가했을때 성형능력은 유효하게 감소하였다.

참고 실시예 7 및 8에서, 강화형 탄소 섬유를 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 사용하였다. 강화형 탄소 섬유는 충분한 전기 전도성을 부여하지 않았다. 섬유가 성형품의 표면에 노출되기 때문에 표면 평활성 또한 손상되었다.

[적용 실시예 8, 9]

표 2에 제시된 초미세 탄소 피브릴(A)의 양을 변화시킨 것을 제외하고 적용 실시예 1-6에 사용된 방법에 따라 펠릿 및 테스트 조각을 생성하였다. 얻어진 테스트 조각의 충격 강도, 색, 및 성형품의 외관, 및 펠릿의 유동도를 측정하였다. 결과는 표 2에 제시하였다.

[참고 실시예 9, 10]

초미세 탄소 피브릴(A) 대신 안료용 카본 블랙(미쯔비시 카제이 KK, 미쯔비시 칼라 카본 블랙 #45)의 사용을 제외하고 적용 실시예 7 및 8에 사용된 방법에 따라 펠릿 및 테스트 조각을 생성하였다.

얻어진 테스트 조각의 충격 강도, 색, 및 성형품의 외관, 및 펠릿의 유동도를 측정하였다. 결과는 표 2에 제시하였다.

[표 2]

	적용 실시예 8	적용 실시예 9	참고 실시예 9	참고 실시예 10
(혼합 배합표) 수계(wt 부)	99.7	99.5	99.7	99.5
초미세 탄소 피브릴 (A)	0.3	0.5		
인도 카본 블랙 #1			0.3	0.5
분산제 #2	0.15	0.25	0.15	0.25
용융 유량(μ /10분) (220°C, 10 kPa)	45	42	45	42
이조트 충격 강도 (kPa·cm/cm), (1/4" notch)	15	14	15	13
색 (L 값)	8.99	7.22	9.52	8.99
성형품의 외관	0	0	0	0

*1 미쯔비시 카본 블랙 KK 에 의해 제조된 색 카본 블랙 #45 를 안료용 카본 블랙 으로 사용하였다.

*2 마그네슘-스테인레스를 분산제로 사용하였다.

적용 실시예 8 및 9에서는, 초미세 탄소 피브릴을 착색제로 사용하였다. 통상적인 안료용 카본 블랙을 사용하는 참고 실시예 9 및 10과 비교해볼때, 상대적으로 적은 양으로 유사한 색이 얻어졌다.

[적용 실시예 10-12, 참고 실시예 11-12]

100wt 저밀도 폴리 에틸렌(밀도 0.921g/cm³, 용융 유량 지수(MI) 17g/10분)을 압력 혼동기에 충전하고, 150°C에서 용융시켰다. 표 3에서 제시된 대로, 원하는 양의 초미세 탄소 피브릴 또는 케헨 블랙을 첨가 하고, 압출기로 직선형으로 압출시켜, 펠릿으로 절단하였다. 펠릿을 발포 압출기에 30kg/시간의 속도로 충전하고 180°C에서 용융시켰다. 사출 노즐로부터 부탄 가스가 0.3kg/시간의 속도로 분출되었고, 성분은 혼합중에 냉각하였다. 이어서, 압출기의 선단에 위치하는 환상 압출 고리(60mm 직경)에서 혼합물이 형성 되었다. 포움은 만드렐에 의해 처리되어 시이트가 되었다.

얻어진 폴리에틸렌 시이트를 1.0cm × 1.0cm × 3.55cm 길이의 조각으로 절단하였다.

[표 3]

	적용 실시예			참고 실시예	
	10	11	12	11	12
폴리 에틸렌	100	100	100	100	100
초미세 탄소 피브릴	5	10	15	-	-
케헨 블랙	-	-	-	5	1-0
표면 저항성	3.0×10 ⁴	7.5	1.5	1.0×10 ⁷	5.0× 10

[적용 실시예 13-15, 참고 실시예 13-14]

적용 실시예 13-15에서, 초미세 탄소 피브릴(A)를 세가지 활성 라디칼과 함께 폴리에테르 폴리올(아 값 56)에 첨가하고, 잉크 생성물을 제조하기 위해 고안된 보울 밀을 사용하여 분산시켰다. 이어서, TDI(톨루엔디이소시아네이트)(T-80), DABCO(1,4-디아자바이시클로-2,2,2-옥탄) 및 톨루엔을 용매로 첨가하고, 실온에서 5시간동안, 교반기내에서 반응시켜 우레탄 용액을 얻도록 했다.

참고 실시예 13 및 14에서는, 초미세 탄소 피브릴(A) 대신 케헨 블랙의 사용을 제외하고 상기와 같은 방

법에 의해 우레탄 용액을 제조하였다.

상기 우레탄 용액에 1.0cm × 1.0cm × 3.55cm 길이 직경의 우레탄 포움(Sekisui Kagaku, SKY-12)이 포함되어 있다. 우레탄 용액내에 포움이 완전히 포화된후, 과량의 우레탄 용액을 한쌍의 로울러를 통과시켜 제거한후, 방새 공기 건조시켰다. 건조 샘플로 표면 저항성을 측정하였다.

코우팅의 두께는 전자 현미경으로 포움의 횡단면을 관찰함으로써 측정하였다. 결과는 표 4에 제시하였다.

[표 4]

	적용 실시예			참고 실시예	
	13	14	15	13	14
포움 비율	100	100	100	100	100
TDI	51	51	51	51	51
DABCO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
초미세 탄소 피브릴	3.8	7.6	3.8	3.8*	7.6*
톨루엔	300	300	600	300	300
표면 저항성 (Ohm)	1.4 × 10 ⁸	1.2 × 10 ⁸	1.0 × 10 ⁸	7.5 × 10 ⁸	1.5 × 10 ⁸
코우팅 두께 (미크론)	0.85	1.21	0.08		

* 케엔 블랙을 사용했다.

본 발명에 걸친 수지 화합물은, 특별 구조를 가진 초미세 탄소 피브릴을 사용했으므로 명백히 일관된 우수한 전기 전도성을 갖는다. 본 발명은 동일한 전기 전도성을 얻기 위해 통상적인 전기 전도성 카본 블랙보다 소량의 초미세 탄소 피브릴을 요한다. 또한, 수지가 취급하기 쉽고, 우수한 성형 능력을 특징으로 하므로, 성형품들은 우수한 표면 외관을 갖는다.

본 발명에 걸친 수지 화합물은, 정전기 때문에 노이즈가 없는 우수한 성질을 갖는 물질로서 컴퓨터 하우징, 사무실 자동화장치의 구조품 등, 또는 차폐 또는 전기 절연성을 요하는 장치의 구조품, 또는 전기 케이블 자켓을 위해 효과적이다.

더욱이, 본 발명에 걸친 수지 화합물은, 초미세 탄소 피브릴이 수지에 대한 착색제로 사용되었으므로, 통상적인 안료용 카본 블랙을 사용한 생성물에 비해 우수한 검정색을 갖는다. 그러므로, 동일한 검정색을 얻고, 수지 자체에 특징적인 바람직한 성질을 유지하는데에 소량의 착색제가 요구된다.

더욱이, 본 발명에 걸친 화합물은 이의 우수한 윤활성 때문에 다양한 슬라이딩 부품으로서 사용될 수 있다.

다른 구체에는 하기 특허청구 범위내에 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

합성수지 99.9-50중량부, 및 50 중량%이상 직경이 3.5~70nm이고 길이가 직경의 5배 이상인 서로 얽힌 탄소 피브릴로 구성된 직경 0.10~0.25nm의 응집물 형태이고, 규칙성 탄소 원자들의 실질적으로 연속적인 층들의 외부 영역 및 내부 중심 영역으로 구성되어 상기 외부 및 내부 중심 영역이 피브릴의 원통축을 따라 동축 정렬된 탄소 피브릴 0.1-50 중량부로 구성된 수지 화합물.