(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월07일
(11) 등록번호 10-1610276
(24) 등록일자 2016년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/16 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0172615
(22) 출원일자 2015년12월04일
심사청구일자 2015년12월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002019986 A*
JP2002364630 A
KR1020070012643 A*
KR1020080005941 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성철
서울특별시 송파구 올림픽로 99, 잠실엘스아파트 154동 1301호
조준휘
서울특별시 도봉구 도봉로155길 38-4, 101호
(74) 대리인
특허법인 다해

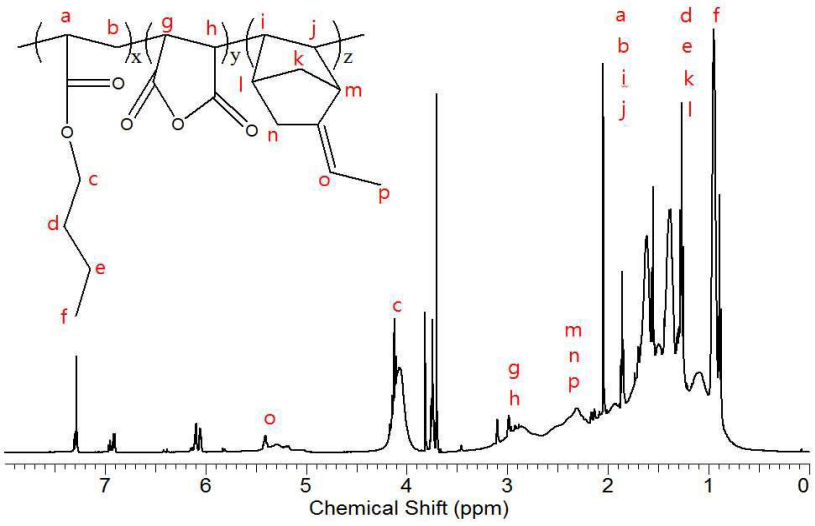
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체와 디엔이 포함된 공중합체가 공가교된 고무 조성물 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체 (EPDM rubber, ethylene-propylene-diene terpolymer); 디엔(dien)을 포함하는 공중합체; 및 공가교제(co-crosslinking agent);를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 이에 의하여, 본 발명은 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 삼원 공중합체에 디엔을 포함하는 공중합체를 공가교시켜 내유성을 향상시킨 고무 조성물을 제조함으로써 다양한 산업용 소재로 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 5/14 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012M3C1A1054503
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 첨단융합기술개발사업
연구과제명 리빙라디칼중합법을 이용한 에코폴리우레탄의 구조제어 및 기능화에 관한 연구
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 디엔을 포함하는 공중합체를 제공하는 단계;

(b) 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계 ; 및

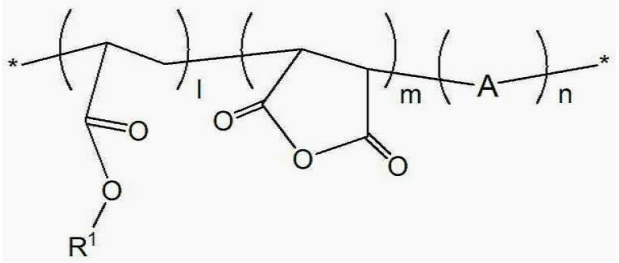
(c) 상기 혼합물에 공가교제를 첨가하고 공가교 반응시켜 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌 -프로필렌-디엔 삼원중합체가 공가교된 고무 조성물을 제조하는 단계;를

포함하고,

단계 (a)는,

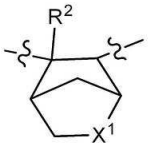
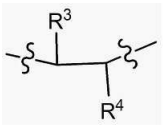
하기 구조식 2로 표시되는 화합물; 하기 구조식 3으로 표시되는 화합물 또는 C3 내지 C10 직쇄형 디엔; 및 말레산 무수물(maleic anhydride);을 공중합하여 하기 구조식 1로 표시되는 디엔을 포함하는 공중합체를 중합하고,

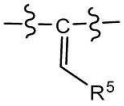
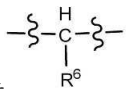
[구조식 1]



구조식 1 에서,

l, m 및 n은 같거나 서로 다르고, 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 중 어느 하나이고,

A는  , 또는  이고,

X^1은  , 또는  이고,

R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^6은 수소원자, 또는 이 중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시 클로알케닐기를 형성하고,

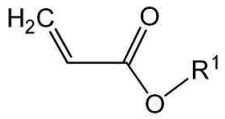
X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이 중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

R^3 및 R^4 중에서 선택된 어느 하나는 C1 내지 C10 알케닐기이고, 나머지 하나는 수소원자, 또는 C1 내지 C1 0 알킬기이고,

R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

상기 디엔을 포함하는 공중합체의 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000이고,

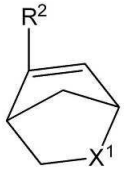
[구조식 2]



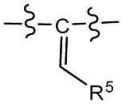
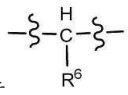
구조식 2에서,

R^1은 수소 원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[구조식 3]



구조식 3에서,

X^1 은  , 또는  이고,

R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2 가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클 로알케닐기를 형성하고,

X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

단계 (a)의 공중합은 라디칼 개시제를 이용한 자유 라디칼 중합에 따라 수행되고,

단계 (a)의 자유 라디칼 중합은,

상기 구조식 2로 표시되는 화합물 100몰부;

상기 구조식 3으로 표시되는 화합물 170 내지 230몰부;

상기 말레산 무수물 20 내지 80몰부; 및

상기 라디칼 개시제 8 내지 15몰부;의 몰비 조건에서 수행되는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체의 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 5-비닐-2-노르보

넨 및 1,4-헥사디엔 중에서 선택된 어느 하나에서 유래한 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공가교제가 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 디벤조일 퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide), 터트부틸 퍼옥시벤조에이트(tert-butyl peroxybenzoate), 터트부틸큐밀 퍼옥사이드(tert-butylcumyl peroxide), 디터트부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 디터트부틸퍼옥시 디이소프로필벤젠(di-tert-butylperoxy diisopropylbenzene), 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥산(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexane) 및 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥사인(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexyne) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계 (c)가, 상기 혼합물에 가교조제를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 가교조제가 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 산화카드뮴(CdO), 산화납(PbO), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO) 및 산화베릴륨(BeO) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 구조식 2에서,

R^2는 C1 내지 C5 알킬기인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 7

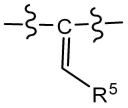
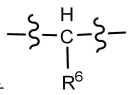
제6항에 있어서,

상기 구조식 2로 표시되는 화합물이 n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 및 n-펜틸 아크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 구조식 3에서,

X^1은  , 또는  이고,

R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C5 알킬기이고,

R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C5 알케닐기이고,

R^2는 수소원자, C1 내지 C8 알킬기, 또는 C1 내지 C8 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C8 시클로알케닐기를 형성하고,

X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않

는 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 구조식 3으로 표시되는 화합물이 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 및 5-비닐-2-노르보넨 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 C3 내지 C10 직쇄형 디엔은 1,4-헥사디엔인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

단계 (b)에서, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체와 디엔을 포함하는 공중합체의 몰비가 1:3 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

단계 (b)의 혼합이 용융에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 고무 조성물의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체와 디엔이 포함된 공중합체가 공가교된 고무 조성물 및 그의 제조방법

에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 디엔이 포함된 공중합체와 가교시켜 개질한 내유성이 향상된 고무 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무는 주쇄에 이중결합이 존재하지 않는 비극성 고무 재료로서 뛰어난 내후성과 내오존성, 열적 안정성, 전기적 특성을 갖고 있어 자동차 부품을 포함하는 산업용 부품의 용도로 다양하게 적용되고 있는데, 일 예로 자동차 보디 실링 부품인 창유리 런채널(Window glass run channels), 전/후 유리몰딩(Front/rear glass molding)과 같은 웨더 스트립(Weather strip) 용도에 광범위하게 적용할 수 있는 대표적인 고무부품 소재이다.

[0003] EPDM 고무는 내오존성, 내열성, 내구성 등의 물성이 우수하여 여러 가지 용도로 사용이 용이하나 비극성이므로 알루미늄, 철, 폴리에스테르, 목재 등과 같은 극성기재와의 상용성이 좋지 않고, 특히 물질이 기름에 의하여 성능 저하를 일으키지 않는 성질인 내유성이 취약하여 그 사용 범위가 제한되어 왔다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 폴리올레핀계 수지를 화학적으로 에칭하여 극성기를 부여하거나, 극성이 강한 용매를 이용하여 표면을 전처리하는 프라이머 방법이나, 극성기를 폴리올레핀 주쇄에 그래프팅시켜 극성을 증진시키는 방법 등이 강구되어왔다. 그러나 이러한 방법들은 올레핀 고분자 사슬의 개질 효율이 낮고, 추가적인 공정을 필요로 하거나, 개시된 사슬끼리의 결합으로 원하는 구조의 그래프트 공중합체를 얻기 어렵다는 문제점이 있었다. 이에 따라 더욱 효과적으로 EPDM의 내유성을 향상시키는 방법에 관한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1359706호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 삼원 공중합체에 디엔을 포함하는 공중합체를 공가교시켜 내유성을 향상시킨 고무 조성물을 제조함으로써 다양한 산업용 소재로 활용하는 데 있다.

과제의 해결 수단

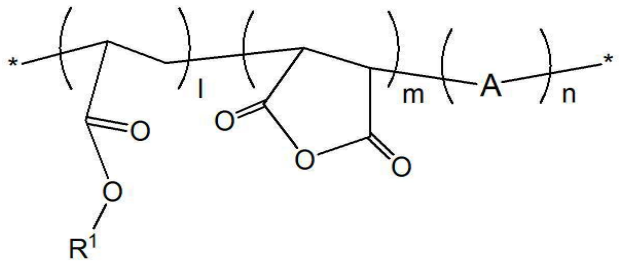
[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0008] 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체 (EPDM rubber, ethylene-propylene-diene terpolymer); 디엔(dien)을 포함하는 공중합체; 및 공가교제(co-crosslinking agent);를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.

[0009] 상기 고무 조성물의 일부 또는 전부가 공가교제(co-crosslinking agent)에 의해 공가교(co-crosslinking)될 수 있다.

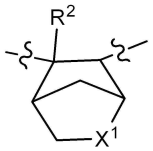
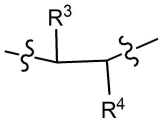
[0010] 상기 디엔을 포함하는 공중합체가 하기 구조식 1로 표시되고,

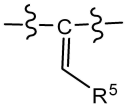
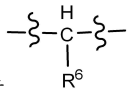
[0011] [구조식 1]

[0012] 

[0013] 구조식 1에서,

[0014] l, m 및 n은 같거나 서로 다르고, 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 중 어느 하나이고,

[0015] A는  , 또는  이고,

[0017] X^1은  , 또는  이고,

[0018] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0019] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0020] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클로알케닐기를 형성하고,

[0021] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0022] R^3 및 R^4 중에서 선택된 어느 하나는 C1 내지 C10 알케닐기이고, 나머지 하나는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0023] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0024] 상기 디엔을 포함하는 공중합체의 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000일 수 있다.

[0025] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체의 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 5-비닐-2-노르보넨 및 1,4-헥사디엔 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0026] 상기 공가교제가 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 디벤조일 퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide), 터트부틸퍼옥시벤조에이트(tert-butyl peroxybenzoate), 터트부틸큐밀 퍼옥사이드(tert-butylcumyl peroxide), 디터트부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 디터트부틸퍼옥시 디이소프로필벤젠(di-tert-butylperoxy diisopropylbenzene), 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥산(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexane) 및 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥사인(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexyne) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0027] 상기 고무 조성물이 가교조제를 추가로 포함할 수 있다.

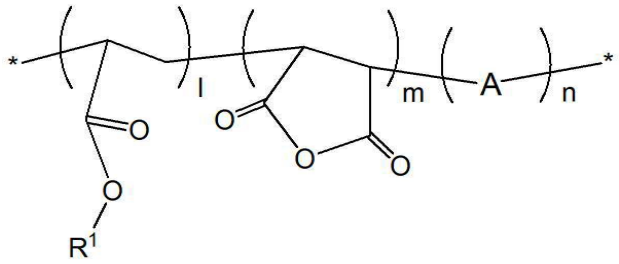
[0028] 상기 가교조제가 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 산화카드뮴(CdO), 산화납(PbO), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO) 및 산화베릴륨(BeO) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0030] (a) 디엔을 포함하는 공중합체를 제공하는 단계; (b) 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 혼합물에 공가교제를 첨가하고 공가교 반응시켜 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체가 공가교된 고무 조성물을 제조하는 단계; 를 포함하는 고무 조성물의 제조방법이 제공된다.

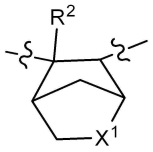
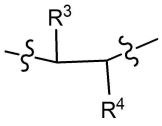
[0031] 단계 (a)가, 하기 구조식 2로 표시되는 화합물; 하기 구조식 3으로 표시되는 화합물 또는 C3 내지 C10 직쇄형 디엔; 및 말레산 무수물(maleic anhydride);을 공중합하여 하기 구조식 1로 표시되는 디엔을 포함하는 공중합체를 중합하고,

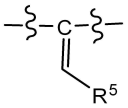
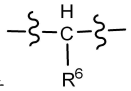
[0032] [구조식 1]

[0033] 

[0034] 구조식 1에서,

[0035] l, m 및 n은 같거나 서로 다르고, 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 중 어느 하나이고,

[0036] A는  , 또는  이고,

[0038] X^1은  , 또는  이고,

[0039] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0040] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0041] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클로알케닐기를 형성하고,

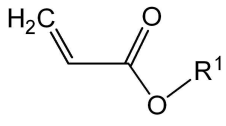
[0042] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0043] R^3 및 R^4 중에서 선택된 어느 하나는 C1 내지 C10 알케닐기이고, 나머지 하나는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0044] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0045] 상기 디엔을 포함하는 공중합체의 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000이고,

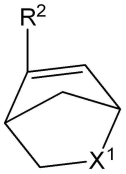
[0046] [구조식 2]

[0047] 

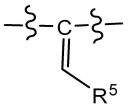
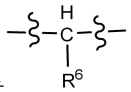
[0048] 구조식 2에서,

[0049] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0050] [구조식 3]

[0051] 

[0052] 구조식 3에서,

[0053] X^1은  , 또는  이고,

[0054] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0055] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0056] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클로알케닐기를 형성하고,

[0057] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0058] 단계 (a)의 공중합이 라디칼 개시제를 이용한 자유 라디칼 중합에 따라 수행될 수 있다.

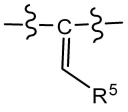
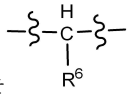
[0059] 단계 (a)의 자유 라디칼 중합이, 상기 구조식 2로 표시되는 화합물 100몰부; 상기 구조식 3으로 표시되는 화합물 170 내지 230몰부; 상기 말레산 무수물 20 내지 80몰부; 및 상기 라디칼 개시제 8 내지 15몰부;의 몰비 조건에서 수행될 수 있다.

[0060] 상기 구조식 2에서,

[0061] R^2는 C1 내지 C5 알킬기일 수 있다.

[0062] 상기 구조식 2로 표시되는 화합물이 n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 및 n-펜틸 아크릴레이트 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0063] 상기 구조식 3에서,

[0064] X^1은  , 또는  이고,

[0065] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C5 알킬기이고,

[0066] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C5 알케닐기이고,

[0067] R^2는 수소원자, C1 내지 C8 알킬기, 또는 C1 내지 C8 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C8 시클로알케닐기를 형성하고,

[0068] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0069] 상기 구조식 3으로 표시되는 화합물이 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 및 5-비닐-2-노르보넨 중에

서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0070] 상기 C3 내지 C10 직쇄형 디엔은 1,4-헥사디엔일 수 있다.

[0071] 단계 (b)에서, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체와 디엔을 포함하는 공중합체의 몰비가 1:3 내지 1:10일 수 있다.

[0072] 단계 (b)의 혼합이 용융에 의해 수행될 수 있다.

[0073] 단계 (c)가, 상기 혼합물에 가교조제를 추가로 첨가할 수 있다.

[0074] 상기 가교제가 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 디벤조일 퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide), 터트부틸 퍼옥시벤조에이트(tert-butyl peroxybenzoate), 터트부틸큐밀 퍼옥사이드(tert-butylcumyl peroxide), 디터트부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 디터트부틸퍼옥시 디이소프로필벤젠(di-tert-butylperoxy diisopropylbenzene), 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥산(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexane) 및 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥사인(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexyne) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.상기 가교조제가 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 산화카드뮴(CdO), 산화납(PbO), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO) 및 산화베릴륨(BeO) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0075] 본 발명은 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 삼원 공중합체에 디엔을 포함하는 공중합체를 공가교시켜 내유성을 향상시킨 고무 조성물을 제조함으로써 다양한 산업용 소재로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0076] 도 1은 제조예 1에 따라 제조된 디엔을 포함하는 공중합체의 ^{1}H-NMR 분석 결과이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 공가교된 고무 조성물과 비교예 1의 EPDM의 내유성을 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0077] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0078] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0079] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기", "알케닐(alkenyl)기" 또는 "알키닐(alkynyl)기" 란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.

[0080] 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다.

[0081] "알케닐(alkenyl)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐(alkynyl)기" 는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다.

[0082] "알케닐렌(alkenylene)기"는 상기 알케닐기의 말단 탄소에 결합된 수소 중 어느 하나가 원자가 결합으로 치환된 작용기를 의미하고, "알키닐렌(alkynylene)기" 는 상기 알키닐기의 말단 탄소에 결합된 수소 중 어느 하나가 원자가 결합으로 치환된 작용기를 의미한다.

[0083] 포화이든 불포화이든 간에 알킬기, 알케닐기, 또는 알키닐기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다. 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.

[0084] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0085] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기

등을 의미한다.

[0086] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0087] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

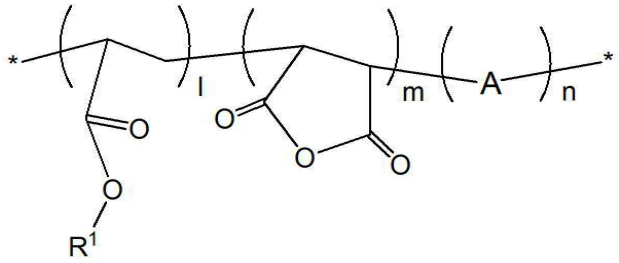
[0088] 이하, 본 발명의 고무 조성물에 대해 설명하도록 한다.

[0089] 본 발명의 고무 조성물은 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체 (EPDM rubber, ethylene-propylene-diene terpolymer); 디엔(dien)을 포함하는 공중합체; 및 공가교제(co-crosslinking agent);를 포함한다.

[0090] 상기 고무 조성물의 일부 또는 전부는 공가교제(co-crosslinking agent)에 의해 공가교(co-crosslinking)될 수 있다.

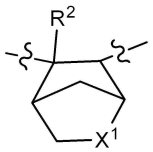
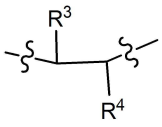
[0091] 상기 디엔을 포함하는 공중합체는 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

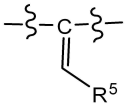
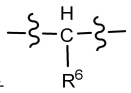
[0092] [구조식 1]

[0093] 

[0094] 구조식 1에서,

[0095] l, m 및 n은 같거나 서로 다르고, 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 중 어느 하나이고,

[0096] A는  , 또는  이고,

[0098] X^1은  , 또는  이고,

[0099] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0100] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0101] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클로알케닐기를 형성하고,

[0102] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0103] R^3 및 R^4 중에서 선택된 어느 하나는 C1 내지 C10 알케닐기이고, 나머지 하나는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알

킬기이고,

[0104] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0105] 상기 디엔을 포함하는 공중합체의 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000이다.

[0107] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체의 디엔은 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 5-비닐-2-노르보넨, 1,4-헥사디엔 등일 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0108] 상기 공가교제는 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 디벤조일 퍼옥사이드(dibenzoyl peroxide), 터트부틸 퍼옥시벤조에이트(tert-butyl peroxybenzoate), 터트부틸큐밀 퍼옥사이드(tert-butylcumyl peroxide), 디터트부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 디터트부틸퍼옥시 디이소프로필벤젠(di-tert-butylperoxy diisopropylbenzene), 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥산(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexane), 2,5-디메틸-2,5-디터트부틸퍼옥시 헥사인(2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy hexyne) 등을 사용할 수 있다.

[0109] 상기 고무 조성물은 가교조제(activator)를 추가로 포함시키는 것이 바람직하다.

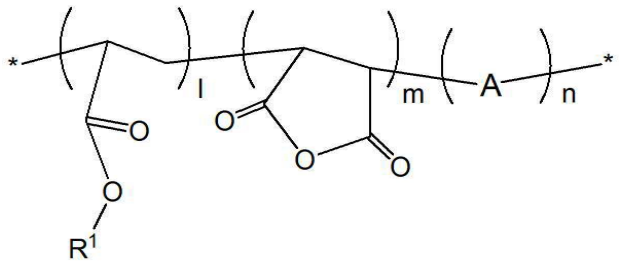
[0110] 상기 가교조제는 산화아연(ZnO), 산화마그네슘(MgO), 산화카드뮴(CdO), 산화납(PbO), 산화바륨(BaO), 산화칼슘(CaO), 산화베릴륨(BeO) 등을 사용할 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0112] 이하, 본 발명의 고무 조성물의 제조방법을 설명하도록 한다.

[0113] 먼저, 디엔을 포함하는 공중합체를 제공한다(단계 a).

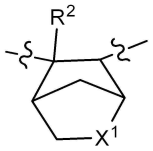
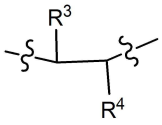
[0114] 구체적으로, 하기 구조식 2로 표시되는 화합물; 하기 구조식 3으로 표시되는 화합물 또는 C3 내지 C10 직쇄형 디엔; 및 말레산 무수물(maleic anhydride);을 공중합하여 하기 구조식 1로 표시되는 디엔을 포함하는 공중합체를 중합할 수 있다.

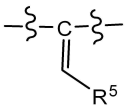
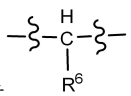
[0115] [구조식 1]

[0116] 

[0117] 구조식 1에서,

[0118] l, m 및 n은 같거나 서로 다르고, 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수 중 어느 하나이고,

[0119] A는  , 또는  이고,

[0121] X^1은  , 또는  이고,

[0122] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0123] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0124] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10

시클로알케닐기를 형성하고,

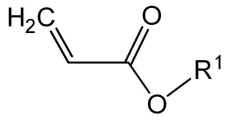
[0125] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않고,

[0126] R^3 및 R^4 중에서 선택된 어느 하나는 C1 내지 C10 알케닐기이고, 나머지 하나는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0127] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0128] 상기 디엔을 포함하는 공중합체의 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000이다.

[0130] [구조식 2]

[0131] 

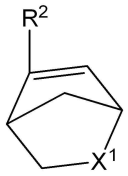
[0132] 구조식 2에서,

[0133] R^1은 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기 이다.

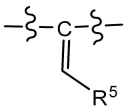
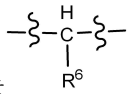
[0134] 더욱 바람직하게는, R^1은 C1 내지 C5 알킬기일 수 있다.

[0136] 상기 구조식 2로 표시되는 화합물은 n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트 등일 수 있고, 가장 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트일 수 있다.

[0138] [구조식 3]

[0139] 

[0140] 구조식 3에서,

[0141] X^1은  , 또는  이고,

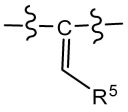
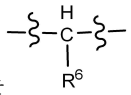
[0142] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0143] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C10 알케닐기이고,

[0144] R^2는 수소원자, C1 내지 C10 알킬기, 또는 C1 내지 C10 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C10 시클로알케닐기를 형성하고,

[0145] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않는다.

[0147] 바람직하게는, 구조식 3에서,

[0148] X^1은  , 또는  이고,

[0149] R^5는 수소원자, 또는 C1 내지 C5 알킬기이고,

[0150] R^6은 수소원자, 또는 이중결합이 하나 포함된 C1 내지 C5 알케닐기이고,

[0151] R^2는 수소원자, C1 내지 C8 알킬기, 또는 C1 내지 C8 알케닐기이거나, 또는 R^2가 결합된 탄소원자가 포함된 시클로헥산에서 R^2가 결합된 탄소원자와 이웃한 탄소원자에 결합되어 이중결합이 하나 포함된 융합된 C1 내지 C8 시클로알케닐기를 형성하고,

[0152] X^1 및 R^2 중 어느 하나는 1개의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 다른 하나는 탄소-탄소 이중결합을 포함하지 않는다.

[0154] 더욱 바람직하게는, 상기 구조식 3으로 표시되는 화합물이 5-에틸리덴-2-노르보넨, 다이시클로펜타디엔, 5-비닐-2-노르보넨 등일 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0156] 또한, C3 내지 C10 직쇄형 디엔은 1,4-헥사디엔인 것이 바람직하나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0157] 상기 공중합은 라디칼 개시제를 이용한 자유 라디칼 중합에 따라 수행되는 것이 바람직하다.

[0158] 이와 같은 자유 라디칼 중합은, 상기 구조식 2로 표시되는 화합물 100몰부; 상기 구조식 3으로 표시되는 화합물 170 내지 230몰부; 상기 말레산 무수물 20 내지 80몰부; 및 상기 라디칼 개시제 8 내지 15몰부;의 몰비 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0159] 다음으로, 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체를 혼합하여 혼합물을 제조한다(단계 b).

[0160] 이때, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체와 디엔을 포함하는 공중합체의 몰비는 1:3 내지 1:10, 더욱 바람직하게는 1:4 내지 1:8, 더욱 더 바람직하게는 1:5 내지 1:7로 혼합할 수 있다.

[0161] 상기 혼합은 용융에 의해 수행되는 바람직하다.

[0162] 이후, 상기 혼합물에 공가교제를 첨가하고 공가교 반응시켜 상기 디엔을 포함하는 공중합체와 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원중합체가 공가교된 고무 조성물을 제조한다(단계 c).

[0163] 상기 공가교 반응에서 가교조제를 추가로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0164] 상기 가교제와 가교조제의 종류는 앞서 고무 조성물의 설명에서 기재한 바와 동일하므로 상세한 내용은 그 부분을 참조하기로 한다.

[0166] 이하 본 발명의 구성을 아래의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 이에 제한되는 것은 아니다.

[0168] [실시예]

[0170] 제조예 1: 디엔을 포함하는 고분자의 중합 (poly(nBA-co-Mah-co-ENB))

[0171] Diene을 포함하는 고분자는 자유라디칼중합을 이용하여 중합되었다. 중합 반응에는 500 mL의 쉬링크 플라스크(schlenk flask)를 사용하였다. 온도조절기와 오일배스 (oil bath)를 이용하여 온도를 설정 및 유지하였으며, 쉬링크 플라스크 내의 질소 분위기를 유지하였다. Diene을 포함하는 고분자를 중합하기 다음과 같은 실험과정을 거쳤다.

[0172] n-Butyl acrylate (nBA, 40.0 mL, 0.27 mol), maleic anhydride (Mah, 13.7 g, 0.13 mol), 5-ethylidene-2-norbornene (ENB, 75.1 mL, 0.55 mol), azobisisobutyronitrile (AIBN, 5.50 g, 0.03 mol), acetone (1.0 mL), anisole (8.0 mL), 1,4-dioxane (40.4 mL)을 쉬링크 플라스크에 자석 교반기와 함께 넣고 질소상태를 유지하였다 ([nBA]:[Mah]:[ENB]:[AIBN] = 10:5:20:1.2). 30 분간 nitrogen bubbling을 통해 산소를 제거하였으며, 75 ℃에서 450 rpm으로 교반하여 중합하였다. 결과물을 THF로 희석시킨 후 n-hexane에 침전시켜 단량체를 제거하였고, 40 ℃의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조하였다.

[0174] 제조예 2: EPDM과 diene을 포함하는 고분자의 blend를 통한 혼합물의 제조 (EPDM/poly(nBA-co-Mah-co-ENB))

[0175] Ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)은 금호폴리켐의 KEP 570F (Mn = 111,800 g/mol, Mw/Mn = 1.73,

에틸리덴 노르보넨 함량 = 4.5 wt%, EPDM 사슬 당 약 40 개의 에틸리덴 노르보넨 유닛)을 사용하였다.

[0176] 용융 반응을 통해 혼합물을 제조하기 위하여 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder)를 이용하였다. 일반적인 실험 절차는 다음과 같았다. 인터널 믹서를 180℃로 승온한 후 rotor의 속도를 50rpm으로 설정하였다. EPDM (24.5 g, 2.15 × 10^{-4} mol)을 넣고 2분간 믹싱한 후 제조된 poly(nBA-co-Mah-co-ENB) (10.5 g, 1.25 × 10^{-3} mol)을 넣고 8분간 추가로 믹싱하였다.

[0178] 실시예 1: EPDM/poly(nBA-co-Mah-co-ENB)을 이용한 공가교 샘플 제조

[0179] 제조된 혼합물(EPDM/poly(nBA-co-Mah-co-ENB))과 peroxide 및 activator를 섞기 위하여 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder)를 이용하였다. 일반적인 실험 절차는 다음과 같다. 인터널 믹서를 80℃로 승온한 후 rotor의 속도를 50rpm으로 설정하였다. EPDM/poly(nBA-co-Mah-co-ENB) (30.0 g)을 넣고 3 분간 믹싱한 후 activator인 zinc oxide (ZnO, 4.14 g)을 넣고 4 분간 믹싱한 후, 마지막으로 dicumyl peroxide (DCP, 0.3 g)을 넣고 3 분간 추가로 믹싱하였다 (총 믹싱 시간 10 분). 반응 시간은 세 물질이 충분히 섞일 수 있는 시간으로 설정하였다. 섞여진 혼합물을 hot press를 이용하여 160℃에서 30분간 가교시켜 공가교된 고무 조성물을 제조하였다.

[0181] 비교예 1: 에틸렌-프로필렌-디엔 중합체를 이용한 가교 샘플 제조

[0182] 제조예 2에서 사용된 EPDM을 이용하여 실시예 1과 동일한 과정을 통해 가교 샘플을 준비하였다.

[0184] [시험예]

[0186] 시험예 1: 디엔을 포함하는 공중합체의 ^{1}H-NMR 분석

[0187] 제조예 1에 따라 제조된 디엔을 포함하는 공중합체의 ^{1}H-NMR 분석 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 따르면, n-Butyl acrylate (nBA), maleic anhydride (Mah), 및 5-ethylidene-2-norbornene (ENB)의 단량체들이 공중합되었음을 확인할 수 있었다.

[0189] 시험예 3: 내유성 시험

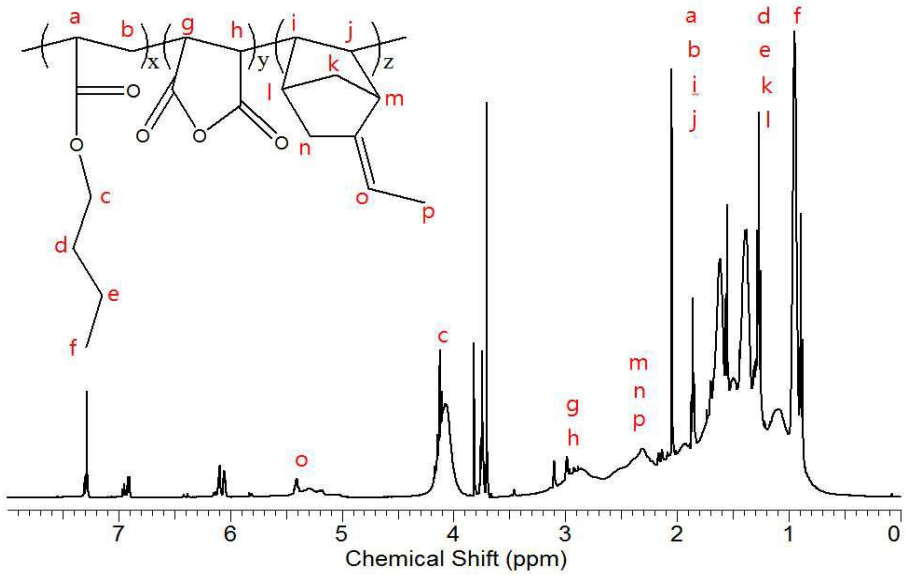
[0190] 실시예 1에 따라 제조된 공가교된 고무 조성물과 비교예 1의 EPDM의 내유성을 비교한 결과를 도 2에 나타내었다.

[0191] 실시예 1의 공가교된 고무 조성물은 ASTM D 471-06에 명시된 내유성 테스트 방법에 따라 평가하였다. 먼저 공가교 샘플을 내유성 테스트 샘플 규격 (직육면체 가로 20mm, 세로 50mm, 높이 2.0 ± 0.1 mm)에 맞게 준비하였다. 오일배스에 내유성 테스트 오일(IRM 903 oil)을 채워 125℃로 유지하였다. 내유성 테스트 오일에 준비된 공가교 샘플을 담지시켜 24, 48, 70시간 동안 늘어난 부피를 측정하여 내유성을 평가하였다.

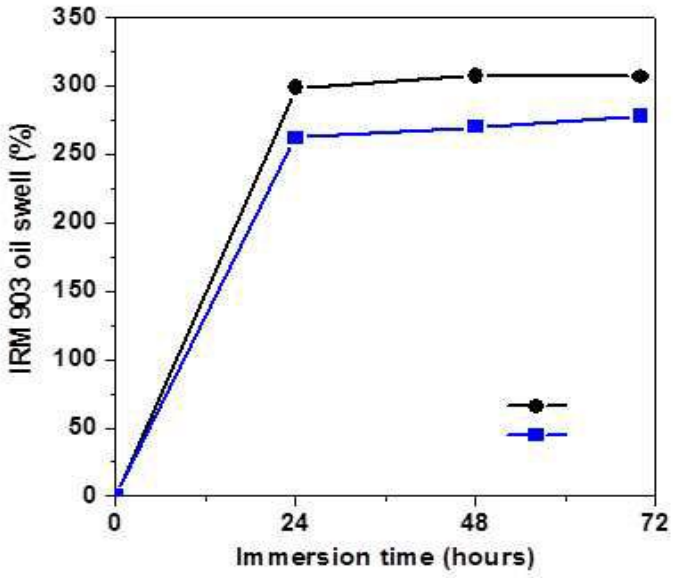
[0192] 도 3에 따르면, 비교예 1의 EPDM에 비하여 실시예 1의 공가교된 고무 조성물의 오일에 의해 늘어난 부피가 적은 것으로 나타났다. 따라서 본 발명의 EPDM 개질에 의하여 내유성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

도면

도면1


a
b
g
h
i
j
x
y
z
k
l
m
n
o
p
c
d
e
f
Chemical Shift (ppm)

도면2


IRM 903 oil swell (%)
Immersion time (hours)
0
50
100
150
200
250
300
350
24
48
72