

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 3/04
H01B 1/24
C08L 101/00

(45) 공고일자 1995년 10월 19일
(11) 공고번호 특 1995-0012656

(21) 출원번호	특 1990-0007174	(65) 공개번호	특 1991-0006389
(22) 출원일자	1990년 05월 19일	(43) 공개일자	1991년 04월 29일
(30) 우선권주장	평성 1-232428 1989년 09월 07일	일본(JP)	
(71) 출원인	도오카이 카아본 가부시기가이샤 산문지 마사히사 일본국 도오쿄오도 미나도구 기따아오야마 1초메 2반 3고		

(72) 발명자 가타오카 카즈히토
일본국, 시즈오카-켄, 고텐바-시, 가와시마다 940-5
(74) 대리인 박천배

심사관 : 연무식 (책자공보 제4184호)

(54) 전자파 실드용 도전성(導電性) 수지 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전자파 실드용 도전성(導電性) 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전자기기등의 전자파 실드재로서 사용되는 도전성 수지 조성물에 관한 것이다. 컴퓨터로 대표되는 전자기기류의 급속한 발전과, 이들 전자기기류의 부품으로서 플라스틱재의 일반화가 정착함에 따라서, 기기 및 부품의 정전방지, 전자파 실드등의 대책이 중요한 과제로 되어오고 있다.

플라스틱 재료에 정전방지 혹은 전자파 실드 기능을 부여하는 수단으로서, 그 대상이 되는 플라스틱면에 도전성 물질로 도포, 용사(溶射) 혹은 침부하는 방법, 플라스틱 성분속에 도전성 물질을 배합하여, 분산시킨 수지조성물을 목적형상으로 성형하는 방법이 알려지고 있다.

그런데 전자의 경우에는 이차적으로 형성한 도전물질층이 계면박리(界面剝離)를 일으켜 내구성을 손상시키는 문제가 있는 외에, 중량이 높고 원가 상승을 초래하는 불합리한 점이 있다.

이에 반하여 후자의 경우에는 도전성 물질이 플라스틱 조직중에 충전된 복합 형태를 나타내기 때문에 전기한 바와같은 문제는 대폭으로 개선되는 이점이 있다. 종래 이종류의 충전 복합계의 수지조성물에 배합되는 도전성 물질로서, 구리, 철, 은 니켈 등의 분말 섬유 혹은 박편(箔片)이라고 하는 금속계 필러(filler), 카본블랙, 흑연 분말 혹은 탄소섬유와 같은 카본계 필러등이 실용화 되고 있다.

이들 도전성 물질중에서는, 경량성, 재료가격등의 면에서 카본블랙의 적용이 가장 유리하지만, 전자파 실드용으로서 카본블랙 배합량을 극단으로 많이 하지 않는 한 실용수준의 실드성을 부여할 수가 없다.

그런데 다량의 카본블랙을 플라스틱 성분중에 배합하면, 카본블랙의 분산이 불충분하게 되는 외, 수지조성물의 유동성이 저하하여 성형이 곤란하게 되거나, 성형품의 강도 특성이 저하하는 등의 가공성의 점에서 큰 결점이 생긴다. 때문에 종래는 이러한 목적의 수지 조성물에는 소량의 배합으로 높은 도전성 효과가 있는 이른바 도전성 카본블랙을 사용하는 것이 바람직하다고 하고 있다.

이와같은 높은 도전성 효과가 있는 카본블랙은 당업계의 상식으로는 일반적으로 큰 질소흡착 비표면적과 큰 흡유량을 가지는 것이 아니면 아니된다는 것이 경험적으로 알려져 있고, 이와같은 카본블랙으로서 예를 들어 라이오넬 아크조사의 케첸블랙 EC, 미국 캐롯사의 xC72, 아세틸렌블랙등이 있다.

또, 이용도에 사용되는 매트릭스가 되는 수지에 관해서도 여러가지의 것이 있으며, 기계적 성능의 중시되는 나일론, 폴리페닐에테르 수지등의 소위 엔지니어링 플라스틱에 있어서는 카본블랙을 다량으로 배합하면 기계적 강도가 열화돼 버리는 관계로, 도전성이 있는 유리섬유등을 다량으로 배합한 다음, 부차적으로 카본블랙 등의 탄소계 필러를 배합하지 않으면 아니되는 경우도 있다.

이처럼 매트릭스인 플라스틱재의 강도를 열화시키지 않는 다른 의미에서는, 카본블랙 단독의 사용을 피하여 타의 카본계 필러 또는 금속 또는 도전성 세라믹스 필러와를 병용하는 시도도 많이 행해지고

있어, 예를들면 특개소 59-217737호에서는 고밀도 폴리에틸렌 수지에 질소흡착 비표면적이 1,000㎡/g, 흡유량이 380~450ml/100g의 라리오넬 아쿠조사제 케첸 도전성 카본블랙과 흑연분을 혼합사용하는 방법이 제안되고있다.

또 특개소 62-70437호에서는 저밀도 폴리에틸렌에 상기 케첸 도전성 카본블랙 또는 질소흡착 비표면적이 175㎡/g전후, 흡유량이 125ml/100g 전후의 아세틸렌 블랙과 흑연분을 병용하는 제안이 되어 있고, 또 특개소 63-68662호에서는 엔지니어링 플라스틱의 폴리페닐에테르에 다량의 도전성 유리섬유와 함께, 소량의 도전성 카본블랙인 미국 캐롯사제 xC72(질소흡착 비표면적이 약 254㎡/g, 흡유량이 약 178ml/100g)와 흑연분을 병용하는 제안이 돼 있다.

그러나, 이미 기술한 바와같이 큰 질소흡착 비표면적 또 큰 흡유량을 가지는 도전성 카본블랙은 수지의 종류에 따라서는 소량의 배합이어도 수지와의 혼합성이 불량하여 조성물의 유동성을 저하시키거나, 분산이 나쁘기 때문에 제품의 외관이 불량해 진다는 문제점은 미해결로, 뛰어난 가공성과 고성능의 전자파 실드성을 동시에 부여한다는 것은 어려웠다.

또 흑연분말을 카본블랙과 동시에 배합하는 경우에 있어서도, 흑연분말의 형상은 카본블랙에 비해 불균질 또 단일 입자이며, 그 입자경은 10μm 정도로, 동시에 배합되는 종래의 도전성 카본블랙의 30~40mm라는 입자경에 비해 현저히 크기 때문에, 흑연분말을 소량의 카본블랙과 동시에 배합하여도 수지중에 있어서의 흑연 분말의 분산성이 나빠, 흑연 분말의 도전성의 효과를 충분히 발휘 하는 것이 쉽지는 않았다.

그런데 본원 발명의 발명자 등은 충분한 가공성과 높은 전자파 실드성의 동시 부여를 도모할 수 있는 재료에 대하여 예의 검토한 결과, 종래의 당업계의 상식과는 역으로 질소 흡착 비표면적이 종래의 카본블랙보다 작고(즉 입자경이 큰), 또 흡유량이 특정치 이하의 영역에 속하는 카본블랙으로서, 저위의 전기저항치를 가지는 카본블랙을 선정한 경우에는, 다량의 흑연 분말을 동시에 배합하여도 흑연분말의 분산성에는 하등의 문제가 없으며, 그 결과로서 이러한 카본블랙이 가지는 특유의 도전성 효과에 더하여, 흑연분말이 가지는 도전성 기능을 충분히 발휘시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였다.

그리하여 이러한 특유의 도전성 효과를 가지는 카본블랙과 흑연 분말분과를 병용함에 의해서, 상대적으로 뛰어난 가공성을 가지면서 고도의 전자파 실드성을 구비하는 수지 조성물을 얻는 것에 성공하였다.

본 발명의 목적은 뛰어난 전자파 실드성과 양호한 가공성을 갖는 전자파 실드용 도전성 수지 조성물을 제공함에 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 경량이고 용이하게 양산할 수가 있는 전자파 실드용 도전성 수지조성물을 제공함에 있다.

이러한 본 발명의 목적은, 열가소성수지 100중량부에 대하여, 질소흡착 비표면적 50㎡/g 이하, DBP 흡유량 90ml/100g 이하, 압축 전기 비저항(50kg/cm²때) 0.250Ωcm 이하의 성상특성을 가지는 카본블랙 및 흑연 미분말을 합계량으로서 100~600중량부의 비율로 배합함에 의해 달성된다.

본 발명의 전자파 실드용 도전성 수지조성물에 있어서 사용되는 수지로서는 열가소성 수지라면 종류를 불문하고, 예를들면 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지, 초산 비닐계 수지, 또는 이들의 공중합체, 수지등을 들수 있으나, 폴리트로필렌 수지를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

그 이유는 이 수지가 광택성이 특히 뛰어나기 때문에, 본 발명의 수지조성물을 전자파 실드재로서 물품의 외장재에 사용한 경우에 미감이 뛰어나 상품가치가 큰데 있으며, 또 이 수지는 내후성, 내산화성이 카본블랙의 배합에 의해 비약적으로 향상하기 때문이다.

한편, 도전성 필러가되는 카본블랙으로서, 질소흡착 비표면적이 50㎡/g 이하이며 DBP 흡유량이 90ml/100g 이하인 입자성상을 갖고, 동시에 부하압력 50kg/cm²에서의 압축전기 비저항이 0.25Ωcm 이하인 선택적 특성을 갖춘 것을 사용한다.

이와같은 특성을 갖는 카본블랙을 사용하는 이유는, 질소흡착 비표면적이 50㎡/g을 넘고 DBP 흡유량이 90ml/g을 상회하는 종래의 형의 입자성상으로는 배합량을 많이 했을 때의 성형가공성이 현저히 감퇴하고, 또 압축전기 비저항(50kg/cm²때) 이 0.25Ωcm를 넘으면 수지성분에 소정의 전자파 실드효과를 부여하기에 충분한 도전성을 부여할 수가 없게 되기 때문이다.

이와같은 성상특성의 카본블랙은, 예를들면 SRF 혹은 GPF 품종 등 50㎡/g 이하의 질소흡착비표면적과 90ml/100g 이하의 DBP 흡유량의 특성을 갖는 퍼니스블랙에서, 바람직하게는 열이력을 가함에 의해 제조할 수가 있다.

열이력은 카본블랙을 질소, 알곤등의 불활성 가스중에서 1000℃ 이상, 바람직하기는 1200~1500℃의 온도에서 가열함에 의해 행하여진다. 가열온도가 1000℃를 하회하면 도전성의 저해요인이 되는 표면관능기, 특히 키논(quinone)기등의 강고한 래디컬(radical)을 제거할 수가 없어, 본 발명에서 특정하는 성상특성을 얻는 것이 어렵게 된다. 또 상기의 카본블랙과 공용되는 흑연 미분말은, 천연 혹은 인조흑연을 평균입자경100μm 이하로 미(微) 분쇄한 것이 사용된다.

카본블랙과 흑연 미분말의 배합비율은, 중량비 1 : 3~2 : 1, 보다 바람직하기는 1 : 2~3의 범위로 설정하는 것이 적당하며, 이 범위를 벗어나는 경우에는 고도의 전자파 실드 성능 및 가공성을 동시에 부여하기가 어렵게 된다.

이들 카본블랙과 흑연 미분말과로 이루어지는 도전성 필러는, 합계량으로서 열가소성수지 100중량부에 대하여 100~260중량부의 비율로 배합된다.

이 배합비율이 100중량부미만에서는 도전성이 충분히 향상되지 않고, 260중량부를 넘는 고배합 영역에서는 가소화 때의 유동성이 극단으로 저하하여 성형 가공성의 감퇴를 초래한다.

열가소성수지 재료에는 상기의 특정된 카본블랙과 흑연미분말과로 이루어지는 도전성 필러 외에, 필

요에 따라 노화방지제, 난연제, 실린커플링제 무기필 충전제, 활제(滑劑) 등을 첨가할 수가 있다.

본 발명에 의한 전자파 실드용 도전성 수지 조성물을 구성하는 도전성 필러 가운데서, 질소흡착비표면적 500m²/g 이하 및 DBP 흡유량 90ml/100g 이하의 특성을 갖는 카본블랙이 수지의 성형가공성을 개선하는 작용을 한다.

이 종류의 큰 입자경과 스트럭처 발달도가 낮은 카본블랙은 도전성 부여의 면에서는 불리하게 되지만, 이러한 도전성 부족분은 압축전기 비저항(50kg/cm²) 0.25Ωcm 이하의 특성에 의해 보전됨과 동시에, 양호한 도전성의 흑연 미분말의 배합으로 도전성을 한층 효과적으로 향상시킬 수가 있다.

따라서, 카본블랙 특유의 네트워크 도전작용과 흑연고유의 분산도전작용이 상승하여 전자파 실드 성능의 고도화에 기여하고, 동시에 가공면에서 유리한 카본블랙 입자성상의 기능에 기인하여 상대적으로 양호한 성형가공성이 부여된다.

본 발명에 있어서의 카본블랙의 각 특성은, 하기와 같이 하여 측정한다.

(1) 질소흡착 비표면적

ASTM D 3037-86 "Standard Test Method for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Absorption" Method B에 의해 측정한다.

(2) DBP 흡유량

JIS K6221(1982) 「고무용 카본블랙의 시험방법」 6.1.2면 흡유량 A방법에 따른다.

(3) 압축전기 비저항

JIS K1469 「전기저하율 측정법」에 의해 측정한다.

이하 본 발명의 실시예를 비교예와 대비하여 설명한다.

[실시예 1~6, 비교예 1~3]

도전성 필러가 되는 카본블랙으로서는 표 1에 나타난 3종류의 것을 사용하고, 흑연 미분말로서는 평균입자경 8μm의 인조흑연분말 [도오카이 카아본(주)제]를 사용했다.

또, 열가소성 수지로서는, 비중 0.90, 멜트 인덱스(MI) 30의 폴리프로필렌(도쿠야마 소다쓰(주)제, MS-6인)을 사용했다.

[표 1]

성 상 특 성	A ¹⁾	B ²⁾	C ³⁾	D ⁴⁾
질소흡착비표면적(m ² /g)	27	971	80	25
DBP 흡유량(ml/100g)	87	362	100	85
압축전기비저항(Ωcm)				
50kg/cm ² 때	0.22	0.18	0.30	0.14
100kg/cm ² 때	0.15	0.14	0.19	0.11

표주 : 1) 도오카이 카아본(주)제 시스트 V.

2) 케첸블랙 EC.

3) 도오카이 카아본(주)제 시스트 3.

4) 도오카이 카아본(주)제의 시스트 V를 질소가스 분위기중, 1300℃에서 2시간 가열하여 열 이력을 부여한 카본블랙.

상기의 폴리프로필렌 수지 100중량부에 카본블랙(CB)A, B 및 C와 흑연(G)미분말을 배합비율을 바꾸어 배합하고, 라보 플라스틱(Labo Plastomil1) [도요 세이키(주)제]로 혼련하여 수지조성물을 얻었다.

이어서, 각 수지조성물을 프레스 성형에 의해 중형 150mm, 두께 2.5mm의 치수로 성형했다. 획득한 각성형체에 대해서, 어드밴테스트(Advantest)법 (어드밴테스트사제 실드 평가기, TR173011A사용)에 의한 100~1000MHz 범위의 실드특성, 및 JIS K7210 「열가소성 플라스틱의 흐름 시험법」에 준하여 온도 230℃±0.2℃, 하중 10kg에 의한 유동특성(가공성)을 각각 측정했다.

그들 결과를, 배합조건과 대비하여 표 2에 나타냈다. 더구나, 표 2에 있어서, dB(데시벨)은 감쇠율을 나타내고, 전자파 강도 100이 10에, 즉 1/10로 감쇠한 경우를 20dB, 100이 1에 즉 1/100로 감쇠한 경우를 40dB로 나타낸다. 또 표 2의 MFR값(Melt Flow Rate)(g/10min)이란 JIS K7210에 기초한 시험값이며, 일정중량의 시료를 실린더에 넣어서 230℃에 가열하고, 10kg의 하중을 걸었을때, 실린더 하단이 다이(die)에서 유출하는 시료의 중량을 나타낸다. 따라서, MFR 값이 높을수록 시료(수지)의 유동성(가공성)이 양호하다.

[표 2]

예	카본블랙의 종 류	도전성 필러배합		전계실드효과 (dB)			유통특성(가공성) MFR값(g/10min)
		(CB : G) 중량비	함께배합 미분 (중량부)	100MHz	500MHz	1000MHz	
실시예 1	A	1 : 2	140	40	37	34	20.4
" 2	"	1 : 2	160	50	44	41	8.3
" 3	"	1 : 2	200	50	50	49	2.3
" 4	"	1 : 2.4	250	50	58	57	0.15
" 5	D	1 : 2	140	50	44	42	22.0
" 6	"	1 : 2	160	50	50	49	9.0
비교예 1	B	1 : 4	82	48	37	31	14.0
" 2	"	1 : 2	108	50	56	55	0.00
" 3	"	10 : 0	30	48	37	32	0.04
" 4	A	1 : 2	80	32	22	13	25.8
" 5	"	1 : 2	300	50	60	57	0.00
" 6	C	1 : 2	200	50	49	47	0.10

표 2의 결과에서, 카본블랙 A, 특히 카본블랙 D를 사용한 실시예에 의한 수지조성물은 카본블랙 B를 사용한 비교예에 비하여 고도의 전자파 실드 성능과 상대적으로 양호한 가공성을 병유하고 있음을 확인할 수 있다.

또한 실시예 4의 조성배합물을 연속혼련기로 혼련하여, 사출성형(180~220℃, 사출압력 135kg/cm²)한 바, 굽힘강도(JIS K7203) 380kg/cm²의 고강도 성형체가 치수안정성 좋게 형성됐다.

이상과 같이, 본 발명에 의하면 카본블랙을 함유한 카본계의 도전성 필러를 사용하여, 고도의 전자파 실드성능과 양호한 가공성을 동시에 갖춘 수지조성물을 제공할 수가 있다.

따라서, 경량이며 성형 양산성이 풍부한 전자파 실드용 수지조성물을 값싸게 공급함이 가능하게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지 100중량부에 대하여, 질소흡착비표면적 50m²/g 이하, DBP 흡유량 90ml/100g 이하, 압축전기 비저항(50kg/cm²때) 0.25Ωcm 이하의 성상특성을 갖는 카본블랙 및 흑연 미분말을 함계량으로서 100~260중량부의 비율로 배합하여 이루어지는 전자파 실드용 도전성 수지조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 카본블랙과 상기 흑연 미분말의 배합비율이 중량비로 1 : 3~2 : 1의 범위인 전자파 실드용 도전성 수지조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 흑연미분말의 평균입자경이 10μm 이하인 전자파 실드용 도전성 수지조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 카본블랙과 상기 흑연미분말의 배합방류이 중량비로 1 : 2~3의 범위인 전자파 실드용 도전성 수지조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 카본블랙이 질소흡착비표면적 50m²/g 이하, DBP 흡유량 90ml/100g 이하의 특성을 갖는 카본블랙을 불활성 가스중에서 1000℃ 이하로 가열하여 얻어지는 전자파 실드용 도전성 수지조성물.