



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0128924
(43) 공개일자 2012년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 255/06 (2006.01) C08F 8/46 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0046869
(22) 출원일자 2011년05월18일
심사청구일자 2011년05월18일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
홍성철
서울특별시 송파구 올림픽로 99, 154동 1301호 (잠실동, 잠실엘스)
박종민
인천광역시 연수구 원인재로 56, 108동 301호 (동춘동, 현대아파트)
(74) 대리인
이수열

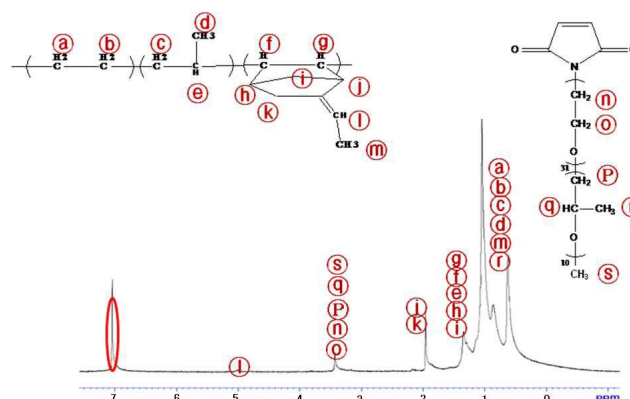
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법 및 그에 의해 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체

(57) 요약

본 발명은 말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체와 혼합하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법에 관한 것으로서, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체에 극성을 띤 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 그래프트시켜 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 극성으로 개질시킬 수 있는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

양경모

경기도 수원시 장안구 화산로 85, 천천푸르지오아파트 122동 1703호 (천천동)

이성훈

울산광역시 중구 다운로 175, 104동 201호 (다운동, 다운동아큰마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100002(0702-DB2-012)

부처명 지식경제부

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 자동차용 엘라스트머 내구성 향상 기술 개발

주관기관 현대자동차

연구기간 2007.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체와 혼합하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계(a)를 포함하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(a)는

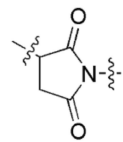
상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 용융 또는 용해시키는 단계(1); 및

용융 또는 용해된 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 혼합하고 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계(2);를

포함하는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 그래프트 반응은 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)의 말레무수물기와 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 아민기가 반응하여 생성되는



를 매개로 그래프트하는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체는 아민기가 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 말단에 치환된 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)는 디엔이 5-에틸리텐-2-노르보넨 또는 다이시클로펜타디엔인 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계(a)는 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)의 말레무수물기 1당량을 기준으로 상기 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 아민기가 0.1 내지 10 당량으로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)와 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법.

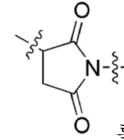
청구항 7

말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)로부터 유래된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절을 포함하고,

아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드

드-co-프로필렌옥사이드))로부터 유래된 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절을 포함하고,

상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 그래프트된 말레무수물기와 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는



에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 말단에 치환된 아민기가 반응하여 생성되는 를 매개로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절에 상기 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절이 그래프트된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체는 아민기가 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 말단에 치환된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)는 디엔이 5-에틸리덴-2-노르보넨 또는 다이시클로펜타디엔인 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체.

청구항 10

제7항의 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는(에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 포함하는 산업용 부품.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 산업용 부품은 자동차 방진고무, 보디 실링, 타이어의 튜브, 전선, 호스 및 벨트 중에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 산업용 부품.

청구항 12

제1항의 개질방법으로 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법 및 그에 의해 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 에틸렌-프로필렌-디엔-공중합체에 그래프트시켜 극성으로 개질 시키는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법 및 그에 의해 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 관한 것에 관한 것이다.

배경기술

[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] 이러한 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 고무는 물성이 우수하여 여러 가지 용도로 사용이 용이하나 비극성이므로 알루미늄, 철, 폴리에스테르, 목재 등과 같은 극성기재와의 상용성이 좋지 않아 그 사용 범위가 제한되어 왔다.

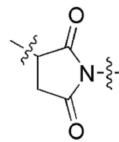
[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체를 화학적으로 애칭하여 극성기를 부여하거나, 극성이 강한 용매를 이용하여 표면을 전처리하는 프라이머 방법, 극성기를 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체 주쇄에 그래프팅시켜 극성을 증진시키는 방법 등이 강구되어왔다. 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체를 개질하여 그래프트 공중합체를 제조하는 방법은 주로 퍼옥사이드로 고분자의 사슬 내 수소를 제거하여 개시한 뒤 이중 단량체를 중합하여 제조한다. 그러나 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체 사슬의 개시효율이 낮고 개시된 사슬끼리의 결합으로 원하는 구조의 그래프트 공중합체를 얻기 어려운 문제점이 있었다.

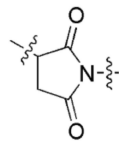
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체에 극성을 띤 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 그래프팅시켜 에틸렌-프로필렌-공중합체를 극성으로 개질 시킬 수 있는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 간단한 공정단계를 통해서 에틸렌-프로필렌-디엔을 극성으로 개질할 수 있는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질방법을 제공하는 것이다.



[0007] 본 발명의 또 다른 목적은  를 매개로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절에 상기 폴리에틸렌옥사이드 분절 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절이 그래프팅된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제공하는 것이다.

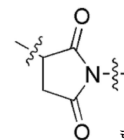
[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 포함하는 산업용 부품을 제공하는 것이다.

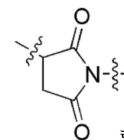
과제의 해결 수단

[0009] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 하나의 측면은, 말레무수물이 그래프팅된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체와 혼합하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계(a)를 포함하는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법을 제공한다.

[0010] 여기서 단계(a)는 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 용융 또는 용해시키는 단계(1); 및 용융 또는 용해된 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 혼합하고 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계(2);를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 그래프트 반응은 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)의 말레무수물기와 상기 폴리에틸렌옥사이드



(PEO) 아민기 또는 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 아민기가 반응하여 생성되는  를 매

개로 그래프트하는 반응일 수 있다.

[0012] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)는 말레무수물이 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 그래프트된 것일 수 있다.

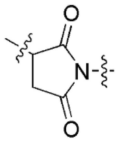
[0013] 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO)는 아민기가 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 말단에 치환된 것일 수 있다.

[0014] 상기 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체는 아민기가 상기 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 말단에 치환된 것일 수 있다.

[0015] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)는 디엔이 5-에틸리텐-2-노르보넨 또는 다이시클로펜타디엔일 수 있다.

[0016] 상기 단계(a)는 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)의 말레무수물기 1당량을 기준으로 상기 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 아민기가 0.1 내지 10 당량으로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)와 혼합하여 수행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)로부터 유래된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절을 포함하고; 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))로부터 유래된 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절을 포함하고; 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 그래프트된 말레무수물기와 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))에 치환된 아민기가 반응하여 생성되는



를 매개로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절에 상기 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절이 그래프트된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제공한다.

[0018] 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체는 아민기가 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 말단에 치환된 것일 수 있다.

[0019] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)는 디엔이 5-에틸리텐-2-노르보넨 또는 다이시클로펜타디엔일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 본 발명은 상기 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 포함하는 산업용 부품을 제공한다.

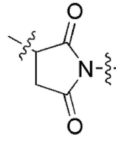
[0021] 상기 산업용 부품은 자동차 방진고무, 보디 실링, 타이어의 튜브, 전선, 호스 및 벨트 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

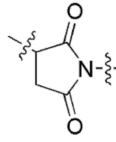
[0022] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 개질방법으로 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM) 공중합체에 극성을 띤 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 (폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))를 그래프트시켜 에틸렌-프로필렌-공중합체를 극성으로 개질시킬 수 있는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질방법을 제공할 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한 간단한 공정단계를 통해서 에틸렌-프로필렌-디엔을 극성으로 개질할 수 있는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질방법을 제공할 수 있다.



[0025] 본 발명은 또한  를 매개로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절에 상기 폴리에틸렌옥사이드 분절 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절이 그래프트된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명은 또한 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 공중합체 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 포함하는 산업용 부품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 EPDM과 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드) 및 본 발명의 일 실시예에 따른 EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 EPDM과 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 물리적으로 혼합한 후 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 함량에 따른 피크 높이의 비를 계산하여 표현한 검량(calibration) 곡선 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 본 발명에 따른 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법 및 그에 의해 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 바람직한 실시예를 화학식 및 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하되, 첨부도면을 참조함에 있어서 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0029] 그러나 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0030] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

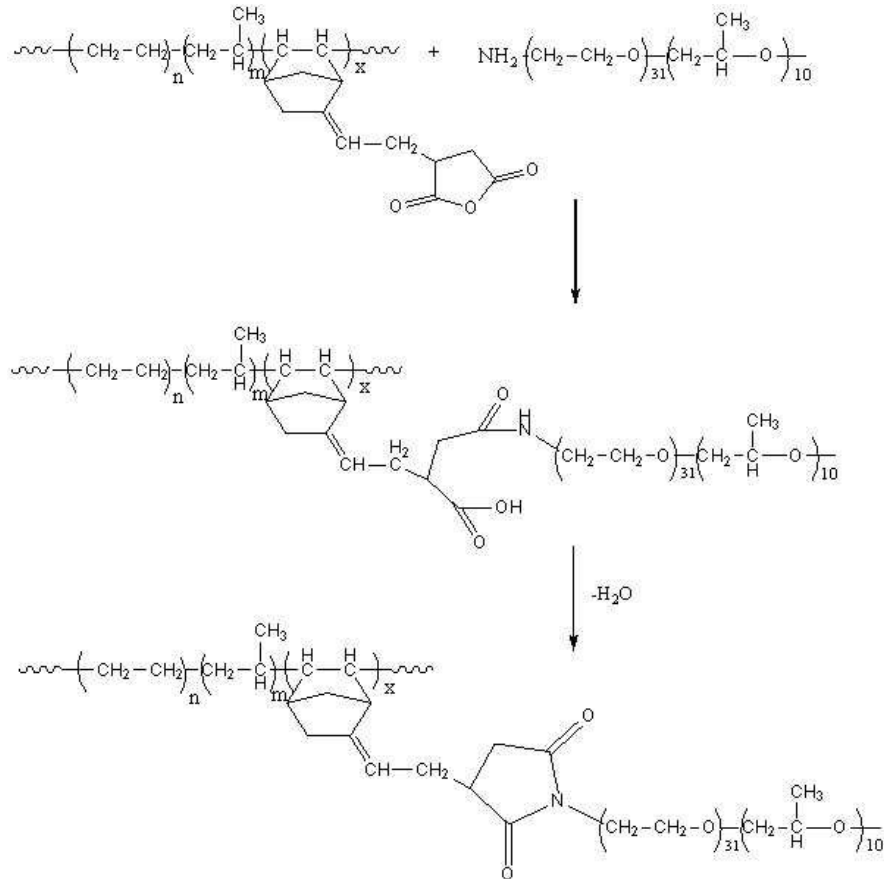
[0031] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0032] 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, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법

[0034] 본 발명의 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법은 말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)를 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체와 혼합하여 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체에 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 그래프트 반응시켜 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드)공중합체 (EPDM-graft-PEO) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제조하는 단계를 포함한다. 아래 개질 반응 1에 본 발명의 실시예에 의한 EPDM의 개질 반응이 도시되어 있다.

[0035] [개질 반응 1]



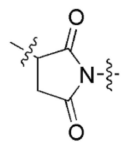
[0036]

[0037] 개질 반응 1을 참고하면, 말레무수물이 그래프트된 EPDM에 아민기가 치환된 PEO 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 그래프트 반응시키면 극성인 PEO 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체가 그래프트되어 극성으로 개질된 EPDM-graft-PEO 또는 EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 제조함으로써 EPDM을 극성으로 개질할 수 있다.

[0038] 상기한 개질 반응 1은 용액상이나 용융상으로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 용융상으로 수행될 수 있다. 용액상으로 반응이 수행되는 경우 유기용매의 처리가 문제되며, 용매의 분리회수 공정이 추가됨으로 인하여 개질 반응 공정의 경제성이 낮아질 수 있다.

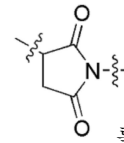
[0039] 상기 개질 반응 공정을 보다 자세하게 설명하면, 극성으로 개질된 EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 제조하기 위해서, EPDM을 먼저 반응기, 바람직하게는 혼합기 또는 압출기에서 용융시키고, EPDM이 용융된 후에 말단이 아민기로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 투입하고 용융시켜 그래프트 반응시키는 것이 보다 바람직하다. 고체 상태의 EPDM과 말단이 아민기로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 반응기, 혼합기 또는 압출기에 동시에 투입하고 용융시키며 반응시키면 먼저 용융된 EPDM과 PEO의 그래프트 반응 효율이 나중에 용융된 것에 비해 증가하여 EPDM에 있어서 분자간(intermolecular)에 불균일하게 그래프트 반응이 일어날 수 있어 바람직하지 못하다.

[0040] 여기서, EPDM의 말레무수물기와 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 아민기가 반응하여 생성되는



를 매개로 EPDM에 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)가 그래프트할 수 있다.

[0041] 상기 EPDM으로서 말레무수물이 그래프트 된 것을 사용할 수 있고, 상기 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)로서 아민기가 상기 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드), 보다 바람직하게는 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 말단에 치환된 것을 사용할 수 있다.

- [0042] 상기 EPDM의 디엔이 5-에틸리텐-2-노르보넨 또는 다이시클로펜타디엔인 EPDM을 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 상기 EPDM의 말레무수물기 1당량을 기준으로 상기 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 아민기가 0.1 내지 10 당량으로 상기 EPDM과 혼합하여 그래프트 반응을 수행할 수 있다. 여기서 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 EPDM의 말레무수물기 1당량을 기준으로 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 아민기 0.1 당량 미만으로 PEO를 투입하여 혼합하는 경우 그래프트 반응에 참가하지 못하는 EPDM의 말레무수물기가 존재하여 그래프트 효율이 저하될 수 있어 바람직하지 못하고, 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 아민기 10 당량을 초과하여 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)를 투입하여 혼합하는 경우 EPDM에 그래프트하지 못하는 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)가 증가할 수 있어 바람직하지 못하다.
- [0044] (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체.
- [0045] 본 발명은, 말레무수물이 그래프트된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)로부터 유래된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절을 포함하고,
- [0046] 아민기가 치환된 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는 아민기가 치환된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))로부터 유래된 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절을 포함하고,
- [0047] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)에 그래프트된 말레무수물기와 상기 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 또는
-
- 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체의 말단에 치환된 아민기가 반응하여 생성되는 를 매개로 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 분절에 상기 폴리에틸렌옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 분절이 그래프트된 것을 특징으로 하는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)) 공중합체를 제공한다.
- [0048] 상기 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(EPDM)와 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))에 관한 내용은 상기한 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체의 개질 방법에서 설명한 내용과 동일하다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 본 발명은 상기 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리에틸렌옥사이드) 또는 (에틸렌-프로필렌-디엔)-그래프트-(폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드))공중합체를 포함하는 산업용 부품을 제공한다.
- [0050] 상기 산업용 부품은 자동차 방진고무, 보디 실링, 타이어의 튜브, 전선, 호스 및 벨트 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 개질방법으로 개질된 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체를 제공한다.
- [0052] 이하 본 발명의 구성을 아래의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] [실시예]
- [0054] 실시예 1
- [0055] 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder PLE 331) 안에 말레무수물이 그래프트된 EPDM(Royaltuf 498, Uniroyal chemicals Ind. Co.사) 16g(84.2wt%)을 넣고 120℃로 승온 시킨 후 rotor의 속도를 30 rpm으로 반죽하였다. 여러 온도에서 혼합한 결과 개질원료의 온도가 150℃ 일 때 육안 상으로 잘 용융되는 것을 알 수 있었다. 이 온도를 설정하여 5분간 EPDM을 반죽시켜준 후 아민이 말단에 결합된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(Jeffamine, Huntsman사, Mn=2,000) 3g(15.8wt%)을 천천히 넣어주고 1시간 동안 반응시켰다.
- [0056] 반응 후 반응물은 미반응한 아민 말단 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체를 제거하기 위해 acetone을 추출용액으로 사용하여 soxhlet 추출기로 24시간 동안 미반응한 아민 말단 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공

중합체를 추출하였고, 최종 결과물은 60℃의 진공오븐에서 건조시킨 후 구조와 가지화 정도를 알아보기 위해 FT-IR, 1H-NMR 분석을 하였다. 실험 조건은 아래 표 1에 나타내었다.

[0057] 실시예 2

[0058] 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder PLE 331) 안에 말레무수물이 그래프트된 EPDM (Royaltuf 498, Uniroyal chemicals Ind. Co.사) 40g을 넣고, 아민이 말단에 결합된 에틸렌옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체(Jeffamine, Huntsman사, Mn=2,000) 2.15g(5.1wt%)을 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0059] 실시예 3

[0060] 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder PLE 331) 안에 말레무수물이 그래프트된 EPDM(Royaltuf 498, Uniroyal chemicals Ind. Co.사) 30g을 넣고, 아민이 말단에 결합된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(Jeffamine, Huntsman사, Mn=2,000) 3g(9.1wt%)을 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0061] 실시예 4

[0062] 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder PLE 331) 안에 말레무수물이 그래프트된 EPDM (Royaltuf 498, Uniroyal chemicals Ind. Co.사) 16g을 넣고, 아민이 말단에 결합된 에틸렌옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체(Jeffamine, Huntsman사, Mn=2,000) 2g(11.1wt%)을 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0063] 실시예 5

[0064] 인터널 믹서 (internal mixer, Brabender Plasticorder PLE 331) 안에 말레무수물이 그래프트된 EPDM(Royaltuf 498, Uniroyal chemicals Ind. Co.사) 35g을 넣고, 아민이 말단에 결합된 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(Jeffamine, Huntsman사, Mn=2,000) 7g(16.6wt%)을 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[0065]

표 1

[0066]

실시예	EPDM(g)	Poly(EO-co-PO)(g)	Poly(EO-co-PO)(wt%)	Poly(EO-co-PO) (그래프트양, Wt%)
1	16	3	15.8	5.28
2	40	2.15	5.1	1.7
3	30	3	9.1	3.1
4	16	2	11.1	3.7
5	35	7	16.6	5.9

[0067] 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 분석

[0068] GPC는 RI-디텍터와 UV-디텍터(RID-10A, SPD-20AV, Shimadzu) 및 세 가지 칼럼(Styragel HR 5, 4, 2)을 사용하였다. 분자량은 폴리스티렌 표준물질(standards)로 보정하였으며, 오븐 온도 40℃, 펌프 압력 5 MPa, 유속 1.0 mL/min의 조건에서 HPLC THF를 용매로 사용한 시료를 40 μ l 주입함으로써 분자량을 측정할 수 있었다.

[0069] FT-IR 분석

[0070] 푸리에 변환 분광(FT-IR)은 Thermo Nicolet 380으로 분석하였다. FT-IR의 시편제조는 PS의 경우 THF에 용해한 시료를 KBr 윈도우(window) 위에 떨어뜨린 뒤, 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 제조하였고, EPDM의 경우 핫프레스(hot press)를 이용하여 필름을 제조하였다.

[0071] 1H-NMR 분석

[0072] 1H-NMR 분광은 500 MHz Bruker avance spectrometer로 측정하였다. 사용한 용매는 d-CDCl₃이며, TMS(tetramethylsilane)에 의한 피크를 표준피크로 사용하였다.

표 2

실시예	수평균분자량 (M_n)	Poly(EO-co-PO) (FT-IR, wt%)	사슬당Poly(EO-co-P O) 그래프트 수 (FT-IR)	Poly(EO-co -PO) ($^1\text{H-NMR}$, wt%)	사슬당Poly(EO-co-P O) 그래프트 수 ($^1\text{H-NMR}$)	EPDM Crosslinked ratio (%)
1	113,000	5.28	2.98	5.15	2.91	0
2	110,000	1.7	0.9	2.0	1.1	0
3	100,000	3.1	1.6	3.3	1.7	0
4	110,000	3.7	2.0	3.5	1.9	0
5	69,000	5.9	2.4	6.4	2.2	0

[0073] 표 1 및 2를 참고로 설명하면, Graft 된 poly(ethylene oxide)의 양을 결정하기 위하여 작성된 검량곡선을 통해 분석해 본 결과 약 3~6 wt%가 그래프트되었다. EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 분자량을 확인하기 위하여 GPC 분석을 해 본 결과 분자량은 69,000 ~ 113,000 g/mol이 나왔으며, EPDM 사슬에 가지화된 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 수는 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 1~3개의 결과를 얻을 수 있었다.

[0075] FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과, 상기 반응에 의해 제조한 EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)에서 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)의 특성피크가 나타남을 알 수 있었고, 이를 통해 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)가 가지화되었음을 알 수 있었다.

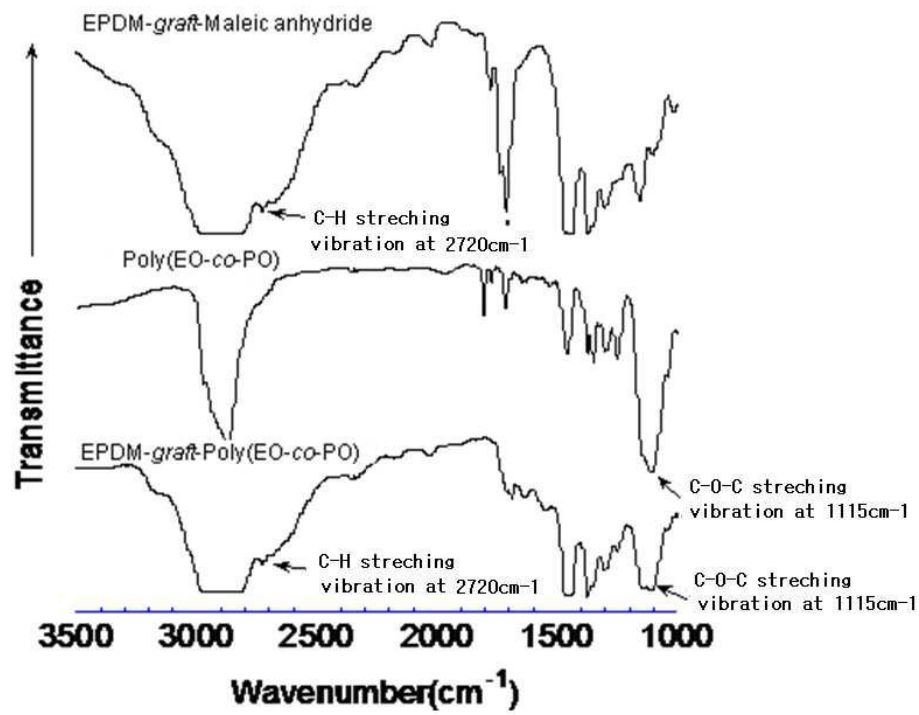
[0076] 상기에 언급한 바와 같이, EPDM-graft-폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드) 공중합체를 용융반응을 통하여 성공적으로 제조하였고, 이에 따라 EPDM에 폴리(에틸렌옥사이드-co-프로필렌옥사이드)그래프트 가지를 가진 그래프트 공중합체를 수득하였다.

[0077] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

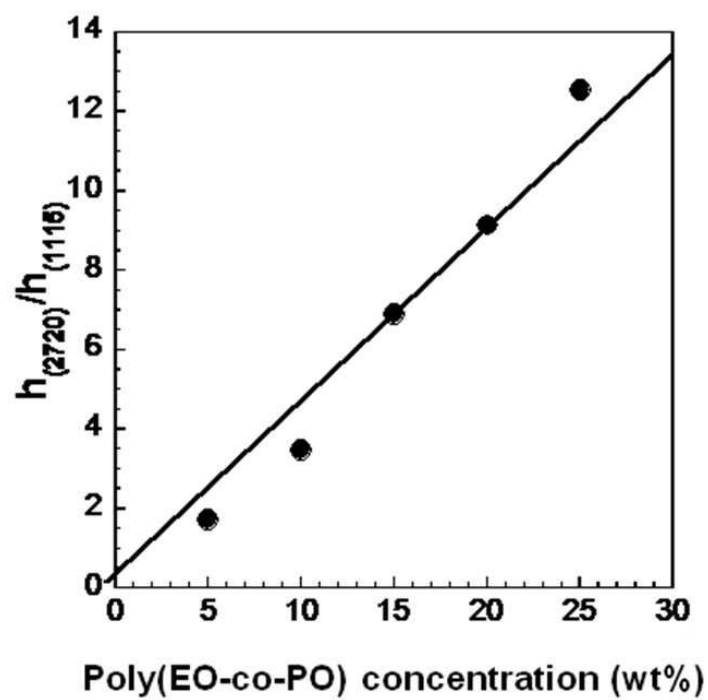
[0078] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

