(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115907
(43) 공개일자 2024년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/16 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01) *F16J 15/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/16 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023341
(22) 출원일자(국제) 2023년04월21일
심사청구일자 2024년07월11일
(85) 번역문제출일자 2024년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016022
(87) 국제공개번호 WO 2024/029144
국제공개일자 2024년02월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-125916 2022년08월05일 일본(JP)

(71) 출원인
에누오케 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바다이몬 1쵸메 12반 15고
(72) 발명자
아이바 타카후미
일본, 2510042 가나가와, 후지사와시, 츠지도신마치 4초메, 3-1, 에누오케 가부시키가이샤 씨/오
(74) 대리인
성낙훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **난연성 고무 조성물 및 개스킷**

(57) 요 약

이러한 난연성 고무 조성물은 에틸렌/α-올레핀/비공액 디엔 공중합체; 수산화알루미늄 60 질량% 이상; 및 알킬 개질 실란 커플링제와 탄화수소계 가소제를 합하여 8 질량% 이하로 포함한다. 상기 알킬 개질 실란 커플링제는 수산화알루미늄의 5 질량% 이상을 구성한다. 난연성이 우수하고, 밀봉재로서 바람직한 물성과 낮은 환경 부하를 갖는 고무 조성물을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08K 5/09 (2013.01)
C08K 5/20 (2013.01)
C08K 5/541 (2013.01)
C08L 23/0815 (2013.01)
C09K 3/10 (2013.01)
F16J 15/102 (2013.01)
C08K 2003/2227 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체, 60 질량% 이상의 수산화알루미늄, 및 8 질량% 이하의 알킬 개질 실란 커플링제를 함유하는 난연성 고무 조성물로서,

상기 알킬 개질 실란 커플링제는 상기 수산화알루미늄의 5 질량% 이상인 난연성 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소계 가소제를 상기 알킬 수식 실란 커플링제와의 합계로 8 질량% 이하 함유하는 난연성 고무 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 적어도 스테아르산 및 지방산 아미드계 화합물, 또는 추가로 불소 함유 화합물을 포함하는 가공 조제를 총 3 질량% 이하 함유하는 난연성 고무 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬 개질 실란 커플링제 및 탄화수소계 가소제의 합계 함유량이 6 질량% 이상인 난연성 고무 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, JIS A 경도가 75 이하이고, 난연성이 UL94 규격의 V-0을 만족하는 난연성 고무 조성물.

청구항 6

제5항에 기재된 난연성 고무 조성물로 이루어지는 전기 자동차, 하이브리드 차량 또는 리튬 이온 전지용 개스킷.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 난연성 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합 고무 조성물 및 개스킷에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합 고무(Ethylene Propylene Diene Monomer; EPDM)로 대표되는 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합체는 기계적 특성, 내열성, 내후성 등이 우수하고 저렴하기 때문에 자동차 부품, 전기제품 부품, 토목건자재 용품 등의 폭넓은 제품에 있어서, 개스킷 등의 밀봉을 위한 고무 부품에 사용되고 있다.

[0003] 최근, 자동차, 전기 제품 등에 대한 성능 요구가 고도화됨에 따라, 이들 제품, 특히 전기 자동차(Electrical Vehicle: EV)나 하이브리드 자동차(Hybrid Energy Vehicle: HEV), 또는 리튬 이온 전지에 사용되는 개스킷에도 저온성, 안전성 및 난연성이 높은 성능이 요구되고 있다. 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합 고무에 난연성을 부여하기 위해, 할로겐계 화합물/안티몬계 화합물, 폴리인산 암모늄, 수화금속 산화물, 팽창 흑연 등을 첨가하는 기술이 많이 보고되고 있다. 특히, 염소화 폴리에틸렌, 염소화 파라핀, 데카브로모디페닐 에테르 등의 할로겐계 화합물과 삼산화 안티몬의 1종 또는 2종 이상을 병용함으로써, 배합량이 소량이어도 높은 난연성을 부여할 수 있음이 알려져 있다(예를 들어, 특허 문헌 1). 그러나, 할로겐계 화합물은 연소시에 독성이나 부식성을 갖는 할로겐 가스를 발생시키고, 또한 삼산화안티몬은 유해 물질이므로, 각각 환경 오염을 수반할 우려가 있다.

[0004] 이에, 폴리 인산 암모늄, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등의 수화 금속 산화물과 같은 비할로겐 및 비안티몬계 난연제를 첨가한 난연성 EPDM이 개시되어 있다. 다만, 그 대부분은 기밀이나 지수 등의 밀봉재, 단열재나

방음재 등의 가전 등의 실내 용품이나 자동차 등의 옥외 용품, 주택 등의 건축물 등의 분야로, 발포체였다(예를 들면, 특허문헌 2, 3). 대조적으로, 비발포체의 EPDM이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 4, 5, 6).

[0005] 수화 금속 산화물은 친수성이기 때문에 금속과의 상호 작용이 강하고, 따라서 수화 금속 산화물이 다량으로 첨가된 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합 고무는 금형이나 혼련기 등의 제조 설비에 강하게 점착하여 가공성이 저하된다. 또한, 수화 금속 산화물은 충전제로서도 기능하기 때문에, 다량으로 첨가하면 경도(단단함)가 높아져 밀봉재에 부적합해진다. 예를 들어, 특허문헌 4에 개시된 난연성 EPDM은, 수산화알루미늄이 EPDM의 70% 이하의 질량비로 억제되어, 수산화 알루미늄, 또는 폴리 인산암모늄의 비할로겐계 난연제만으로는 난연성이 불충분하고, 할로겐계 난연제를 병용하고 있다. 또는, 금형 등으로의 점착을 저감하기 위해 일반적으로 왁스나 비누 등의 가공 조제가 사용되지만, 수화 금속 산화물의 배합량의 증가에 따라 가공 조제의 배합량도 많이 필요하게 되고, 그 결과 난연제의 배합이 저감되어 난연성이 저하하게 된다.

[0006] 특허문헌 5에 개시된 금속 수산화물을 첨가한 난연성 EPDM은, 철도 차량의 외포를 구성하는 조성물이며, 금속 수산화물에 의한 내구성의 저하를 억제하기 위해 그 첨가량 를 적게 할 수 있도록 산 변성 폴리올레핀을 첨가하고 있지만, 성형물의 경도가 높다고 추측되어, 밀봉재에는 부적합하다. 성형물의 경도를 억제하기 위해서는, 가소제의 첨가를 들 수 있지만, 가소제는 가연성이기 때문에 난연성이 저하된다.

[0007] 특허문헌 6에 개시된 난연성 고무 조성물은, 수화 금속 산화물과 함께 비닐 트리메톡시실란과 같은 비닐 개질된 실란 커플링제를 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합체에 첨가함으로써, 수화 금속 산화물이 표면을 실란 처리하여 상용성이 향상되고 균일 분산이 용이해지며, 배합을 억제하면서 난연성을 향상시킬 수 있고, 또한 압축 영구 변형을 향상시킬 수 있다. 또한, α-올레핀을 부텐으로 하는 에틸렌-부텐-디엔 공중합 고무(Ethylene Butene Diene Monomer; EBDM)를 적용함으로써, 저온 특성이 우수한 난연성 고무 조성물이다. 그러나, 비닐 개질된 실란 커플링제는 에틸렌-α-올레핀-비공액 디엔 공중합체와 반응하여 난연성 고무 조성물을 고경도화시킨다. 따라서, 밀봉재에 적합한 경도로 되기 위해 다량의 가소제를 배합할 필요가 있고, 수화 금속 산화물의 배합비가 낮아짐과 동시에 다량의 가소제에 의해 난연성이 저하하게 되어, 보다 적당한 경도와 높은 난연성의 양립이 곤란하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 특개평 5-314841호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 특개 2002-293976호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 특개 2007-204621호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 특개 2013-194232호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 특개 2018-16747호 공보

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제공개 제2021/153234호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 난연성이 우수하고, 환경 부하가 낮으며, 이형성이 양호하고, 밀봉재에 적합한 물성을 갖는 에틸렌 · α-올레핀-비공액 디엔 공중합체 조성물 및 개스킷을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 난연제로 하는 수산화알루미늄과 함께 필요한 첨가물 및 그 함유량에 대해 검토를 진행하였다. 그 결과, 알킬 수식된 실란 커플링제를 수산화알루미늄에 대하여 소정비 이상을 첨가함으로써, 금형 등에의 점착을 저감함과 동시에 경도의 증가를 억제하고, 실란 커플링제 또는 추가 가소제를 소정의 함유량으로 함유시킴으로써, 난연성을 손상시키지 않고 적절한 경도가 되는 것을 발견하였다. 본 발명은

이러한 발견에 기초하여 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명에 따른 난연성 고무 조성물은 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체, 60 질량% 이상의 수산화알루미늄, 및 8 질량% 이하의 알킬 개질된 실란 커플링제를 함유하고, 상기 알킬 개질된 실란 커플링제가 상기 수산화알루미늄의 5 질량% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 개스킷은 상기 난연성 고무 조성물로 이루어진다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 난연성 고무 조성물은 난연성이 우수하고, 환경 부하가 낮으며, 이형성이 양호하고, 밀봉재에 적합한 물성을 갖는다. 본 발명에 따른 개스킷은 난연성이 우수하고, 환경 부하가 낮으며, 밀봉재로서 적합한 물성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다. 단, 본 발명의 범위는 이하에 설명하는 구체적인 예로서의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 〔난연성 고무 조성물〕

[0016] 본 실시 형태에 관한 난연성 고무 조성물은, 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체, 가교제, 난연제인 수산화알루미늄, 알킬 개질된 실란 커플링제, 탄화수소계 가소제, 가교 보조제 및 가공 보조제를 함유한다. 난연제에 수산화알루미늄을 적용함으로써, 난연성 고무 조성물의 환경 부하를 저감할 수 있고, 또한 비할로겐 · 비안티몬계 난연제 중에서는 비교적 소량으로 난연성을 부여할 수 있으므로, 경도 저감을 위한 가소제 등의 배합량을 소량으로 할 수 있다. 알킬 개질된 실란 커플링제는, 수산화알루미늄을 소수화하여, 난연성 고무 조성물의 다량의 수산화알루미늄에 의한 금형 등에의 점착을 약화시켜 이형성을 확보할 수 있고, 경도를 저감시켜 가소제를 불필요하게 또는 그 첨가량을 적게 할 수 있다. 그리고, 가공 보조제 및 가소제를 적당량으로 배합함으로써, 난연제가 부여하는 난연성을 손상시키지 않고, 밀봉재로서 적합한 고무 특성을 얻을 수 있다. 이하, 난연성 고무 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0017] (에틸렌, α- 올레핀 · 비공액 디엔 공중합체)

[0018] 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체는, 에틸렌 및 α-올레핀에, 소량의 비공액 디엔 성분을 공중합시킨 고무이다. α-올레핀은 탄소수 3 이상의 α-올레핀이고, 탄소수 4 이상의 α-올레핀인 것이 보다 바람직하다. α-올레핀의 탄소수를 3 이상으로 함으로써, 폴리에틸렌의 결정화를 저해할 수 있다. 탄소수 3 이상의 α-올레핀으로서는, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있고, 프로필렌이나 1- 부텐이 바람직하다. 비공액 디엔으로서는 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등이 바람직하다.

[0019] (가교제)

[0020] 가교제는 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체의 가교에 일반적으로 사용 가능한 것을 적용할 수 있고, 예를 들어 유기 과산화물이 바람직하다. 유기 과산화물은 유황계 화합물을 함유하지 않고, 난연성 고무 조성물에 접촉된 금속재를 부식시키지 않기 때문이다. 유기 과산화물은 구체적으로 제3 부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 제3 부틸 쿠밀퍼옥사이드, 1,1- 디(제3 부틸 퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 사이클로 헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(제3부틸퍼옥시)헥산 등을 들 수 있다. 유기 과산화물의 배합은, 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체 100 질량부에 대하여 3~6 질량부인 것이 바람직하다.

[0021] (수산화 알루미늄)

[0022] 수산화알루미늄은, 열분해시의 흡열량이 수산화마그네슘 등의 다른 수화 금속 산화물보다 높기 때문에, 비교적 소량으로도 난연성을 발현할 수 있다. 따라서, 난연제로서 수산화알루미늄을 선택함으로써, 그 배합을 소량으로 하여, 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체가 갖는 경도 등의 고무 특성에의 영향을 억제한다. 난연성 고무 조성물은 높은 난연성을 얻는, 구체적으로는 UL94 규격에 있어서 V-0 등급을 충족시키기 위해, 수산화알루미늄이 60 질량% 이상 함유하도록 배합된다. 수산화알루미늄의 배합의 상한은, 후술하는 바와 같이 수산화알루미늄에 비례하여 배합되는 알킬 개질된 실란 커플링제의 함유량이 규정의 상한치를 초과하지 않는 값으로 한다.

[0023] 수산화알루미늄은 미립자인 것이 바람직하다. 혼련시의 분산성 및 작업성을 향상시키기 위해, 수산화알루미늄은

평균 입경이 0.6 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.9 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 난연성 고무 조성물의 기계적 특성에 영향을 덜 받기 위해, 수산화알루미늄은 평균 입경이 10 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 5.0 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 수산화알루미늄은 표면이 실란 처리된 것을 적용할 수도 있다.

[0024] (알킬 개질 실란 커플링제)

[0025] 실란 커플링제는 수산화알루미늄의 표면을 실란 처리에 의해 소수성화한다. 수산화알루미늄의 소수성화에 의해, 난연성 고무 조성물이 금형 등에의 점착성을 약화시켜 이형성을 저하시키지 않도록 하고, 또 수산화알루미늄을 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체와의 상용성을 향상시켜, 난연성 고무 조성물에 있어서 균일 분산이 용이하게 하여, 배합량에 대하여 난연성을 높게 할 수 있다. 또한, 충전제로서의 수산화알루미늄의 페인 효과가 저감되어, 수산화알루미늄의 첨가에 의한 고경도화를 억제한다. 또한, 알킬 개질된 실란 커플링제는 표면 처리 대상인 수산화알루미늄과 반응하는 실란올기 이외의 관능기를 갖지 않는다. 따라서, EPDM 등의 중합체와 공유 결합을 형성하지 않고, 난연성 고무 조성물을 고경도화시키지 않으며, 또한 경도를 저감시킨다. 또한, 수산화알루미늄과 미반응의 실란 커플링제가 존재하더라도 실란올기는 금형 등에 접합되지만, 중합체와 결합하는 관능기가 없기 때문에 이형성을 저하시키지 않는다.

[0026] 알킬 개질 실란 커플링제는 탄소수 8~20의 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들면 옥틸트리에톡시 실란, 헥사데실 트리메톡시 실란 등을 들 수 있다. 난연성 고무 조성물이 충분한 이형성을 갖기 위해, 알킬 개질 실란 커플링제는 수산화알루미늄의 5 질량% 이상의 배합으로 한다. 또한, 난연성 고무 조성물은 원하는 경도에 따라 알킬 개질 실란 커플링제를 배합할 수 있고, 탄화수소계 가소제를 함유하지 않는 경우에는 6 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 알킬 개질 실란 커플링제는 가연성이며, 과잉으로 배합되면 난연성이 저하되므로, 난연성 고무 조성물은 알킬 개질 실란 커플링제가 8 질량% 이하로 함유하도록 배합되고, 또한, 탄화수소계 가소제를 함유하는 경우에는, 이들 합계의 함유량이 8 질량% 이하가 되도록 한다.

[0027] 본 실시형태에 따른 난연성 고무 조성물은 필요에 따라, 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합 고무에 있어서의 공지의 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들면, 가교 보조제로 하는 산화아연 등의 2가 금속 산화물, 탄화수소계 가소제, 가공 조제, 착색제, 노화 방지제 등을 첨가함으로써, 혼련성, 가공성, 취급성 등을 개선할 수 있다.

[0028] (탄화수소계 가소제)

[0029] 탄화수소계 가소제는 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체와의 상용성이 양호하고, 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합 고무의 일반적인 첨가제의 하나이다 예를 들면, 파라핀 계 공정 오일이나 나프텐 계 공정 오일 등의 광유이다. 본 발명에 따른 난연성 고무 조성물에 있어서, 탄화수소계 가소제는, 수산화알루미늄의 다량의 첨가에 의한 고경도를 저감하기 위한 가소제이다. 그 때문에, 탄화수소계 가소제는, 난연성 고무 조성물에 있어서, 알킬 수식 실란 커플링제와의 합계의 함유량이 6질량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 탄화수소계 가소제는 연소하기 쉽고, 배합량이 많을수록 난연성이 저하되기 때문에, 난연성 고무 조성물은 알킬 수식 실란 커플링제와 탄화수소계 가소제의 합계의 함유량이 8질량% 이하가 되도록 한다.

[0030] (가공 보조제)

[0031] 가공 보조제는, 예를 들면 스테아르산, 지방산 아미드계 화합물, 불소 함유 화합물, 에틸렌·α-올레핀 공중합체 등이다. 스테아르산, 지방산 아미드계 화합물 및 불소 함유 화합물은 윤활제이며, 난연성 고무 조성물의 유동성을 높이고, 또한 이형성을 부여한다. 스테아린산, 지방산 아미드계 화합물 및 불소 함유 화합물을 첨가하는 경우에는, 그 효과를 충분히 발현시키기 위해 각각 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체 100 질량부에 대하여 2 질량부 이상이 바람직하다. 한편, 스테아르산, 지방산 아미드계 화합물 및 불소 함유 화합물은 가연성이며, 과잉으로 배합하면 난연성이 저하되기 때문에, 난연성 고무 조성물에 있어서의 이들 합계의 함유량을 3 질량% 이하로 하고, 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체 100 질량부에 대해서는 각각 3 질량부 이하인 것이 바람직하며, 합계로 8 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 에틸렌·α-올레핀 공중합체는 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체를 함유하는 난연성 고무 조성물의 경도를 저하시킨다. α-올레핀으로서는, 탄소수 2~10인 것이 바람직하다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체를 첨가하는 경우에는 에틸렌·α-올레핀·비공액 디엔 공중합체 100 질량부에 대하여 3~6 질량부가 바람직하다.

[0033] (난연성 고무 조성물의 특성)

[0034] 본 실시형태에 관련된 난연성 고무 조성물은, 개스킷 등에 제조되었을 때에 높은 밀봉성을 실현하기 위해서, JIS A 경도(Hs)가 80 이하이고, 75 이하인 것이 바람직하다. 또한, 개스킷 등으로서 충분한 강도를 가지기 위해

서는, 경도(Hs)가 60 이상인 것이 바람직하고, 65 이상인 것이 보다 바람직하다. JIS A 경도는 JIS K6253에 따라 경도계 (Durometer type A)로 측정된다.

[0035] 본 실시형태에 따른 난연성 고무 조성물은, 난연성이 UL94 규격에 있어서 V-0 등급을 만족하는 것이 바람직하다. 이러한 난연성을 가짐으로써, 난연성 고무 조성물은 개스킷 등의 밀봉재, 특히 EV나 HEV 등의 고온 환경하에서 사용되는 개스킷에 적용할 수 있다.

[0036] 〔가스켓〕

[0037] 본 실시형태에 따른 난연성 고무 조성물은 개스킷이나 O링 등의 밀봉재로 성형, 가공할 수 있다. 특히, EV나 HEV에 사용되는 개스킷, 리튬 이온 전지의 케이스의 외측을 밀봉하는 개스킷에 적용할 수 있다.

[0038] 이상, 본 발명에 관한 난연성 고무 조성물에 대하여, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대하여 설명했지만, 이하에 본 발명의 효과를 확인한 실시예에 대해서 설명한다. 또한, 본 발명은 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] (시험편 제작)

[0040] 실시예 및 비교예의 각각의 고무 조성물의 배합을 표 1에 나타낸다. 표 1에 있어서, 본 발명의 범위 밖의 수치에는 밑줄을 붙인다. 실시예 및 비교예에 사용한 원료는 다음과 같다.

[0041] (1) 에틸렌 · α-올레핀 · 비공액 디엔 공중합체

[0042] (1-a) EPDM(에틸렌-프로필렌-에틸리덴 노르보르넨 공중합체); EP33, JSR (주) 제조

[0043] (1-b) EBDM(에틸렌-부텐-디엔 공중합체); EBT K-9330M, Mitsui Chemical (주) 제조

[0044] (2) 가교제

[0045] 디크밀퍼옥사이드(DCP), 파크밀(등록상표)D, 일본유지(주) 제조

[0046] (3) 가공 보조제

[0047] (3-a) 스테아린산; DTST, 미요시 유지 주식회사 제조

[0048] (3-b) 올레인산 아미드; 다이아미드 O-200, Nippon Kasei(주) 제조

[0049] (3-c) 불소 함유 화합물 (관능화 퍼플루오로폴리에테르); 테크노프론® FPA1, SOLVAY사 제조

[0050] (3-d) 에틸렌, α-올레핀 공중합체(에틸렌-옥텐 공중합체); Engage® XLT8677, Dow Chemical Co.

[0051] (4) 가교 보조제

[0052] 산화 아연, 사카이 화학 공업 (주) 제조

[0053] (5) 난연제

[0054] (5-a) 실란 처리 수산화알루미늄; BF013STV, 일본 경금속 (주) 제조

[0055] (5-b) 할로겐계(데카브로모디페닐에탄, Decabromodiphenyl Ethane; DBDPE); 위약 AM-1000, Manak Co.

[0056] (5-c) 삼산화 안티몬; ATOX-S, Nippon Stein (주) 제조

[0057] (6) 실란 커플링제

[0058] (6-a) 알킬 변형 실란(옥틸트리에톡시실란); Dynasylan (등록 상표) OCTEO, Evonik Industries (주) 제조

[0059] (6-b) 비닐 변형 실란(비닐트리에톡시실란); SILQUEST A-151, Momentive Performance Materials 사 제조

[0060] (7) 가소제

[0061] (7-a) 파라핀계 공정 오일; 다이애나 공정 오일 PW-380, 이데미츠 코산 (주) 제조

[0062] (7-b) 아디프산 에테르 에스테르계; 아데카 사이저 RS-107, (주) ADEKA 제조

[0063] (8) 착색제

[0064] 카본 블랙; 시스트 G-SVH, 도카이 카본 (주) 제조

[0065] (9) 노화 방지제

[0066] 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 중합체(TMQ), 노크랙 224-S, 오우치 신흥 화학 공업(주) 제조

[0067] 각 실시예, 각 비교예에 대해서, 가교제를 제외한 배합으로, 니더(밀폐식 혼련기)에 의해 조제하고, 추가로 가교제를 첨가하여 오픈 롤로 혼련하였다. 얻어진 가교 전의 조성물을, 이형제를 도포한 시트형 금형에 있어서 압축 성형하면서 180 ℃에서 6분간 가교하여, 두께 2 ㎜의 시험편을 제작하였다. 실시예 및 비교예의 각각의 시험편에 대하여, 이하와 같이, 경도의 측정, 및 난연성의 평가를 실시하였다. 또한, 가교 전의 조성물을 2매의 이형제를 도포하지 않은 SUS판으로 끼워 두께 2 ㎜로 압축 성형하면서 동일한 조건으로 가교하였다.

[0068] (경도)

[0069] 시험편에 대하여, JIS K6253에 준거하는 경도계(Durometer type A)에 의해 측정하였다. 경도를 표 1에 나타낸다. 합격 기준을 80 이하로 하였다.

[0070] (금형 이형성)

[0071] 이형제를 도포하지 않은 SUS판으로 성형한 시험편이 가교 후에 SUS판으로부터 박리될 때에 파단하지 않은 것을 합격 「○」로 하고, 파단한 것을 불합격 「×」로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0072] (난연성)

[0073] 시험편에 대하여, UL94 규격의 연소성 시험에 있어서, V-0인지를 판정하였다. V-0을 만족시킨 것을 합격 「○」로 하고, 충족하지 않은 것을 불합격 「×」로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
조성 (질량부)	고무	EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		EBDM													
	가교제	디크밀퍼옥사이드	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	가교 보조제	산화아연	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	가공 보조제	스테아린산 (a)	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2
		올레인산아마이드 (b)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		폴소계 화합물 (c)	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	2	2	2
		올레핀·α-올레핀	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	난연제	수산화알루미늄	250	250	250	250	250	250	250	220	250	250	250	250	30
		할로겐계													32
		삼산화안티몬													27
	실란 커플링제	올림화 실란	12.5	15	12.5	20	12.5	0	0	12.5	12.5	10	0	12.5	0
		비닐 개질 실란											12.5		
	가소제	파라핀계 공정 오일	20	10	10	0	20	26.2	26.2	15	25	15	15	0	0
		아디프산 에테르에스테르계												15	
	착색제	카본블랙	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	노화 방지제	TMQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
가공보조제(a)~(c) 함유율			(wt%)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	3.6	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	3.0
수산화알루미늄 함유율			(wt%)	60.9	62.0	62.4	62.8	60.9	61.8	60.5	58.5	60.1	62.0	61.6	61.6	13.8
실란 커플링제/수산화알루미늄			(wt%)	5.0	6.0	5.0	8.0	5.0	0	0	5.7	5.0	4.0	5.0	5.0	0
실란 커플링제+가소제 함유율			(wt%)	7.9	6.2	5.6	5.0	7.9	6.5	6.3	7.3	9.0	6.2	6.8	6.8	0
평가	경도 Hs			72	74	78	77	72	75	76	71	70	75	85	75	67
	금형 이형성			○	○	○	○	○	×	×	○	○	×	×	○	○
	난연성			○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○
비고																가소제 블리드 유해물질

[0074]

[0075] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 범위의 배합인 실시예 1 내지 5의 난연성 고무 조성물은 적절한 경도, 양호한 이형성 및 높은 난연성을 나타내었다. 즉, 할로겐계, 안티몬계의 난연제를 적용한 비교예 8과 동등한 특성으로 할 수 있다. 특히, 가소제인 파라핀계 프로세스 오일이 실란 커플링제와의 합계로 적합한 함량의 실시예 1, 2, 5는 75 이하로 경도가 저감되었다. 이에 반해, 실란 커플링제를 첨가하지 않은 비교예 1, 2, 실란 커플링제가 부족한 비교예 5는 모두 이형성이 얻어지지 않았다. 비교예 2는 또한 지방산 아미드 등의 가공 보조제가 과잉이었기 때문에 난연성이 저하되었다. 비교예 3은 난연제가 부족하여 난연성이 불충분하였다. 비교예 4는 파라핀계 공정 오일이 과잉이기 때문에 난연성이 저하되었다. 비교예 6은 비닐 개질된 실란 커플링제를 적용함으로써, EPDM의 경도가 증대하고, 또한 미반응의 실란 커플링제가 EPDM과 금형을 접합시켜 이형성이 저하되었다. 비교예 7은 EPDM과의 상용성이 나쁜 에테르 에스테르계를 가소제에 적용했기 때문에, 블리드가 발생하였다.