(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0105913
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *C08K 5/372* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/16 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0188401
(22) 출원일자 2022년12월29일
심사청구일자 2022년12월29일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
오정석
경상남도 진주시 새평거로 25, 101동 604호(평거동, 더 퀸즈웰가)
조용원
충청북도 청주시 서원구 성봉로220번길 23, 102동 1502호(개신동, 현대아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

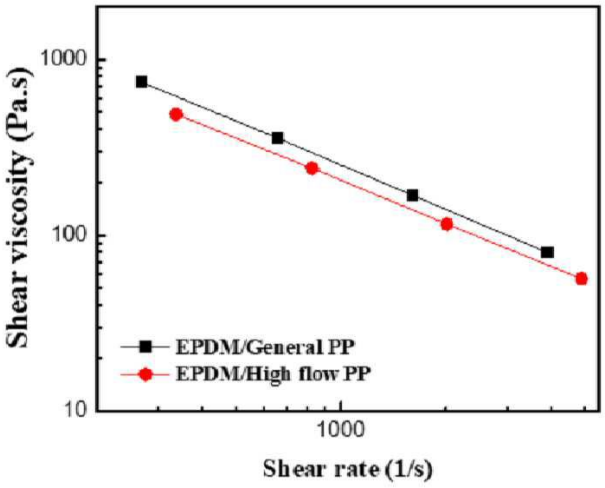
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **고유동성 폴리프로필렌을 포함하는 열가소성 가교물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM rubber)와 용융지수(melt index)가 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 동적 가교된 열가소성 가교물이 제공된다. 이에 의하여, 종래 EPDM/PP의 열가소성 가교물에 유동성이 향상됨으로써 종래의 낮은 유동성에 따라 적용하기 어려웠던 사출 성형을 도입할 수 있는 등 가공성이 향상될 수 있다. 특히 매우 얇은 두께로 성형하여야 하는 수소연료 자동차용 스택형 가스켓을 박막사출을 통해 용이하게 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 5/09 (2013.01)
C08K 5/3725 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2020343105
과제번호 2020M3H4A31058081 2
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 소재부품기술개발사
연구과제명 [통합EZ/위탁] 수소 연료전지 기밀성 향상을 위한 고기능 탄성 복합체 소재 개발(2차년도)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.25 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

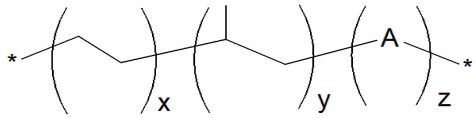
에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM rubber)와 용융지수(melt index)가 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 동적 가교된 열가소성 가교물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 하기 구조식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물.

[구조식 1]



구조식 1에서,

A는 디엔(diene)이고,

x, y 및 z은 반복단위수이고,

중량평균분자량은(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 구조식 1로 표시되는 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 에틸렌 함량은 55 내지 59 wt%이고, 상기 디엔 함량은 6.5 내지 8.5 wt% 인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 디엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB), 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD), 5-비닐-2-노보넨(5-vinyl-2- norbornene, VNB) 및 1,4-헥사디엔(1,4-hexadiene) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물.

청구항 5

제4항에 있어서,

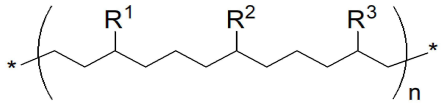
상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무에 포함된 다이엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB)인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지는 하기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체(poly(ethylene-co-propylene))를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물;

[구조식 2]



구조식 2에서,

n은 반복단위수이고,

R^1 내지 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

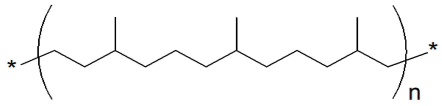
중량평균분자량은(Mw)은 40,000 내지 500,000 g/mol 이다.(기재불비가 될 수 있으므로 상한으로 기재하였습니다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체는 하기 구조식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물;

[구조식 3]



n은 반복단위수이고,

중량평균분자량은(Mw)은 40,000 내지 500,000 g/mol 이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열가소성 가교물은 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 20:80 내지 80:20의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물.

청구항 9

(a) 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 용융지수(melt index)가 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지를 혼합기에 투입하여 혼합하는 단계; 및

(b) 상기 혼합기에 가황촉진조제, 가황촉진제 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는 열가소성 가교물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합기는 150 내지 200℃의 온도 조건을 유지하는 것을 특징으로 하는 연가소성 가교물의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 가황촉진조제는 산화아연(ZnO) 및 스테아린산(stearic acid) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 가황촉진제는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 및 티오우레아계, 구아니딘계 가황촉진제 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

단계 (b)에서 혼합기에 산화방지제를 추가로 넣는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

단계 (b) 이후,

(c) 제조된 열가소성 가교물을 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형하는 단계;를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 하나의 열가소성 가교물을 포함하는 고무 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 고무 조성물은 보강재를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 보강재는 카본블랙, 실리카, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트 및 하이드로탈사이트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 18

제15항의 고무 조성물을 포함하는 산업 부품.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 산업 부품은 배터리 부품, 자동차용 부품, 우주/항공용 부품 및 전자부품 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 산업 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizate) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리프로필렌과 EPDM 고무의 가교물인 열가소성 가교물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리프로필렌은 아이소택틱(isotactic) 구조를 가지므로 프로필렌의 화학구조는 메틸기가 같은 방향으로 배열되어 있는 것을 특징으로 한다. 녹는점은 165 ℃이고, 하중 하 연속 사용이 110 ℃에서 가능하다. 밀도는 0.9 ~ 0.91이며, 결정화도는 크지만 성형한 후에는 70 % 이하로 저하된다. 또한, 탄소와 수소만으로 이루어져 있기 때문에 전기절연성이 우수하다. 폴리프로필렌은 폴리에틸렌, PVC, 폴리스타이렌과 함께 4 대 범용수지의 하나로서, 열가소성수지 중 사용량 비중이 24 %에 달한다. 제조 비용과 재활용과 같은 환경면에서 유리하다는 장점도 가진다. 또한 폴리프로필렌(PP)은 높은 화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라, 내부식성 또한 우수하여, 경

량화 소재로서 산업전반에서 다양한 부품 소재로 이용되고 있고, 많은 연구가 되어 있다.

[0003] 한편, 에틸렌 프로필렌 디엔(EPDM 고무)는 합성 고무의 일종으로 여러 분야에 사용되고 있다. EPDM은 ASTM 표준 D-1418 에 따른 M 등급 고무로서 M 등급은 포화 폴리에틸렌 사슬을 가진 엘라스토머로 이루어진다. 대부분의 고무와 마찬가지로 EPDM은 항상 카본 블랙 및 탄산칼슘과 같은 충전재 와 파라핀계 오일과 같은 가소제와 함께 혼합되어 사용되며 가교 결합될 때에 고무와 같은 기능적 특성을 나타낼 수 있다. 가교는 주로 황을 사용한 가황을 통해 이루어지고, 과산화물 또는 페놀 수지를 사용하여 수행되기도 한다. EPDM 고무는 1962년 미국에서 제한된 상업적 용도로 소개되고 1963년에 상업적 생산이 개시된 이래 1981년 미국의 Monsanto사에서 EPDM과 폴리프로필렌의 블렌드인 Santoprene이 제조됨으로써 EPDM계 고무가 산업용 부품으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 이와 같은 산업용 고분자 부품은 우수한 역학적 특성, 즉 높은 인장강도, 파단신율, 경도 등 우수한 물리적 특성을 가지면서도 고유동성을 가지는 고분자 소재가 필요하다, 다양한 산업부품에 적용되는 부품으로 성형하기 위해서는 박막의 형태로 성형이 용이하여야 하고 이에 따라 이러한 대량 생산에서 높은 생산율을 나타낼 수 있도록 고분자의 높은 유동성을 필요로 하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0828620호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-2129922호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 종래 EPDM/PP의 열가소성 가교물에 유동성이 향상됨으로써 종래의 낮은 유동성에 따라 적용하기 어려웠던 사출 성형을 도입할 수 있는 등 가공성이 향상되고, 특히 수소연료 자동차에 사용되는 스택형 가스켓은 두께를 매우 얇게 성형할 필요가 있는데 본 발명의 열가소성 가교물은 박막사출을 통해 이를 용이하게 제조할 수 있는 고유동성 폴리프로필렌을 포함하는 열가소성 가교물 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

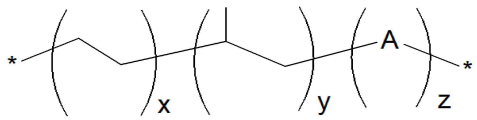
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0008] 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM rubber)와 용융지수(melt index)가 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 동적 가교된 열가소성 가교물이 제공된다.

[0009] 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

[0010] [구조식 1]

[0011] 

[0012] 구조식 1에서,

[0013] A는 디엔(diene)이고,

[0014] x, y 및 z은 반복단위수이고,

[0015] 중량평균분자량은(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol이다.

[0016] 바람직하게는, 상기 구조식 1로 표시되는 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 에틸렌 (Ethylene) 함량은 55 내지 59 wt%이고, 상기 디엔 함량은 6.5 내지 8.5 wt% 일 수 있다.

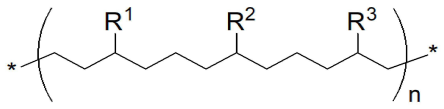
[0017] 상기 디엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB), 디사이클로펜타디엔

(dicyclopentadiene, DCPD), 5-비닐-2-노보넨(5-vinyl-2- norbornene, VNB) 및 1,4-헥사디엔(1,4-hexadiene) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무에 포함된 다이엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB) 일 수 있다.

[0019] 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지는 하기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체(poly(ethylene-co-propylene))를 포함할 수 있다.

[0020] [구조식 2]

[0021] 

[0022] 구조식 2에서,

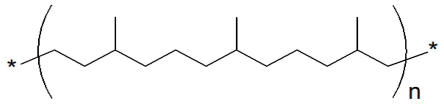
[0023] n은 반복단위수이고,

[0024] R^1 내지 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0025] 중량평균분자량은(Mw)은 40,000 내지 500,000 g/mol이다.

[0026] 상기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체는 하기 구조식 3으로 표시될 수 있다.

[0027] [구조식 3]

[0028] 

[0029] n은 반복단위수이고,

[0030] 중량평균분자량은(Mw)은 40,000 내지 500,000 g/mol이다.

[0031] 상기 열가소성 가교물은 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 20:80 내지 80:20의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0033] (a) 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 용융지수(melt index)가 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지를 혼합기에 투입하여 혼합하는 단계; 및

[0034] (b) 상기 혼합기에 가황촉진조제, 가황촉진제 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는 열가소성 가교물의 제조방법이 제공된다.

[0035] 상기 혼합기는 150 내지 200℃의 온도 조건을 유지할 수 있다.

[0036] 상기 가황촉진조제는 산화아연(ZnO) 및 스테아린산(stearic acid) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 가황촉진제는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 및 티오우레아계, 구아니딘계 가황촉진제 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0038] 단계 (b)에서 혼합기에 산화방지제를 추가로 넣을 수 있다.

[0039] 단계 (b) 이후,

[0040] (c) 제조된 열가소성 가교물을 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형하는 단계;를 추가로 수행할 수 있다.

[0041] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0042] 상기 열가소성 가교물을 포함하는 고무 조성물이 제공된다.

[0043] 상기 고무 조성물은 보강재를 추가로 포함할 수 있다.

[0044] 상기 보강재는 카본블랙, 실리카, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트 및 하이드로탈사이트 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0046] 상기 고무 조성물을 포함하는 산업 부품이 제공된다.

[0047] 상기 산업 부품은 배터리 부품, 자동차용 부품, 우주/항공용 부품 및 전자부품 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 열가소성 가교물은 고유동성의 폴리프로필렌 고분자와 EPDM 고무의 동적 가교에 따른 열가소성 가교물로서 종래 EPDM/PP의 열가소성 가교물에 유동성이 향상됨으로써 종래의 낮은 유동성에 따라 적용하기 어려웠던 사출 성형을 도입할 수 있는 등 가공성이 향상될 수 있다. 특히 매우 얇은 두께로 성형하여야 하는 수소연료 자동차용 스택형 가스켓을 박막사출을 통해 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 실험예 2에 따른 점도 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나, 이는 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.

[0051] 본 출원에서 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, 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.

[0053] 이하 본 발명의 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizate)에 대해 설명하도록 한다.

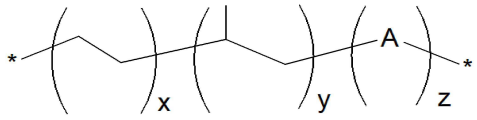
[0054] 본 발명의 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM rubber)와 용융지수(melt index)가 45 이상, 바람직하게는 45 내지 120인 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 동적 가교된 것을 특징으로 한다.

[0055] 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무의 중량평균분자량은(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 80,000 g/mol일 수 있다.

[0056] 이와 같이, 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 불포화된 부분을 포함하는 에틸렌-프로필렌 고무이고, 불포화된 부분은 에틸렌, 프로필렌과 함께 비공액 디엔(nonconjugated diene)을 공중합시켜 제조될 수 있다.

[0057] 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무의 구조식을 아래의 구조식 1에 나타내었다.

[0058] [구조식 1]

[0059] 

[0060] 구조식 1에서,

[0061] A는 디엔(diene)이고,

[0062] x, y 및 z은 반복단위수이고,

[0063] 중량평균분자량은(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol이다.

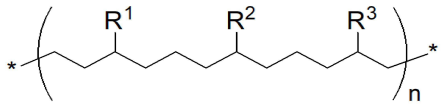
[0064] 바람직하게는, 상기 구조식 1로 표시되는 에틸렌 프로필렌 디엔 고무는 에틸렌 (Ethylene) 함량은 55 내지 59 wt%이고, 상기 디엔 함량은 6.5 내지 8.5 wt% 일 수 있다.

[0065] 상기 디엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB), 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, DCPD), 5-비닐-2-노보넨(5-vinyl-2- norbornene, VNB) 및 1,4-헥사디엔(1,4-hexadiene) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무에 포함된 다이엔은 5-에틸리덴-2- 노보르닌(5-ethylidene-2-norbornene, ENB)일 수 있다. 5-에틸리덴-2- 노보르닌을 사용하는 경우 단량체의 수급이 용이하고 가황화 속도가 높다.

[0066] 이와 같은 디엔은 2개의 이중결합이 공액화되어 있지 않으므로 공중합시 하나의 이중결합이 중합반응에 참여하고, 나머지 하나의 이중결합은 고무의 가황화에 참여할 수 있다. 가황화에 참여하는 이중결합은 고분자 주쇄에 존재하는 것이 아니라 측쇄에 존재한다. 이에 따라 가황화된 고무는 우수한 내오존성을 나타낼 수 있다.

[0067] 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지는 하기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체(poly(ethylene-co-propylene))를 포함할 수 있다.

[0068] [구조식 2]

[0069] 

[0070] 구조식 2에서,

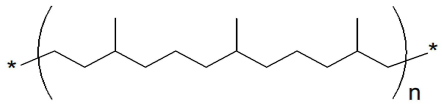
[0071] n은 반복단위수이고,

[0072] R^1 내지 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0073] 중량평균분자량은(Mw)은 40,000 g/mol 이상이고, 바람직하게는 40,000 내지 500,000 g/mol 일 수 있다.

[0074] 바람직하게는, 상기 구조식 2로 표시되는 에틸렌-프로필렌 공중합체는 하기 구조식 3으로 표시될 수 있다.

[0075] [구조식 3]

[0076] 

[0077] n은 반복단위수이고,

[0078] 중량평균분자량은(Mw)은 40,000 g/mol 이상이고, 바람직하게는 40,000 내지 500,000 g/mol 일 수 있다.

[0079] 상기 열가소성 가교물은 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 20:80 내지 80:20의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40:60 내지 60:40의 중량비, 더욱 더 바람직하게는 35:65 내지 65:35의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 블렌딩되어 동적 가교된 열가소성 가교물을 제조함으로써 고유동성의 열가소성 가교물을 제조할 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명의 열가소성 가교물의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0082] 먼저, 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 용융지수(melt index)가 45 이상인 고유동성 폴리프로필렌계 수지를 혼합기에 투입하여 혼합한다(단계 a).

[0083] 상기 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 고유동성 폴리프로필렌계 수지에 대한 설명은 상기 열가소성 가교물에서 설명한 바와 동일하므로 구체적인 내용은 상기 내용을 참조하기로 한다.

[0084] 상기 열가소성 가교물은 에틸렌 프로필렌 디엔 고무 및 상기 고유동성 폴리프로필렌계 수지가 25:75 내지 75:25

의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30:70 내지 70:30의 중량비, 더욱 더 바람직하게는 35:65 내지 65:35의 중량비로 블렌딩되어 동적 가교된 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 블렌딩되어 동적 가교된 열가소성 가교물을 제조함으로써 고유동성의 열가소성 가교물을 제조할 수 있다.

[0085] 다음으로, 상기 혼합기에 가황촉진조제, 가황촉진제 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도한다(단계 b).

[0086] 상기 혼합기는 150 내지 200℃의 온도를 유지하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 160 내지 190℃의 온도를 유지할 수 있다. 상기 온도 범위에서 동적가교반응이 가장 활발하게 유도될 수 있다.

[0087] 상기 가황촉진조제는 산화아연(ZnO) 및 스테아린산(stearic acid) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0088] 상기 가황촉진제는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 티오우레아계, 구아니딘계 가황촉진제 등일 수 있다.

[0089] 상기 술펜아미드계 가황촉진제는 N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드(CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드(TBBS), N,N-디시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드, N-옥시디에틸렌-2-벤조티아질술펜아미드, N,N-디이소프로필-2-벤조티아졸술펜아미드 등일 수 있다.

[0090] 상기 티아졸계 가황촉진제는 2-머캅토벤조티아졸(MBT), 디벤조티아질디설파이드(MBTS), 2-머캅토벤조티아졸의 나트륨염, 2-머캅토벤조티아졸의 아연염, 2-머캅토벤조티아졸의 구리염, 2-머캅토벤조티아졸의 시클로헥실아민염, 2-(2,4-디니트로페닐)머캅토벤조티아졸, 2-(2,6-디에틸4-모르폴리노티오)벤조티아졸 등일 수 있다.

[0091] 상기 티우람계 가황촉진제는 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드, 테트라메틸티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람디설파이드, 디펜타메틸렌티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드, 디펜타메틸렌티우람헥사설파이드, 테트라부틸티우람디설파이드, 펜타메틸렌티우람테트라설파이드 등일 수 있다.

[0092] 상기 티오우레아계 가황촉진제는 티아카르바미드, 디에틸티오요소, 디부틸티오요소, 트리메틸티오요소, 디오르토톨릴티오요소 등일 수 있다.

[0093] 상기 구아니딘계 가황촉진제는 디페닐구아니딘, 디오르토톨릴구아니딘, 트리페닐구아니딘, 오르토톨릴비구아니드, 디페닐구아니딘프탈레이트 일 수 있다.

[0094] 경우에 따라 상기 혼합기에 산화방지제를 추가할 수 있으며, 상기 산화방지제는 하이드로퀴논계 화합물, 페놀계 화합물, 토코페롤계 화합물 및 아민계 화합물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0095] 상기 하이드로퀴논계 화합물은 t-부틸 하이드로퀴논, 디-t-부틸하이드로퀴논, t-부틸하이드로아니솔 등일 수 있다.

[0096] 상기 페놀계 화합물은 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-t-펜틸페닐 아크릴레이트, 1,6-헥산디올비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오디에틸렌비스-[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트디에틸 에스테르, 트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-t-부틸벤질)이소시아누레이트, 트리스(3,5-디-t-부닐-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 트리스[(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시에틸]이소시아누레이트 등일 수 있다.

[0097] 상기 아민계 화합물은 N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐-아미노)프로판, (o-톨릴)바이구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, tert-옥틸화된 N-페닐-1-나프틸아민 등일 수 있다.

[0098] 다음으로, 제조된 열가소성 가교물을 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형한다(단계 c).

[0099] 본 발명은 상기 열가소성 가교물을 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[0100] 경우에 따라, 상기 고무 조성물은 보강재를 추가로 포함할 수 있다.

[0101] 상기 보강재는 카본블랙, 실리카, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트, 하이드로탈사이트 등일 수 있다.

[0103] 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 산업 부품을 제공한다.

[0104] 상기 산업 부품은 배터리 부품, 자동차용 부품, 우주/항공용 부품 및 전자부품 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0105] 상기 산업부품은 방진 고무, 호스, 씰, 케이스 부품 등일 수 있다. 상기 방진 고무는 엔진마운트, 샤시의 범퍼 스토퍼, 댐퍼류, 서스펜션 서포트 등을 포함한다.

[0106] 상기 호스는 엔진의 연료호스, 에어호스, 냉각계호스, 샤시의 연료호스, 브레이크호스, 오일쿨러호스 등을 포함한다.

[0107] 상기 씰 부품은 오일씰류, 오링류, 가스켓류 등을 포함한다. 특히, 수소연료 자동차에 사용되는 박막형의 스택형 가스켓일 수 있다.

[0109] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0111] **[실시예]**

[0112] **실시예 1: EPDM/고유동성 PP의 열가소성 가교물**

[0113] EPDM 고무(ethylene propylene diene monomer rubber) (Mw= 10,000 내지 80,000 g/mol) 와 용융지수 MI(metl flow index)가 45 g/10min인 고유동성 폴리프로필렌(PP)(YUHWA POLYPRO HJ4045, 대한유화)을 60:40 중량비로 준비하고, 내부 혼합기(Internal Mixer)를 사용하여 동적가교(Dynamic Vulcanization) 반응을 유도하였다.

[0114] 구체적으로, EPDM 고무를 175℃, 60 rpm 조건의 내부혼합기에 먼저 넣어 2 분간 교반시킨 후, 이어서 카본 블랙을 넣고 1 분간 혼합하였다. 미리 60℃에서 24시간 동안 건조한 고유동성 PP를 넣고 6분간 교반한 다음, 가황촉진조제인 스테아르산(Stearic acid)과 산화아연(ZnO, Zinc oxide), 가황촉진제인 MBTS(2,2'-Dithiobis(benzothiazole))와 TMTD(Tetramethylthiuram disulfide), 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도하였으며, 8분 후에 혼합을 종료하여 EPDM/고유동성 PP 열가소성 가교물을 제조하였다

[0115] 제조된 FVMQ/PP 열가소성 가교물은 분쇄 및 펠렛화하고 몰드에 주입하여 필요한 실험에 따라 성형과정을 거쳐 샘플을 제조하였다.

[0117] **비교예 1: EPDM/PP의 열가소성 가교물**

[0118] MI(metl flow index)가 45 g/10min인 고유동성 폴리프로필렌(PP) 대신에 MI가 0.8 g/10min인 폴리프로필렌(PP)을 사용한 EPDM/PP 열가소성 가교물(Santoprene 101-64, Exxon Mobil사)을 실시예 1과 비교하였다.

[0120] **[실험예]**

[0121] **실험예 1: 열가소성 가교물에 대한 물성 측정**

[0122] **(1) 경도(Hardness)**

[0123] ASTM D2240에 의해 규정된 Durometer를 사용하여 열가소성 가교물(TPV) 샘플의 5 point의 경도(Shore D) 값을 측정하여 평균을 구하였다.

[0124] **(2) 인장강도(Tensile Strength) 및 파단신율(Elongation at break)**

[0125] 규격에 해당하는 샘플(Dog-bone sample, 두께 약 2mm)을 제작하여 crosshead speed 500mm/min 조건으로 인장강도와 파단신율을 측정하였다. 본 실험은 Universal Testing Machine (UTM)을 이용하여 ISO37 규정에 따라 수행하였다.

[0127] 상기 방법에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 열가소성 가교물에 대한 물성에 대한 측정 결과를 아래의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0128]

실시 예 (경도 40 D)	경도 (shore D)	인장강도 (ISO 37)	파단신율 (ISO 37)
비교예 1	43.1	15.5 MPa	160 %
실시예 1	42.4	14.8 MPa	216 %

[0129] 이에 따르면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 EPDM/고유동성 PP 열가소성 가교물과 비교예 1의 EPDM+PP 열가소성 가교물이 기계적 특성에서 큰 차이를 보이지 않았으나 실시예 1의 EPDM/고유동성 PP 열가소성 가교물이 비교예 1의 EPDM/PP 열가소성 가교물에 비하여 상대적으로 높은 파단신율을 나타내었다.

[0131] **실험예 2: 점도 측정**

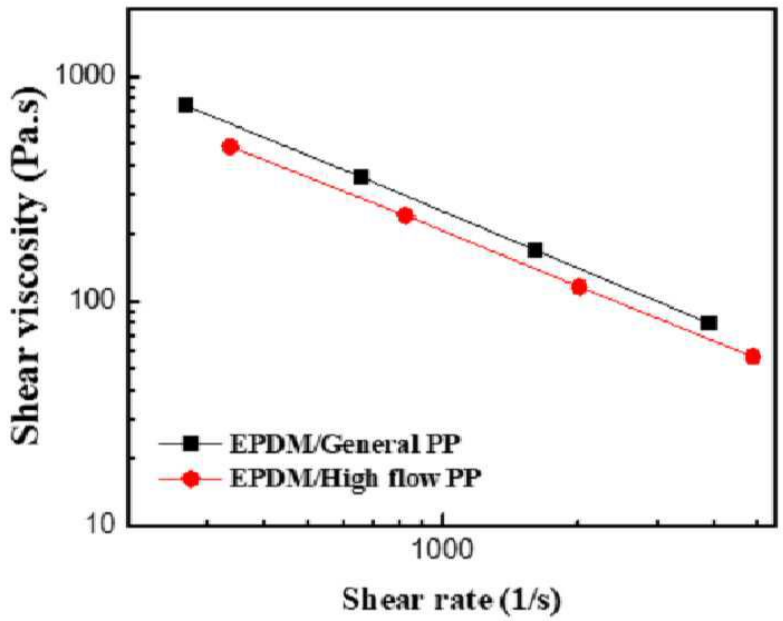
[0132] 실시예 1의 EPDM/고유동성 PP 열가소성 가교물 펠렛과 비교예 1의 EPDM/PP 열가소성 가교물을 220℃의 온도인 Capillary rheometer를 20 ~ 10,000 1/s 구간의 shear rate에서 점도를 측정, 모든 공정은 Bagely 교정 및 Rabinowitsch 교정을 수행하였다. 이에 따라 측정된 점도 측정 결과를 도 1에 나타내었다.

[0133] 이에 따르면, 상기 실시예 1과 비교예 1의 열가소성 가교물에 가해지는 전단율(Shear rate)이 증가함에 따라 점도(viscosity)가 감소하는 것으로 나타내었다. 또한, 실시예 1의 EPDM/고유동성 PP 열가소성 가교물이 일반적인 PP를 이용한 비교예 1의 EPDM/PP 열가소성 가교물에 비해 점도가 낮게 측정되었다. 따라서 EPDM/PP 열가소성 가교물의 점도를 더욱 낮추어 고유동성을 나타내고 얇은 두께로 박막 사출을 가능하게 하여 가공성을 더욱 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[0135] 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

도면

도면1


Shear viscosity (Pa.s)
1000
100
10
1000
Shear rate (1/s)
EPDM/General PP
EPDM/High flow PP