

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶

C08L 101/00
 C08L 21/00
 C08L 77/00
 C08L 67/00

(45) 공고일자 2005년09월02일
 (11) 등록번호 10-0486037
 (24) 등록일자 2005년04월20일

(21) 출원번호	10-1997-0070004	(65) 공개번호	10-1998-0064270
(22) 출원일자	1997년12월17일	(43) 공개일자	1998년10월07일

(30) 우선권주장	08/768,543	1996년12월18일	미국(US)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엘.피. 미국, 오하이오 44311-1059, 아크론, 388 사우스 메인 스트리트
-----------	---

엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200

(72) 발명자	파텔 라만 미국, 오하이오 44313, 아크론, 578 캔 밸리 드라이브 압두-사벳 사벳 미국, 오하이오 44313, 아크론, 3568 놀우드 레인
----------	---

왕 흐시엔-창
미국, 텍사스 77401, 벨레어, 536 칼리지 스트리트

(74) 대리인	목영동
----------	-----

심사관 : 홍성란

(54) 다성분열가소성탄성중합체조성물

요약

본 발명은 비극성 고무 및 극성 고무를 함유하는 고 용융 열가소성 중합체를 배합시킴으로써 제조하며, 양호한 오일 내팽윤성 및 양호한 고온 최종 용도를 갖는 열가소성 탄성중합체 조성물에 관한다. 이와는 다르게, 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 둘다를 함유하는 고 용융 열가소성 중합체는 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 둘다를 함유하는 폴리올레핀 열가소성 중합체와 배합된다. 본 조성물은 동적으로 가황처리된다. 경화된 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물은 경도, 인장강도, 모듈러스, 유연성과 같은 최종 용도 특성이 양호하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 양호한 오일내 내팽윤성 및 고온의 최종 사용 온도(특히 고온의 오일내)를 갖는 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 같은 고 용융 열가소성 중합체(공업용 수지)를 베이스로 하는 조성물에 관한다.

지금까지, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀이 열가소성 탄성중합체의 가소성 성분으로서 이용될 경우 이것은 150 °C 미만의 최종 사용 온도를 가졌다. 따라서, 이들 조성물은 고온 상황에 부딪치게 되고 낮은 오일 팽윤성이 바람직한 차량의 후드 제품에서와 같은 최종적인 사용 용도가 제한되었다.

Coran 및 Patel의 미국 특허 제 4,409,365 호는 모노올레핀 고무 및 니트릴 고무를 포함하고 양호한 내오일성을 갖는 열가소성 고무 배합물에 관한다.

Puydak, Hazelton 및 Ouhadi의 미국 특허 제5,073,597호는 양호한 인장 강도를 갖는 동적으로 가황처리된 조성물에 관하며 제1의 부틸 또는 할로부틸 고무-베이스 탄성중합체 및 정질 폴리올레핀 수지의 매트릭스내 제 2 의 EPM 및/또는 EPDM 탄성중합체를 포함한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

동적으로 가황처리된 다성분의 고 용융 열가소성 탄성중합체 조성물은 C₂₋₈ 단량체, 예를들어 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로부터 제조한 것과 같은 폴리올레핀 열가소성 중합체 및 예를들어 폴리에스테르 또는 흑종의 폴리아미드와 같은 공업용 수지와 같은 고 용융 열가소성 중합체와 이 내부의 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 이들의 조합물의 배합물을 함유한다. 바람직한 열가소성 탄성중합체 조성물은 하나 이상의 극성 고무 및 하나 이상의 비극성 고무를 갖는 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체를 함유한다.

열가소성 탄성중합체 조성물은 고무 및 폴리올레핀 열가소성 중합체의 배합물을 동적으로 가황처리하고 고무 및 고 용융 열가소성 중합체의 배합물을 동적으로 가황처리한 다음 두 배합물을 함께 배합하는 것과 같은 여러가지 방법으로 조제할 수 있다. 이와는 다르게, 2가지의 상이한 열가소성 중합체는 배합되고 여기에 고무를 가하여 동적으로 가황처리할 수 있다. 배합 절차와 관계없이 중합체 배합물내 고무의 양, 예를들어 극성 및/또는 비극성 고무의 양은 광범위하게 달라질 수 있고 폴리올레핀 열가소성 중합체 및 고 용융 중합체의 양도 서로에 대하여 달라질 수 있다. 또 다른 조제 방법은 비극성 고무 및 극성 고무를 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체와 배합하고 고무를 동적으로 가황처리하는 것이다. 종래의 가황처리제 및 촉진제는 일반적으로 높은 정도의 경화(예를들어 90 % 이상)가 용이하게 얻어지는 동적 가황처리시 경화를 촉진시키기 위하여 이용된다. 게다가, 본 발명의 열가소성 탄성중합체 조성물은 가소제, 촉진제, 가공 오일등과 같은 일반적인 종래의 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명의 동적으로 가황처리된 열가소성 탄성중합체 조성물은 낮은 오일 팽윤성 및 고 용점을 보인다.

발명의 구성 및 작용

동적으로 경화된 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물은 일반적으로 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체 또는 공업용 수지 및 임의로 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체를 포함한다. 고 용융 중합체는 150 °C 이상, 바람직하게는 175 °C 이상, 바람직하게는 200 °C 이상의 용점을 갖는 것들이므로 일반적으로 폴리올레핀 열가소성 중합체를 포함하지 않는다. 이러한 고 용융 중합체는 예를들어 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 이들의 공중합체등과 같은 여러가지 공업용 수지를 포함하며 폴리아미드 및 폴리에스테르가 바람직하다.

적당한 열가소성 폴리아미드 중합체에는 중합체 쇄내에 반복적인 아미드 단위를 갖는 단독중합체, 공중합체 및 삼중합체와 같은 열가소성 정질 또는 무정질 고분자량 고체 중합체가 포함된다. 섬유 제조 및 성형용 나일론은 둘다 적당한 폴리아미드 수지이다. 시판되는 나일론은 본 발명의 실시에 유리하게 사용될 수 있을 것이다. 적당한 폴리아미드의 예에는 나일론 6, 폴리프로피오락탐(나일론 3), 폴리에난토락탐(나일론 7), 폴리카프릴락탐(나일론 8), 폴리라우릴락탐(나일론 12)등과 같은 폴리락탐 ; 폴리아미노운데카노산(나일론 11)과 같은 아미노산의 단독중합체 ; 폴리파롤리디논(나일론 4) ; 나일론 6,6, 폴리테트라메틸렌아디프아미드 (나일론 4,6), 폴리테트라메틸렌옥살아미드(나일론 4,2), 폴리헥사메틸렌아젤아미드(나일론 6,9), 폴리헥사메틸렌세박아미드(나일론 6,10), 폴리헥사메틸렌이소프탈아미드(나일론 6,10), 폴리헥사메틸

렌도데카노산(나일론 6,12)등과 같은 디아민 및 디카복실산의 코폴리아미드 ; 방향족 및 부분적으로 방향족인 폴리아미드 ; 카프로락탐 및 헥사메틸렌아디프아미드(나일론 6/6,6)의 코폴리아미드 또는 예를들어 나일론 6/6,6/6,10 과 같은 삼중합아미드 ; 폴리에테르 폴리아미드와 같은 블럭 공중합체 ; 또는 이들의 혼합물이 있다. 적당한 폴리아미드의 추가적인 예는 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2 판, Vol.1, p.315-476에 기술되어 있다. 본 발명에 사용되는 바람직한 폴리아미드는 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 6,6, 나일론 6,9, 나일론 6,10 및 나일론 6/66 이다. 매우 바람직한 나일론은 나일론 6 이다. 폴리아미드는 일반적으로 약 10,000 - 약 100,000, 바람직하게는 약 30,000 - 약 50,000 의 수평균분자량을 가진다.

폴리에스테르 중합체는 폴리에스테르 단독중합체, 폴리에스테르 공중합체, 폴리에스테르 블럭 공중합체 또는 폴리카보네이트등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 여러가지 폴리에스테르는 방향족 또는 지방족 또는 이들의 조합물일 수 있으며 일반적으로 직접 또는 간접적으로 총 약 C_{8-15} 를 갖는 방향족 디이산 또는 총 C_{2-20} , 바람직하게는 약 C_{3-15} 를 갖는 지방족 디이산과 총 C_{2-12} , 바람직하게는 약 C_{2-4} 를 갖는 글리콜과 같은 디올을 반응시켜 유도한다. 일반적으로 폴리에틸렌테트라프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테트라프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리나프틸렌프탈레이트등과 같은 방향족 폴리에스테르가 바람직하다. 매우 바람직한 폴리에스테르는 폴리부틸렌테트라프탈레이트이다. 여러가지 폴리카보네이트 또한 이용할 수 있으며 카본산 에스테르도 동일하다. 적당한 폴리바카보네이트는 비스페놀 A, 즉 폴리(카보닐디옥시 1,4-페닐렌이소프로필리덴-1,4-페닐렌)을 베이스로 한다. 여러가지 에스테르 중합체는 C_{2-6} 을 갖는 글리콜(예를들어 폴리에틸렌 글리콜) 또는 C_{2-6} 을 갖는 알킬렌 옥사이드에서 유도된 폴리에테르와 같은 하나 이상의 고무질 블록 및 하나 이상의 폴리에스테르 블록을 함유하는 것들과 같은 블럭 폴리에스테르를 또한 포함한다. 바람직한 블록 코-폴리에스테르는 DuPont 사가 Hytrel로 시판하는 폴리부틸렌테트라프탈레이트-폴리에틸렌 글리콜이다.

폴리페틸렌 옥사이드는 여러 가지 상업적 공급원에서 유도될 수 있으며 또한 이들이 일반적으로 150°C 이상, 바람직하게는 175°C 이상, 바람직하게는 200°C 이상의 유리전이온도 또는 융점을 가질 수 있게 하는 분자량을 가진다.

하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체(예를들어 나일론 및/또는 폴리에스테르)의 양은 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체의 총중량 및 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체의 총중량을 기준으로 하여 일반적으로 약 5 - 95 중량 %, 바람직하게는 약 30 - 70 중량 %, 바람직하게는 약 40 - 60 중량 % 이다.

하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체는 C_{2-8} 을 갖는 α -올레핀 단량체에서 유도되거나 제조된다. 이러한 중합체는 바람직하게는 종래의 공정으로 제조되는 정질 고분자량 고체 중합체이다. 또한 이러한 중합체는 일반적으로 이소택틱 및 신디오택틱 수지이다. 적당한 폴리올레핀 열가소성 중합체의 예에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(1-부텐), 폴리(1-펜텐), 폴리(1-헥센), 폴리(2-메틸-1-프로펜), 폴리(3-메틸-1-펜텐), 폴리(4-메틸-1-펜텐), 폴리(5-메틸-1-헥센) 및 이들의 혼합물이 포함되며 폴리프로필렌이 바람직하다.

본 발명 열가소성 탄성중합체 조성물에 이용되는 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체의 양은 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체 및 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체의 총중량을 기준으로 하여 약 5 - 95 중량 %, 바람직하게는 약 30 - 70 중량 %, 바람직하게는 약 40 - 60 중량 % 이다.

본 발명의 비극성 고무는 일반적으로 EPDM 형 고무, 부틸 고무, 할로겐화된 부틸 고무 및 총 C_{9-20} 의 알킬 스티렌 및 이소부틸렌의 공중합체 및 할로겐화된 이들의 공중합체이다. "비극성" 할로부틸 고무는 고무내에 일반적으로 약 8 중량 % 이하, 바람직하게는 약 5 중량 % 이하, 바람직하게는 약 3 중량 % 이하의 할로겐을 가진다.

EPDM형 고무는 C_{2-10} , 바람직하게는 C_{2-4} 를 갖는 둘 이상의 모노올레핀 단량체 및 하나 이상의 컨주게이팅된 다불포화 C_{5-20} -올레핀을 중합시켜 유도한 삼중합체이다. 상기 모노올레핀은 바람직하게는 식 $CH_2=CH-R$ (식중, R은 H 또는 C_{1-8} 의 알킬이고 바람직하게는 에틸렌 및 프로필렌임)을 가진다. 바람직하게는 에틸렌 및 프로필렌은 50:50 - 75:25(에틸렌/프로필렌)의 중량비로 존재하고 중합체의 약 90 - 98 중량 %를 구성한다. 컨주게이팅되지 않은 다불포화 올레핀은 직쇄형, 분지형, 환형, 가교결합된 고리, 이환식, 융합된 고리, 이환식등일 수 있다. 바람직하게는 이것은 컨주게이팅되지 않은 디엔이다. 바람직하게는 컨주게이팅되지 않은 디엔의 양은 고무의 약 2 - 10 중량 % 이다.

부틸 고무는 가교결합 부위를 제공하는 몇몇의 컨주게이팅된 디엔의 반복단위를 포함하나 주로 이소부틸렌으로부터의 반복단위를 포함하는 중합체이다. 바람직하게는, 부틸 고무의 약 90 - 95 중량 %는 이소부틸렌을 중합시켜 유도한 반복단위이며 상기 반복단위의 약 0.5 - 10 중량 %는 부타디엔, 이소프렌(바람직함), 헥사디엔등과 같은 C_{4-8} 을 갖는 컨주게이

팅된 디엔으로부터 유도된다. 중합체는 할로겐화하여 가교결합 반응성을 더욱 증대시킬 수 있다. 할로겐은 할로겐화된 부틸 고무의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.1 - 8 중량 %, 더 바람직하게는 약 0.5 - 3.0 중량 %의 양으로 존재한다. 바람직하게는 할로겐은 염소 또는 브롬이다.

또다른 적당하고 일반적으로 매우 바람직한 고무는 이소부틸렌 및 알킬스티렌의 공중합체이며 상기 중합체의 약 85 - 99.5 중량 %, 바람직하게는 약 88 또는 90 중량 % 내지 약 98 중량 %는 이소부틸렌에서 유도된 반복단위이고 중합체의 약 0.5 - 15 중량 %, 더 바람직하게는 약 2 - 10 또는 12 중량 %는 알킬스티렌에서 유도된 반복단위이다. 알킬 그룹은 바람직하게는 메틸스티렌 및 바람직하게는 파라-메틸스티렌과 같은 C_{1-4} 를 가진다. 바람직하게는 중합체는 할로겐화된 공중합체의 총중량을 기준으로 하여 약 0.1 - 5 중량 %, 바람직하게는 약 0.5 - 2.0 중량 %의 할로겐을 함유할 있도록 할로겐화된다. 할로겐은 바람직하게는 브롬이다. 바람직하게는 이러한 중합체는 100 °C에서 약 30 - 50의 Mooney ML (1+4) 점도를 가진다. 이러한 중합체는 100 이러한 중합체는 본원에 참고문헌으로 완전히 포함되어 있는 미국 특허 제 5,162,445호에 기술되어 있으며 Exxon Chemical 사가 Exxpro 고무로 시판하고 있다.

바람직한 비극성 고무는 이소부틸렌 및 알킬스티렌의 할로겐화된 공중합체를 포함한다.

하나 이상의 극성 고무는 아크릴 고무, 니트릴 고무, 수소화된 니트릴 고무, 에틸렌-아크릴레이트 삼중합체(삼단량체는 고무에 대한 경화 부위를 제공함)등을 포함한다. 여러 가지 니트릴 고무가 바람직하다. "극성 고무"는 니트릴 고무, 아크릴 고무 또는 아크릴 고무의 공중합체에서와 같이 고무가 수소 또는 탄소를 제외한 질소 또는 산소와 같은 다른 원자들을 함유함을 의미한다.

아크릴 고무는 알킬 부분이 C_{1-10} (C_{1-4} 가 바람직함)을 갖는 알킬 아크릴레이트이다. 구체적인 예로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 에틸-헥실 아크릴레이트등이 포함된다.

기타 적당한 아크릴 고무는 에틸렌 및 상기 열거한 알킬 아크릴레이트의 공중합체를 포함하며 에틸렌의 양은 높은데 예를 들어 바람직하게는 공중합체내 에틸렌 및 아크릴레이트 반복 그룹의 총 몰수를 기준으로 하여 약 10 - 90 몰 %, 바람직하게는 약 30 - 70 몰 %, 바람직하게는 약 40 - 60 몰 %의 에틸렌 반복그룹이다.

기타의 아크릴레이트 공중합체는 에틸렌-아크릴레이트-카복실산의 삼중합체를 포함하며 상기 불포화산은 C_{2-15} , 바람직하게는 C_{2-10} 을 가진다. 이러한 에틸렌-아크릴레이트-카복실산 삼중합체 고무는 DuPont 사에서 시판한다. 더 구체적으로 이러한 삼중합체는 삼중합체내 반복그룹의 총수를 기준으로 하여 일반적으로 약 35 - 80 몰 %, 바람직하게는 약 45 - 55 몰 %의 에틸렌 반복 그룹, 일반적으로 약 0.5 - 10 몰 %, 바람직하게는 약 2 - 8 몰 %의 산 반복그룹 및 일반적으로 약 10 - 60 몰 %, 바람직하게는 약 37 - 50 몰 %의 알킬 아크릴레이트 반복그룹을 함유한다. 반복그룹은 일반적으로 산 관능을 가진다. 구체적으로 시판되는 화합물은 일반적으로 약 50 몰 %의 에틸렌, 약 45 몰 %의 메틸 아크릴레이트 및 약 5 몰 %의 산 관능을 가지는 DuPont 사가 제조한 Vamac G 이다.

니트릴 고무는 C_{4-8} 을 갖는 건주케이팅된 디엔(부타디엔이 매우 바람직함)과 아크릴로니트릴의 공중합체이다. 이들 공중합체내에 아크릴로니트릴 반복단위를 갖는 니트릴 고무는 약 10 - 60 중량 %, 바람직하게는 약 20 - 35 중량 % 와 같이 광범위하게 달라질 수 있다. 이러한 중합체는 업계에 널리 공지되어 있으며 본래적으로 양호한 내오일성을 가진다.

하나 이상의 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 이들의 조합물의 중량은 일반적으로 최종 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물 또는 배합물내 하나 이상의 열가소성 중합체(고 용융 및 폴리올레핀) 및 하나 이상의 고무의 총중량을 기준으로 하여 일반적으로 약 10 - 90 중량 %, 바람직하게는 약 25 - 80 중량 %, 바람직하게는 약 40 - 70 중량 %이다. 극성 고무 및 비극성 고무가 둘다 본 발명 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물내에 사용될 경우 비극성 고무의 양은 비극성 고무 및 극성 고무의 총중량을 기준으로 하여 약 25 - 75 중량 %, 바람직하게는 약 40 - 60 중량 %이다. 따라서, 극성 고무의 양은 약 75 - 25 중량 %, 바람직하게는 약 40 - 60 중량 %이다.

따라서, 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체와 같은 제 1 배합물 및 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체와 같은 제 2 배합물내에 예를 들어 비극성, 극성 또는 둘다와 같은 다수의 하나 이상의 고무 조합물이 가능하다. 또한 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 둘다를, 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체 및 하나 이상의 폴리올레핀 열가소성 중합체를 함유하는 이미 배합시킨 혼합물에 가할 수 있다. 또한 극성 고무 및 비극성 고무를 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체에 가함으로써 본 발명의 또다른 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물을 제조할 수 있다. 극성 및 비극성 고무를 둘다 함유하는 하나 이상의 고 용융 열가소성 중합체의 이러한 구체예는 전체적으로 조성물의 용융온도가 높으므로 바람직하다. 또한 또다른 다

성분 열가소성 탄성중합체 조성물은 알킬 스티렌 및 이소부틸렌의 공중합체와 같은 비극성 고무 및 극성 고무와 하나 이상의 폴리올레핀을 함유하는 것이다. 이러한 열가소성 탄성중합체 조성물은 일반적으로 전체적으로 가장 낮은 융점을 가진다.

본 발명의 여러 가지 배합물 또는 예비배합물에 관계없이 고무 성분은 최종적인 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물의 제조시 흑종의 제조 단계에서 바람직하게는 동적 가황처리하여 경화시킬 수 있다. 예를들어 두 배합물을 개별적으로 제조할 경우(예를들어 고 융점 열가소성 중합체를 함유하는 하나 및 폴리올레핀 열가소성 중합체를 함유하는 다른 하나) 각 배합물을 개별적으로 동적 가황처리시킨 다음 함께 배합할 수 있다. 이와는 다르게, 이들 두 상이한 배합물을 함께 배합한다음 그 안의 고무를 동적으로 가황처리할 수 있다. 따라서, 본 발명은 다수의 상이한 열가소성 고무 예비배합물 또는 최종 배합물을 제조하는데 적용가능할 뿐만 아니라 흑종의 단계에서 상기 배합물내 고무의 경화도 일반적으로 발생할 수 있음을 명백할 것이다. 매우 바람직한 최종 배합물은 이소부틸렌 및 메틸 스티렌의 할로겐화된 공중합체와 같은 경화된 비극성 고무 및 나일론 또는 폴리에스테르와 같은 고 융점 열가소성 중합체로 경화된 극성 고무이다.

고무에 적절한 종래의 경화 또는 가황처리제는 본 발명의 극성 및/또는 비극성 고무를 경화시키는데 이용할 수 있다. 예에는 황 및 황 가황처리제 ; 벤조일 페옥사이드, 디큐밀 페옥사이드, 2,5 디메틸-2,5 디(테트라부틸페옥시)헥산 및 2,2'-비스(테트라부틸페옥시)디이소프로필 벤젠과 같은 여러 가지 유기 페옥사이드 ; 징크 옥사이드 또는 마그네슘 옥사이드와 같은 금속 옥사이드 ; 여러 가지 말레이미드와 같은 공-경화제 ; 본원에 참고문헌으로 완전히 포함된 미국 특허 제5,073,597 호에 열거된 모든 것이 포함된다. 또한, 본원에 참고문헌으로 완전히 포함되어 있는 Martin Van Duin 및 Aniko Souphanthong 의 "The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM : I 부 Evidence for Methylene Crosslinks", Rubber Chemistry and Technology, vol.68, pp717-727, 1995에 열거된 바와 같은 여러 가지 폐놀-포름알데하이드 수지 뿐만 아니라 업계 및 문헌상에 공지된 여러 가지 폐놀계 수지를 이용할 수 있다.

중합체 광 안정화제로서 일반적으로 이용될 수 있는 흑종의 입체장애된 아민은 예기치 않게도 할로부틸 고무용의 경화제로서 작용한다는 것 또한 밝혀졌다. 이러한 부류의 경화제는 N,N'비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-페페리디닐)-1,6-헥산-디아민의 Chemical Abstract 서비스 네임을 갖는 Chimassorb 944LD, 2,4,4-트리메틸-1,2-펜타민 및 2,4,6-트리클로로 1,3,5 트리아진을 포함하는 중합체를 포함한다.

경화제의 양은 일반적으로 업계에 잘 인지된 바와 같이 이용되는 형태 및 특히 의도하는 경화 정도에 따라 달라질 것이다. 예를들어, 황의 양은 일반적으로 고무 100 중량부당 약 1 - 5, 바람직하게는 약 2 - 3 중량부이다. 극성 또는 비극성 고무 100 중량부를 기준으로 하여 페옥사이드 경화제의 양은 일반적으로 약 0.1 - 2.0 부, 폐놀 경화 수지의 양은 일반적으로 약 2 - 10 중량부, 입체장애된 아민의 양은 약 0.1 - 2 중량부이다.

할로겐화된 부틸 고무 또는 흑종의 할로겐화된 고무를 이용할 경우, 할로겐화 수소의 포착제로서 작용할 수 있도록 마그네슘 옥사이드와 같은 소량의 알카리 토금속 옥사이드 화합물을 할로겐화된 고무 매 100 중량부당 약 3 중량부 이하, 바람직하게는 약 2 중량부 이하의 양으로 사용한다. 업계 및 문헌 상에 공지된 것과 같은 종래의 촉매(촉진제) 또한 사용할 수 있다. 예를들어, 염화주석, 살리실산, 파라-톨루엔 설폰산, 염화 아연등과 같은 적당한 양의 여러 Freidel Crafts 촉매들을 사용할 수 있다.

경화제 및 촉진제의 양은 경화도, 즉 경화성 고무의 90 % 이상, 바람직하게는 95 또는 96 % 이상, 바람직하게는 97 또는 98 % 이상이 23 °C에서 특정 고무용의 적당한 용매내에서 추출할 수 없는 정도이다. 적당한 용매는 크실렌, 싸이클로헥산, 아세톤, 헥산, 톨루엔 등을 포함한다.

본 발명의 여러 배합물 또는 조성물은 여러 첨가제를 종래의 양 또는 적당한 양으로 함유할 수 있다. 예를들어 클레이, 실리카, 텔크, 산화 아연등과 같은 여러 가지 충전제 또는 보강제를 사용할 수 있다. 또한, 티타늄 디옥사이드, 카본블랙 등과 같은 여러 가지 안료 또는 착색제 또한 사용할 수 있다. 기타의 첨가제에는 여러 산화방지제, 여러 가지 입체장애된 아민과 같은 여러 자외선 안정화제, 여러 가지 안정화제, 여러 가지 가공 오일, 여러 가지 윤활제(예를들어, 올레아미드), 여러 가지 대전방지제, 여러 가지 왁스, 여러 가지 난연제, 여러 가지 가소제 및 여러 가지 다른 업계에 공지된 첨가제들이 포함된다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 여러 가지 배합물은 동적으로 가황처리된다. 동적 가황처리란 열가소성 물질의 융점 이상의 온도를 포함하는 배합물의 융용 조건하 경화온도에서 전단하에 본 발명 조성물의 극성 및/또는 비극성 고무를 가황처리하는 것을 의미한다. 따라서, 고무는 일반적으로 하나 이상의 열가소성 중합체와 배합되면서 가교결합된다. 따라서, 고무는 동시에 가교결합되고 열가소성(예를들어, 폴리에스테르) 매트릭스내에 미세한 입자의 "마이크로 젤"로서 분산될 수 있다. 고 전단 공급원은 Brabender 혼합기, Banbury 혼합기, 트윈 스크류 압출기를 포함하는 압출기 등을 포함한다.

본 발명 조성물의 독특한 특성은 탄성중합체 고무 부분이 가교결합될지라도 압출, 사출성형, 압축성형등과 같은 종래의 열가소성 물질 가공 기법 및 장치로 조성물을 가공 및 재가공할 수 있다는 것이다. 본 발명 열가소성 탄성중합체의 이점은 조각, 단편 등을 수거하여 재가공할 수 있다는 것이다.

동적 가황처리는 일반적으로 Brabender 와 같은 혼합 장치에 하나 이상의 극성 및/또는 비극성 고무, 여러 가지 열가소성 물질, 여러 가지 촉진제 등을 가하고 조성물을 열가소성 물질의 용점 이상의 온도로 가열 및 혼합하는 것을 포함한다. 혼합 온도는 일반적으로 약 180 – 260°C, 바람직하게는 약 200 – 230 °C 이다. 경화제를 가한 후에 조성물을 혼합하고 토크 커브 수준을 벗어날때에 이르르면 추가로 짧은 시간 (예를들어, 2 분) 동안 조성물을 혼합시킨다. 혼합 및 경화 후, 열가소성 탄성중합체 조성물을 Brabender 혼합기로부터 분리하고 혼합기에 되돌려 재혼합한 다음 다시 분리하고 팬케이크 모양으로 냉온 압착한 다음 테스트용 플레이트로 압축성형하였다.

본 발명의 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물은 예를들어 70 시간동안 150 °C 에서 약 55 또는 50 이하, 바람직하게는 약 45 이하, 바람직하게는 약 40, 35 또는 30 이하의 값과 같은 낮은 오일 팽윤성과 같은 양호한 고온 내성을 포함하는 여러 가지 바람직한 특성들을 가진다. 열가소성 탄성중합체 조성물은 바람직하게는 고 용점을 가지며 특히 하나 이상의 고용융 열가소성 중합체만을 함유하거나 모든 열가소성 중합체의 총 중량을 기준으로 하여 예를들어 약 20 중량 % 이하, 바람직하게는 약 10 중량 % 이하와 같은 소량의 폴리올레핀을 추가적으로 함유한다. 이러한 용점은 150 °C 이상, 175 °C 이상, 바람직하게는 200 °C 이상이다. 이들 특성은 본 발명의 열가소성 탄성중합체 조성물이 씰, 튜브, 호스, 개스킷, 다이어프램등과 같은 차량용, 특히 열 및 오일이 종종 존재하는 후드 제품하에서 다수의 고온 사용을 적당하게 한다.

본 발명은 본 발명을 예시하고자 하며 그 영역을 재한하고자 하는 것은 아닌 다음 실시예를 참고로 하면 보다 잘 이해될 것이다.

실시예

실시예 1 – 8

표 I에 열거한 2 가지 고무를 점도가 일정할 때까지 Brabender에서 70 rpm 으로 160 °C 에서 함께 배합하고 3 분 동안 혼합시킨 다음 징크 옥사이드 및 징크 스테아레이트를 가하고 rpm 을 증가시켜 온도를 180 °C 로 조절하였다. 피크에 도달할때까지 3 분동안 계속 혼합하였다. Brabender로부터 시료를 분리한 다음 다음 단계를 위하여 냉온 압착하였다.

열가소성 가황처리물(TPV)을 제조하기 위하여 폴리올레핀만을 함유하는 조성물을 얻도록 180 °C 에서 100 rpm 으로 고무 배합물을 혼합하였다. 공업용 수지 (예를들어, 나일론 6, PBT)를 함유하는 조성물을 위하여 220 – 240 °C에서 혼합하였다. 처음 용융을 위하여 혼합물을 추가로 3 분동안 혼합한 다음 경화제를 가하였다. 1 분 후에, 추가의 징크 옥사이드 및 징크 스테아레이트를 가하였다. 경화 피크로부터 3 분동안 계속 혼합하였다. 몇몇 실시예에서는, 이번에 표에 열거한 바와 같은 다른 성분들을 가하고 2 분동안 계속 혼합하였다. 혼합물을 Brabender로부터 분리하고 추가로 1 분동안 혼합하여 위하여 혼합기에 되돌렸다. 혼합물을 냉온 압착하고 가소성 매트릭스로서 폴리프로필렌만을 함유하는 조성물을 위하여 200 °C 에서, 폴리아미드 및 폴리에스테르를 함유하는 조성물을 위하여 250 – 260 °C에서 압축성형하였다.

실시예 1-8의 방법 및 이의 물리적인 데이터는 표 I에 열거하였다. 실시예 1, 2, 3 및 5는 비극성 및 극성 고무와 폴리올레핀 또는 공업용 열가소성 수지의 혼합물로부터 제조한 생성물을 보인다. 실시예 4, 6, 7 및 8은 유사한 고무 혼합물 및 폴리올레핀 및 공업용 수지의 혼합물로부터 제조한 생성물을 보인다. 지시된 온도 및 시간동안 ASTM 3 오일내에 표본을 담가 ASTM D-471에 따라 오일 팽윤성(% 중량 변화)을 측정하였다.

[표 1]

매스터배취 :	1	2	3	4	5	6	7	8
브로모부틸 고무	50	-	-	-	-	-	-	-
Exxpro 고무	-	50	50	50	50	50	50	50
NBR	-	-	-	-	-	-	-	50
HNBR(할로젠판됨)	50	50	50	50	50	50	50	-
징크 옥사이드/징크 스테아레이트	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5
폴리프로필렌	67	67	-	33	-	33	-	33
나일론 6	-	-	-	-	-	33	33	-
PBT	-	-	-	-	67	33	-	-
나일론 12	-	-	67	33	-	-	33	-
SP-1045(페놀 수지)	8	8	4	8	8	8	4	8
ZnO/ZnSt	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5
MgO	1	-	1	1	-	-	1	-
경도, Sore D	42	41	41	33	41	40	38	37
인장강도, psi	1970	2660	2050	2120	1830	1460	2360	2080
M ₁₀₀ , psi	-	1420	1420	1400	-	1250	1780	1500
극한 신장율,(UE),%	250	360	260	260	120	160	200	210
고정인장, %	35	27	65	36	23	22	56	-
오일 팽윤성, 70 시간, 125°C, %	-	74	38	70	41	49	40	61
오일 팽윤성, 70 시간, 150°C, %	-	-	51	118	45	66	56	86

[표 2]

매스터배취 :	9	10	11	12	13	14	15	16
Exxpro 고무	50	50	50	50	50	50	50	50
NBR, Kynac 38.50	50	50	50	50	50	50	-	-
HNBR	0	0	0	0	0	0	50	50
징크 옥사이드/징크 스테아레이트	0.5/0.5	0.5/0.5	0.5/0.5	34/34	17/17	-	-	-
나일론 6	67	67	67	67	67	67	-	-
나일론 12	-	-	-	-	-	-	67	-
PBT	-	-	-	-	-	-	-	67
Chimassorb 9446LD	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
SP-1045	8	4	4	4	4	4	4	8
징크 옥사이드/징크 스테아레이트	1/1	0.5/0.5	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	0.2/0.2	1/1	1/1
MgO	1	1	1	1	1	1	1	-
마그네슘 스테아레이트	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-
Sore D 경도	51	50	48	47	49	48	41	41
인장강도	2770	1600	2920	3010	3080	2540	2050	1830
M ₁₀₀ , psi	2770	-	2790	2370	2470	2390	1420	-
극한 신장율, %	100	40	230	220	170	130	260	120
고정인장, %	-	-	58	60	60	F	65	23
오일 팽윤성, 70 시간, 125°C, %	17	26	28	26	25	27	38	41
오일 팽윤성, 70 시간, 150°C, %	25	29	32	30	29	29	51	45

실시예 9-16

실시예 9 - 16에 대한 혼합 절차는 실시예 1 - 8에 대한 혼합 절차와 동일하였다. 실시예 10 - 15는 경화제가 바뀌었으므로 상이하게 혼합하였다. 먼저 상기 기술한 바와 같이 고무 배합물을 혼합하였다. TPV를 제조하기 위하여 고무 배합물을 220 °C, 100 rpm에서 혼합하였다. 초기 용융 후, 혼합물을 추가로 3분동안 혼합한 다음 페놀 수지를 가하고 추가량의 징크 옥사이드 및 징크 스테아레이트를 가한 다음 Chimassorb 9446LD, 즉, 폴리{6-[1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-S-트리아진-2,4-디일}{[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)이미놀]헥사메틸렌[(2,2,6,6-테트라메틸-4-페리딜)이미놀]}을 가하였다.

경화 피크로부터 3분동안 계속 혼합한 다음 지시한 바와 같이 마그네슘 스테아레이트를 가하고 2분동안 더 계속 혼합하였다. 혼합물을 Brabender로부터 분리하고 냉온 압착한 다음 추가로 1분동안 혼합기로 되돌렸다. 혼합물을 냉온 압착하고 250 - 260 °C에서 압축성형하였다.

실시예 9 – 16 은 공업용 열가소성 수지와 고무의 혼합물을 이용하였다.

표 II에서 명백한 바와 같이, 니트릴 및 이소부틸렌 및 알킬스티렌 (Exxpro 고무)의 할로겐화된 공중합체의 조합물을 사용할 경우 매우 낮은 오일 팽윤치와 함께 양호한 물리적인 특성이 얻어졌다.

[표 3]

시료	17	18	19
Exxpro 고무	30	30	30
N ₆ , PA	20	20	20
아크릴 고무	30	-	-
N ₆ , PA	20	20	20
Vamac G	-	30	30
Uniplex 214*	-	-	10
DIAK-1**	0.25	0.25	0.25
징크 옥사이드	0.5	0.5	0.5
MgO	0.6	0.6	0.6
MD 1024***	0.8	0.8	0.8
포타슘 아이오다이드	0.2	0.2	0.2
Shore D 경도	51	48	35
UTS, psi	3540	3260	2670
M100, psi	2800	2680	2060
UE, %	190	170	190
오일 팽윤성, 70시간, 150°C, %	25	43	36
압축고정, 22시간, 150°C, %	54	67	-

* Uniplex 214 – N-부틸벤젠 설폰아미드

** Diak NO. 1 – 헥사메틸렌 디아민 카바메이트

*** Irganox MD1024 N,N'-비스[3',5'디-t-부틸-4-하이드록시-페닐]프로파닐-하이드라진

실시예 17, 18 및 19 :

먼저 폴리아미드내에서 각각의 고무들을 혼합하여 토크가 레벨을 벗어날때까지 220 °C, 80 rpm에서 Brabender 내에 매스터배취를 만든 다음 2 분간 더 혼합하였다. 배합물을 Brabender에서 꺼내어 냉온 압착하였다. 간단한 배합물로부터 TPV를 제조하기 위하여 220 °C에서 5 분간 80 rpm으로 상이한 배합물들을 함께 혼합한 다음 초기 혼합시간으로부터 5분후에 DIAK-1 및 징크 옥사이드 ; 안정화제, 즉 MgO 와 함께 경화제를 가하고 토크가 최대에 도달하였을 때 MD-1024 및 K 아이오다이드를 가하였다. Uniplex 가소제를 용융물에 가하였다.

고 용접 열가소성 물질만을 사용하는 실시예 17 – 19에서 낮은 오일 팽윤치와 함께 양호한 물리적인 특성을 얻었다.

특허법에 따라 가장 양호한 방법 및 바람직한 구체예를 열거하였으나 본 발명의 영역은 이에 한정되지 않으며 다음 특허 청구 범위의 영역에 의한다.

발명의 효과

본 발명의 열가소성 탄성중합체 조성물은 비극성 고무 및 극성 고무를 함유하는 고 용융 열가소성 중합체를 배합시킴으로써 제조하며, 양호한 오일 내팽윤성 및 양호한 고온 최종 용도를 가진다. 이와는 다르게, 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 둘다를 함유하는 고 용융 열가소성 중합체는 비극성 고무 또는 극성 고무 또는 둘다를 함유하는 폴리올레핀 열가소성 중합체와 배합된다. 본 조성물은 동적으로 가황처리된다. 경화된 다성분 열가소성 탄성중합체 조성물은 경도, 인장강도, 모듈러스, 유연성과 같은 최종 용도 특성이 양호하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 용점이 150°C 이상이고, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌 옥사이드 또는 이들의 공중합체에서 선택되는 하나 이상의 열가소성 중합체;
- b) 부틸 고무, 할로부틸 고무, EPDM 고무, 이소부틸렌 및 C₁-C₄ 알킬 스티렌의 공중합체 및 이소부틸렌 및 C₁-C₄ 알킬 스티렌의 할로겐화된 공중합체에서 선택되는 하나 이상의 비극성 고무;
- c) 아크릴 고무, 니트릴 고무, 수소화된 니트릴 고무, 알킬 아크릴레이트 및 에틸렌의 공중합체, 에틸렌 아크릴레이트 및 카복실산의 삼중합체에서 선택되는 하나 이상의 극성 고무; 및
- d) 보강재, 충전재, 경화 또는 가황처리제, 착색제, 안료, 산화방지제, 자외선 안정화제, 안정화제, 가공 오일, 윤활제, 대전방지제, 난연제, 왁스 및 가소제에서 선택되는 첨가제

의 배합물로 이루어지는 열가소성 탄성중합체 조성물로서, 상기 고무는 90% 이상 경화되고 조성물내 상기 고무의 양은 고무 및 열가소성 중합체의 총 중량을 기준으로 25-80 중량%인 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 고용점 열가소성 중합체가 나일론 6, 나일론 12 또는 폴리부틸렌데레프탈레이트 또는 이들의 조합물이고, 상기 비극성 고무가 이소부틸렌 및 메틸스티렌의 공중합체이며, 상기 극성 고무가 니트릴 고무 또는 할로겐화된 니트릴 고무이고, 상기 고무의 총량이 상기 고무 및 상기 열가소성 중합체의 총 중량을 기준으로 40-70 중량%이며, 상기 비극성 고무의 양이 상기 비극성 고무 및 상기 극성 고무의 총 중량을 기준으로 25-75 중량%인 경화된 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 고무가 동적으로 가황처리된 경화된 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 고무가 동적으로 가황처리되고, 상기 고무의 경화도가 95% 이상인 경화된 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체의 용점이 175°C 이상이고 경화제로서 입체장애된 아민을 포함하는 경화된 열가소성 탄성중합체 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 입체장애된 아민이 N,N' 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-1,6-헥산-디아민, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 및 2,4,4-트리메틸-1,2-펜타민과의 중합체인 경화된 열가소성 탄성중합체 조성물.