(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 210/00

(45) 공고일자 1999년11월15일
(11) 등록번호 10-0230661
(24) 등록일자 1999년08월24일

(21) 출원번호 10-1993-0000733
(22) 출원일자 1993년01월21일
(65) 공개번호 특1993-0016449
(43) 공개일자 1993년08월26일

(30) 우선권주장 92-11042 1992년01월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가꾸 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고
일본국 도오꾜도 지요다구 가스미가세끼 3쪼오메 2-5

(72) 발명자 가와사끼 마사아끼
일본국 야마구찌껭 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 내
다까따 도시마사
일본국 야마구찌껭 구가군 와끼쪼오 와끼 6쪼오메 1-2 미쓰이세끼유 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤 내
오까따 게이찌
일본국 지바껭 이찌하라시 지구사가이간 3 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 내
무라따 가즈히꼬
일본국지바껭이찌하라시지구사가이간3미쓰이세끼유가가꾸고오교오가부시끼가이샤내
온따 미쓰히꼬
일본국야마구찌껭구가군와끼쪼오와끼6쪼오메1-2미쓰이세끼유가가꾸고오교오가부시끼가이샤내
도조 데쓰오
일본국 지바껭 이찌하라시 지구사가이간 3 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 문기상, 문두현, 조기호

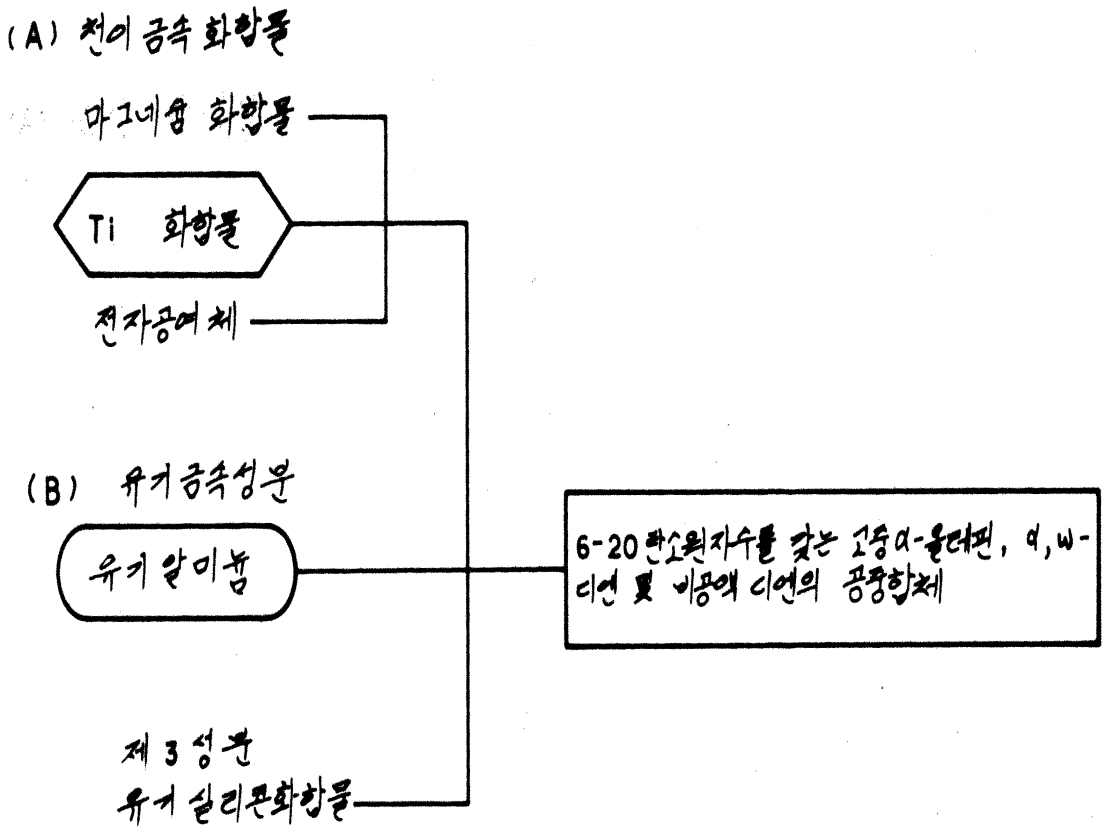
심사관 : 백영란

(54) 고급 α-올레핀 공중합체 및 그의 제조방법

요약

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 특정 고급 α-올레핀, 특정 α, ω-디엔 및 특정 비공액디엔의 공중합체이며, 이는 고급 α-올레핀 대 α, ω-디엔의 특정 몰비와, 비공액디엔의 특정함량과, 특정 고유점도를 가지며, 이는 특정 고체티탄촉매성분으로부터 형성된 올레핀 중합용 촉매와, 유기금속화합물 촉매성분과, 전자공여체 촉매성분을 사용하여 제조할 수 있고, 본 발명의 방진고무성형품은 상술한 공중합체의 가황품으로부터 제조되며, 상술한 공중합체는 내후성, 내오존성, 열노후내성, 저온특성, 방진특성 및 동적피로내성 뿐만아니라 가공성이 우수하므로 우수한 가황품을 얻을 수 있다.

대표도



명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체 제조용으로 사용 가능한 올레핀 중합용 촉매 제조단계를 나타내는 후로우챠트

도2는 고무의 복합탄성계수(G^*)와 온도간의 관계그래프

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 고급 α-올레핀 공중합체와 그 공중합체의 제조방법 및 그 공중합체에 관한 것이다.

에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체류는 그들의 고내열성 및 내오존성 때문에 자동차용 부품, 산업용 고무제품, 전기절연재, 토목 및 건축자재, 고무화섬유, 풀리프로필렌 및 폴리스티렌용 플라스틱 혼합재로 널리 사용되고 있다.

그러나 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체류는 동격피로내성이 불량하기 때문에 그들은 특수 용도 예를들어 방진고무, 고무롤, 벨트, 타이어, 진동부품용 피복재등에 사용할 수 없었다.

천연고무는 동적피로내성이 우수하지만 내열성과 내오존성이 낮기 때문에 실용상 문제점을 갖고 있다.

고급 α-올레핀과 비공액디엔의 공중합체류에 관해서 미국특허 제 3,933,769 호 : 제 4,064,335 호, 및 4,340,705 호에는 고급 α-올레핀, 메틸-1, 4-헥사디엔 및 α, ω-디엔 공중합체가 개시되어 있다. 메틸-1, 4-헥사디엔은 4-메틸-1, 4-헥사디엔과 5-메틸-1, 4-헥사디엔의 혼합물이다. 이들 단량제들은 상호반응속도가 다르다. 따라서, 연속중합을 행하는 경우에, 그 단량체들을 재사용하기 위해 회수하기 어렵다.

또한 4-메틸-1, 4-헥사디엔은 고급 α-올레핀과의 공중합 반응성에 있어서 5-메틸-1, 4-헥사디엔과 다르다. 그러므로 단량체 전환율이 낮고 중합효율이 불량한 문제점이 있다.

또한, α, ω-디엔을 사용하면 최종공중합체내에 겔이 발생되어 최종으로 얻은 제품의 물리적 특성에 악영향을 준다.

상기 문헌에 기재된 고급 α-올레핀 공중합체를 제조하기 위한 방법에서는 티타늄 트리클로라이드 타입

촉매 또는 티타늄 테트라클로라이드와 유기알미늄으로부터 형성되는 촉매를 사용하므로 촉매 활성도가 충분치 않아 제조비가 높은 단점이 있다.

방진고무성형품들은 진동전달을 방지 또는 감소시키기 위해 사용되며 또한 기계류, 전기용품, 토목 및 건축자재, 자동차, 기타 운송기구등에 널리 사용되어 왔다. 이러한 방진고무 성형품용으로 지금까지 주로 천연고무와 SBR이 사용되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 방진고무 성형품을 사용하는 환경이 최근에 점점 엄격하게 되었고 장수명 뿐만 아니라 보수관리가 필요치 않는 특성이 요구된다.

이와 관련하여, 방진고무 성형품용으로 우수한 내열노후성을 갖는 에틸렌/프로필렌/디엔타입고무(EPDM)을 사용함이 연구되고 있다. 그러나, EPDM으로 형성된 방진고무성형품은 극심한 진동하에서 즉, 동적 조건하에서 쉽게 피로해져서 쉽게 파괴되는 문제점을 갖고 있다.

따라서, 내열노후성 및 동적피로내성(휨피로내성)이 둘다 우수한 장수명 방진고무성형품의 출현이 강력하게 요구되었다.

본 발명자들은 동적피로내성, 내후성, 내오존성, 내열노후성 및 저온 특성뿐만 아니라 가공성이 우수한 공중합체류를 개발하고 또한 내열노후성과 동적피로내성이 둘다 우수한 장수명 방진고무성형품을 개발하기 위한 연구를 열심히 하였다. 그 결과, 상술한 각종 특성이 우수한 고급 α-올레핀 공중합체가 특정 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 특정 고급 α-올레핀, 특정 비공액디엔 및 특정 α, ω-디엔을 공중합시킴으로써 얻을 수 있음을 밝혀냈다.

본 발명의 목적은 동적피로내성, 내후성, 내오존성, 내열노후성 및 저온특성 뿐만 아니라 가공성이 우수한 고급 α-올레핀 공중합체를 제공하고 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 의한 고급 α-올레핀 공중합체는 6-20원자수를 갖는 고급 α-올레핀, 하기식 [Ⅰ]으로 나타낸 α, ω-디엔 및 하기식 [Ⅱ]으로 나타낸 비공액디엔의 고급 α-올레핀 공중합체이며,

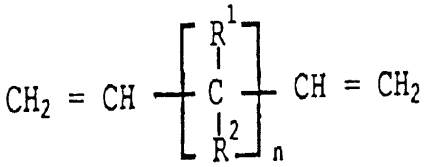
상기 고급 α-올레핀 공중합체는

(A) 고급 α-올레핀 대 α, ω-디엔의 몰비

[고급 α-올레핀/α, ω-디엔]가 95/5 ~ 50/50이고,

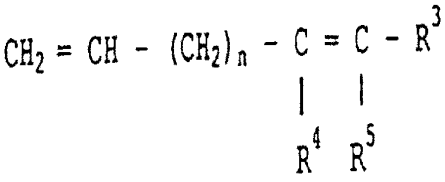
(B) 비공액디엔의 함량이 0.01 ~ 30몰%이고,

(C) 135℃의 데카린중에서 측정할 때 고유점도 [η]가 1.0 ~ 10.0㎗/g이다.



[I]

식중 n은 1 ~3 의 정수이고, R^1과 R^2는 각각 독립적으로 수소원자 또는 1~8탄소수를 갖는 알킬기임,



[II]

식중 n은 1~5의 정수이고 R^3은 1~4탄소수를 갖는 알킬기이고, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자 또는 1~8탄소수를 갖는 알킬기이고, 단, R^4와 R^5 둘다 수소원자는 아님.

본 발명에 의한 고급 α-올레핀 공중합체의 제조방법은 6~20탄소수를 갖는 고급 α-올레핀, 상기 식 [Ⅰ] α, ω-디엔, 상기식 [Ⅱ]로 나타낸 비공액 디엔을

(a) 필수성분으로서 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유하는 고체티타늄 촉매성분과,

(b) 유기알미늄 화합물 촉매성분

(c) 전자공여체 촉매성분으로된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 공중합하는 방법이다.

본 발명에 의한 방진고무성형품은 고급 α-올레핀 공중합체의 가황물로된 방진고무성형품으로서, 상기 공중합체는 6~20탄소 원자수를 갖는 고급 α-올레핀, 상기식 [Ⅰ]로 나타낸 α, ω-디엔, 상기식 [Ⅱ]로 나타낸 비공액디엔의 공중합체이며,

(A) 고급 α-올레핀 대 α, ω-디엔의 몰비 [고급 α-올레핀/α, ω-디엔]는 95/5 ~50/50이며

(B) 비공액디엔의 함량은 0.01 ~ 30몰%이고,

(C) 고유점도 [η]는 135℃의 데카린중에서 측정하여 1.0 ~ 10.0㎗/g이다.

본 발명에 의한 방진고무성형품의 제조방법은 상술한 고급 α-올레핀 공중합체를 성형 및 가황처리를 하는 방법이다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체, 상기 공중합체의 제조방법, 본 발명에 의한 방진고무성형품 및 상기 성형품의 제조방법을 이하에 상세히 설명한다.

우선, 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 이하에 설명한다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 특정고급 α-올레핀, 특정 α, ω-디엔 및 특정 비공액디엔이 특정비로 구성된 특정 공중합체이다.

고급 α-올레핀

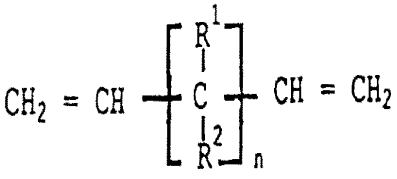
본 발명에서 사용가능한 고급 α-올레핀은 6~20탄소원자수를 갖는 고급 α-올레핀이다.

고급 α-올레핀의 구체적인 것을 예로 들면 헥센-1, 헵텐-1, 옥텐-1, 노넨-1, 데센-1, 운데센-1, 도데센-1, 트리데센-1, 데트라데센-1, 펜타데센-1, 헥사데센-1, 헵타데센-1, 노나데센-1, 에이코센-1, 9-메틸데센-1, 11-메틸데센-1, 12-에틸테트라데센-1등이 있다.

본 발명에서, 상술한 고급 α-올레핀들은 단독 또는 2이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 고급 α-올레핀들 중, 특히 헥센-1, 옥텐-1 및 데센-1이 좋다.

α, ω-디엔

본 발명에서 사용할 수 있는 α, ω-디엔은 하기식 [Ⅰ]로 표시된다.

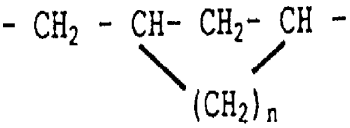


[I]

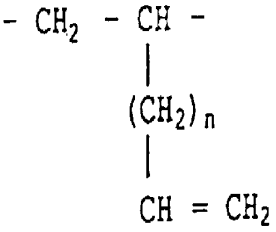
상기 식 [Ⅰ]에서, n은 1~3의 정수이고, R^1과 R^2는 각각 독립적으로 수소원자 또는 1~8탄소수를 갖는 알킬기이다.

α, ω-디엔의 구체적인 것들을 예로들면 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔, 3-메틸-1, 4-헥사디엔, 3-메틸-1, 5-헥사디엔, 3-메틸-1, 6-헵타디엔, 4-메틸-1, 6-헵타디엔, 3,3-디메틸-1, 4-헥사디엔, 3,4-디메틸-1, 5-헥사디엔, 4,4-디메틸-1, 6-헵타디엔 및 4-메틸-1, 6-헵타디엔등이 있다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체에서, 상기 R^1과 R^2가 각각 수소일 때, α, ω-디엔으로부터 유도된 반복단위는 하기식 [Ⅲ] 및/또는 [Ⅳ]으로 나타낸 형으로 존재한다고 추정된다.



[III]



[IV]

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체에서, 상술한 반복단위들은 불규칙하게 배열되어 실질적으로 선형구조를 형성한다.

이들 반복단위들의 구조는 ^{13}C-NMR에 의해 확인할 수 있다.

여기서 사용된 표현 "실질적으로 선형구조"는 분기쇄 구조를 포함하지만 망상가교 결합구조를 포함하지 않음을 의미한다. 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 그 공중합체가 135℃의 데카린중에서 완전 용해되어 겔형의 가교결합 공중합체를 함유하지 않는다는 사실에 의해 실질적으로 선형구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다.

비공액디엔

본 발명에서 사용할 수 있는 비공액디엔은 하기식 [II]으로 표시된다.

$$CH_2 = CH - (CH_2)_n - C = C - R^3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R^4 \quad R^5 \qquad\qquad [II]$$

상기 식 [II]에서, n은 1 ~ 5의 정수이고, R^3은 1 ~ 4탄소수를 갖는 알킬기이고, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자 또는 1 ~8탄소수를 갖는 알킬기이고, 단, R^4와 R^5둘다 수소원자는 아님.

비공액디엔의 구체적인 것을 예로들면,

4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 4-에틸-1,4-헥사디엔,

5-메틸-1,4-헵타디엔, 5-에틸-1,4-헵타디엔, 5-메틸-1,5-헵타디엔,

6-메틸-1,5-헵타디엔, 5-에틸-1,5-헵타디엔, 4-메틸-1,4-옥타디엔,

5-메틸-1,4-옥타디엔, 4-에틸-1,4-옥타디엔, 5-에틸-1,4-옥타디엔,

5-메틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,5-옥타디엔, 5-에틸-1,5-옥타디엔,

6-에틸-1,5-옥타디엔, 6-메틸-1,6-옥타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔,

6-에틸-1,6-옥타디엔, 4-메틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,4-노나디엔,

4-에틸-1,4-노나디엔, 5-에틸-1,4-노나디엔, 5-메틸-1,5-노나디엔,

6-메틸-1,5-노나디엔, 5-에틸-1,5-노나디엔, 6-에틸-1,5-노나디엔,

6-메틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,6-노나디엔, 6-에틸-1,6-노나디엔,

7-에틸-1,6-노나디엔, 7-메틸-1,7-노나디엔, 8-메틸-1,7-노나디엔,

7-에틸-1,7-노나디엔, 5-메틸-1,4-데카디엔, 5-에틸-1,4-데카디엔,

5-메틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,5-데카디엔, 5-에틸-1,5-데카디엔,

6-에틸-1,5-데카디엔, 6-메틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,6-데카디엔,

6-에틸-1,6-데카디엔, 7-에틸-1,6-데카디엔, 7-메틸-1,7-데카디엔,

8-메틸-1,7-데카디엔, 7-에틸-1,7-데카디엔, 8-메틸-1,7-데카디엔,

8-메틸-1,8-데카디엔, 9-메틸-1,8-데카디엔, 8-에틸-1,7-데카디엔,

9-메틸-1,8-운데카디엔등이 있다.

본 발명에서, 상술한 비공액디엔들은 단독 또는 2이상 조합하여 사용할 수 있다.

상술한 비공액디엔이외에도, 본 발명의 목적에 반하지 않는 범위로 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 및 4-메틸펜텐-1등의 기타 공중합가능 단량체들을 사용할 수도 있다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 구성하는 고급 α-올레핀 대 α, ω-디엔으로부터 유도된 구성단위의 몰비(고급 α-올레핀/α, ω-디엔)는 50/50 ~95/5, 바람직하게는 60/40 ~ 90/10, 더욱 바람직하게는 65/35 ~90/10이 좋다. 몰비의 값은 ^{13}C-NMR법에 의해 측정하여 구한 값이다.

본 발명에서는 고급 α-올레핀이 α, ω-디엔과 공중합되어 생성 고급 α-올레핀 공중합체의 가공성이 개선된다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체중에서 비공액디엔의 함량은 0.01 ~30몰%, 바람직하게는 0.1 ~ 20몰%, 특히 바람직하게는 0.1 ~ 10몰%가 좋다. 고급 α-올레핀 공중합체의 요드값은 1 ~ 50, 바람직하게는 2 ~ 30이 좋다. 이 특성값은 황 또는 과산화물을 사용하여 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 가황시킬때의 기준이되는 값이다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 135℃의 데카린중에서 측정하여 1.0 ~10.0㎗/g, 바람직하게는 1.5 ~ 7㎗/g의 고유점도 [η]를 갖는다. 이 특성값은본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체의 분자량의 척도이며, 내후성, 내오존성, 열노후내성, 저온특성 및 동적피로내성등의 우수한 성질의 공중합체를 얻기위해 다른 특성값과 조합하여 사용한다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 하기 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 고급 α-올레핀, 상기 식 [I]으로 나타낸 α, ω-디엔 및 상기식 [II]으로 나타낸 비공액디엔을 올레핀 중합용촉매의 존재하에서 공중합하여 얻을 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 올레핀 중합용 촉매는 고체티타늄 촉매성분 [A-1], 유기금속화합물 촉매성분 [B] 및 전자공여체촉매성분 [C]으로 구성된다.

도1은 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 제조할 때 사용할 수 있는 올레핀 중합용 촉매의 제조단계들을 나타내는 후로우챠트이다.

본 발명에서 사용되는 고체티타늄촉매성분 [A-1]은 필수성분으로서, 마그네슘, 티타늄, 할로겐, 전자공여체를 함유하는 고활성촉매성분이다.

상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]은, 예를들어, 티타늄화합물, 마그네슘 화합물 및 필요에 따라서 전자공여체를 서로 접촉시켜 제조할 수 있다.

상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]의 제조에 사용할 수 있는 티타늄 화합물의 예를들면, 4가의 티타늄화합물과 3가의 티타늄화합물을 들 수 있다.

상기 4가의 티타늄화합물로서는, 하기식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

$Ti(OR)_gX_{4-g}$

상기 식에서, R은 탄화수소기, X는 할로겐원자, g는 $0 \leq g \leq 4$의 조건을 만족하는 수이다.

상기 화합물의 구체예를 들면 하기와 같다.

$TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4등의 테트라할로겐화티타늄 ;

$Ti(OCH_3)Cl_3$,

$Ti(OC_2H_5)Cl_3$,

$Ti(On\text{-}C_4H_9)Cl_3$,

$Ti(OC_2H_5)Br_3$,

$Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)Br_3$등의 트리할로겐화 알콕시티타늄 ;

$Ti(OCH_3)_2Cl_2$,

$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$,

$Ti(On\text{-}C_4H_9)_2Cl_2$,

$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$,

등의 디할로겐화 디알콕시티타늄,

$Ti(OCH_3)_3Cl$,

$Ti(OC_2H_5)_3Cl$,

$Ti(On\text{-}C_4H_9)_3Cl$,

$Ti(OC_2H_5)_3Br$,

등의 모노할로겐화 트리알콕시티타늄 ;

$Ti(OCH_3)_4$,

$Ti(OC_2H_4)_4$,

$Ti(On\text{-}C_4H_9)_4$,

$Ti(Oiso\text{-}C_4H_9)_4$,

$Ti(o\text{-}2\text{-}에틸헥실)_4$,

등의 테트라알콕시티타늄을 들 수 있다.

이들중에서는 특히 테트라할로겐화 티타늄이 바람직하고, 더 바람직하기로는 4염화티타늄이 사용된다.

이들 티타늄화합물로는 단독으로 사용하여도 좋고 2종류 이상을 조합해서 사용하여도 좋다.

또, 이들의 티타늄화합물은, 탄화수소화합물 또는 할로겐화 탄화수소화합물들에 희석하여 사용할 수 있다.

상기 3가의 티타늄화합물로서, 3염화 티타늄이 사용된다.

4염화티타늄과, 수소, 금속(즉, 마그네슘금속, 알미늄금속 및 티타늄금속)또는 유기금속화합물(즉, 유기마그네슘화합물, 유기알미늄화합물 및 유기아연화합물)과 접촉, 환원시켜 얻은 3염화 티타늄이 바람직하게 사용된다.

본 발명에서, 고체상 티타늄촉매성분 [A-1]의 제조에 사용되는 마그네슘 화합물로서는, 환원성을 갖거나 갖지 않는 마그네슘 화합물을 들 수 있다.

여기서, 환원성을 갖는 마그네슘 화합물의 일예를 들면 하기식으로 표시되는 화합물이 있다.

X_nMgR_{2-n}

식에서, n은 0≤n≤2의 조건을 만족하는 수이고 ; R은 수소, 탄소수 1 ~20의 알킬기, 아릴기 또는 시클로알킬기이고 ; n이 0이면, 2개의 R은 서로 같거나 다를 수 있고 ; X는 할로겐이다.

환원성을 갖는 유기마그네슘 화합물의 구체예를 들면 하기와 같다. : 디메틸마그네슘, 디에틸마그네슘, 디프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디아밀마그네슘, 디헥실마그네슘, 디데실마그네슘, 옥틸부틸마그네슘 및 에틸부틸마그네슘등의 디알킬마그네슘 화합물 ; 에틸염화마그네슘, 프로필염화마그네슘, 부틸염화마그네슘, 헥실염화마그네슘, 아밀염화마그네슘등의 할로겐화 알킬마그네슘 ; 부틸에톡시마그네슘, 에틸부톡시마그네슘, 옥틸부톡시마그네슘등의 알킬마그네슘 알콕시드류 ; 부틸마그네슘 하이드라이드등이 있다.

환원서을 갖지 않은 마그네슘화합물의 구체적인 예로서는, 염화마그네슘, 브롬화마그네슘, 요드화마그네슘, 불화마그네슘등의 할로겐화 마그네슘, 메톡시염화마그네슘, 에톡시염화마그네슘, 이소프로폭시염화마그네슘, 부톡시염화마그네슘, 옥톡시염화마그네슘등의 알콕시마그네슘할라이드 ; 페녹시염화마그네슘, 메틸페녹시염화마그네슘등의 아릴옥시마그네슘할라이드 ; 에톡시마그네슘, 이소프로폭시마그네슘, 부톡시마그네슘, n-옥톡시마그네슘, 2-에틸헥속시마그네슘등의 알콕시 마그네슘 ; 페녹시마그네슘, 디메틸페녹시 마그네슘등의 아릴옥시마그네슘 ; 라우린산마그네슘, 스테아린산마그네슘등의 마그네슘의 카본산염등을 들 수 있다.

또한, 마그네슘금속과 수소화마그네슘을 환원성을 갖지 않는 마그네슘로서 사용할 수 있다.

이들 환원성을 갖지 않는 마그네슘화합물은, 상술한 바와같은 환원성을 갖는 마그네슘화합물에서 유도된 화합물 또는 촉매성분의 제조시에 유도된 화합물이라도 좋다.

환원성을 갖지 않은 마그네슘 화합물을, 환원성을 갖는 마그네슘 화합물로부터 유도하려면, 예를들면, 환원성을 갖는 마그네슘 화합물을 폴리실록산화합물, 할로겐함유 실란화합물, 할로겐함유 알루미늄 화합물, 에스테르, 알콜, 할로겐함유 화합물 또는 OH기 또는 활성 탄소-산소 결합을 갖는 화합물과 접촉시키면 된다.

환원성을 갖거나 갖지 않는 상기 마그네슘 화합물 이외에 상기 마그네슘 화합물과 다른 금속(예, 알미늄, 아연, 붕소, 베릴륨, 나트륨 및 칼륨)과의 착화합물과 같은 후술하는 유기금속 복화합물 또는 다른 금속화합물과의 혼합물형태이어도 좋다. 또한, 상기 마그네슘 화합물들은, 단독으로 또는, 상기 화합물 2종 이상을 조합 사용할 수 있다.

또한, 상기 마그네슘 화합물은, 액상 또는 고체상으로 사용할 수 있다. 사용된 마그네슘 화합물이 고체상인 경우, 전자공여체로서 후술하는 알콜, 카르복시산, 알데히드, 아민, 금속산 에스테르등을 사용하여 액상으로 변환시킬 수 있다.

상기 기재한 것들 이외의 기타 각종 마그네슘 화합물을 사용하여 고체티타늄 촉매성분 [A-1]을 제조할 수도 있으나, 최종으로 얻어지는 고체티타늄 촉매성분 [A-1] 중에서 할로겐함유 마그네슘 화합물 형태인 것들이 바람직하다.

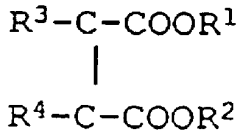
따라서, 할로겐을 함유치 않는 마그네슘 화합물을 사용하는 경우, 그 화합물을, 중도에서 할로겐함유 화합물과 접촉 반응시켜, 상기 고체티타늄촉매성분을 제조하는 것이 바람직하다.

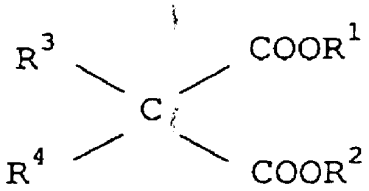
상기 각종 마그네슘 화합물들 중에서, 환원성을 갖지 않는 마그네슘 화합물이 바람직하며, 이들중, 염화마그네슘, 염화알콕시마그네슘 및 염화 아릴옥시마그네슘이 특히 바람직하다.

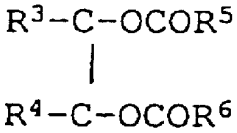
상기 고체티타늄촉매성분 [A-1] 의 제조에서는, 전자공여체를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 전자공여체의 예를들면 하기와 같다 : 알콜, 페놀, 케톤, 알데히드, 카르복시산, 유기산 할라이드, 유기산 또는 무기산의 에스테르, 에테르, 디에테르, 산아미드, 산무수물, 알콕시실란등의 함산소 전자공여체 ; 암모니아, 아민, 니트릴, 피리딘, 이소시아네이트등의 함질소전자공여체, 보다 구체적으로는, 메타놀, 에타놀, 프로파놀, 부타놀, 펜타놀, 헥사놀, 2-에틸헥사놀, 옥타놀, 도데카놀, 옥타데실알콜, 올레일알콜, 벤질알콜, 페닐에틸알콜, 쿠밀알콜, 이소프로필알콜, 이소프로필벤질알콜등의 탄소수 1 ~ 18의 알콜류, 트리클로로메타놀, 트리클로로에타놀, 트리클로로헥사놀등의 탄소수 1 ~ 18의 할로겐함유 알콜류 ; 페놀, 크레졸, 키실레놀, 에틸페놀, 프로필페놀, 노닐페놀, 쿠밀페놀, 나프톨등의 저급 알킬기를 갖을 수 있는 탄소수 6 ~ 20의 페놀류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논, 벤조퀴논등의 탄소수 3 ~ 15의 케톤류, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 옥틸알데하이드, 벤즈알데하이드, 톨루알데하이드, 나프트알데하이드등의 탄소수 2 ~ 15의 알데하이드, 개미산메틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산비닐, 초산프로필, 초산옥틸, 초산시클로헥실, 프로피온산에틸, 낙산메틸, 길초산에틸, 클로로초산메틸, 디클로로초산에틸, 메타크릴산메틸, 크로톤산에틸, 시클로헥산카본산에틸, 안식향산메틸, 안식향산에틸, 안식향산프로필, 안식향산부틸, 안식향산옥틸, 안식향산시클로헥실, 안식향산페닐, 안식향산벤질, 톨루일산메틸, 톨루일산에틸, 톨루일산아밀, 에틸안식향산에틸, 아니스산메틸, 아니스산에틸, 에톡시벤조산에틸, (스 캔) -부틸로락톤, δ-발레로락톤, 쿠말린, 프타라이드, 탄산에틸등의 탄소수 2 ~ 18의 유기산에스테르, 아세틸클로라이드, 벤조일클로라이드, 톨루일산클로라이드, 아니스산클로라이드등의 탄소수 2 ~ 15이 산할라이드류, 메틸에테르, 에틸에테르, 이소프로필에테르, 부틸에테르, 아킬에테르, 테트라하이드로퓨란, 아니솔, 디페닐에테르등의 탄소수 2 ~ 20의 에테르류 ; N, N-디메틸아세트아미드, N, N-디메틸벤즈아미드, N, N-디메틸톨루아미드등의 산아미드류 ; 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리벤질아민, 테트라메틸에틸렌디아민등의 아민류, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 트리니트릴등의 니트릴류, 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘 및 디메틸피리딘등의 피리딘류 ; 무수초산, 무수프탈산, 무수안식향산등의 산무수물등이 사용된다.

상기 유기산 에스테르의 양호 예를들면, 하기식의 골격를 갖는 폴리카르복실레이트를 들 수 있다.







상기 식중, R^1은 치환 또는 비치환의 탄화수소기이고, R^2, R^5, R^6은 수소원자, 치환 또는 비치환의 탄화수소기이고, R^3, R^4는 수소원자, 치환 또는 비치환의 탄화수소기이며, R^3, R^4는 적어도 한쪽이 치환 또는 비치환의 탄화수소기가 바람직하다.

또 R^3과 R^4는 서로 연결되어서 환상구조를 형성하고 있어도 좋다. 상기 탄화수소기 R^1 ~ R^6이 치환된 경우, 치환 탄화수소기는 N, O, S등의 다른 원자를 함유하며 C-O-C, COOR, COOH, OH, SO_3H, -C-N-C, 및 NH_2등의 기들을 갖는다.

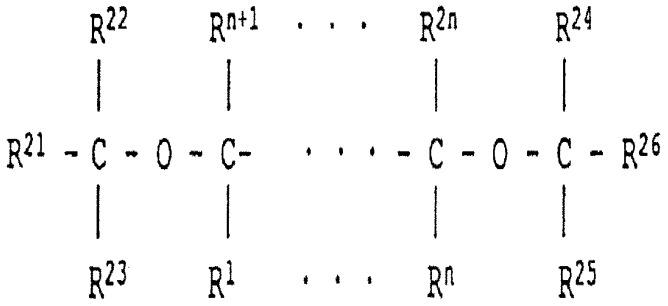
상기 폴리카르복시레이트의 구체예를들면 하기와 같다.

지방족 폴리카르복시레이트, 지환족 폴리카르복시레이트, 방향족 폴리카르복시레이트 및, 헤테로환식 폴리카르복시레이트

상기 폴리카르복시레이트의 양호예들은, n-부틸 말레이트, 디이소부틸 메틸말레이트, 디-n-헥실시클로헥센 카르복시레이트, 디에틸나디에이트, 디이소프로필테트라히드로프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디-n-부틸 프탈레이트, 디-2-에틸헥실 프탈레이트 및 디부틸 3,4-후란디카르복시레이트 등이 있다.

특히, 프탈레이트류가 바람직하다.

상기 디에테르 화합물로서, 하기식으로 표시되는 화합물들을 들 수 있다. :



상기 식중, n은, $2 \leq n \leq 10$의 조건을 만족하는 정수이고 ; R^1 ~ R^{26}은, 탄소, 수소, 산소, 할로겐, 질소, 황, 인, 붕소 및 규소중에서 선택한 1이상의 원소를 갖는 치환기들이고 ; R^1 ~ R^{20-n}, 바람직하게는 R^1 ~ R^{26}으로부터된 임의의 조합은, 벤젠환이외의 환을 형성할 수 있고 ; 그 주쇄에 탄소원자이외의 원자가 함유될 수 있다.

그 양호예를 들면 하기와 같다 :

2, 2, -디이소부틸-1, 3-디메톡시프로판, 2-이소프로필-2-이소펜틸-1, 3-디메톡시프로판, 2, 2-디시클로헥실-1, 3-디메톡시프로판 및, 2, 2-비스(시클로헥실 메틸)-1, 3-디메톡시프로판,

상기 전자공여체는 2종 이상을 조합사용할 수 있다.

본 발명에서 사용가능한 고체티타늄촉매성분 [A-1] 제조에서, 상기 각종 화합물들을, 담체화합물로서 통상 사용되는, 규소, 인, 알미늄등을 함유하는 무기 또는 유기 화합물 및 반응조제와 접촉시킬 수 있다.

유용한 담체 화합물들은, Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, MgO, CaO, TiO_2, ZnO, SnO_2, BaO, ThO와, 스티텐/디비닐벤젠 공중합체등이다. 이들중, Al_2O_3, SiO_2 및 스티텐/디비닐 벤젠 공중합체가 바람직하다.

본 발명에 사용 가능한 고체티타늄촉매성분 [A-1]은, 상기 티타늄화합물과 마그네슘 화합물(바람직하게는, 상기 전자공여체와 함께)을 서로 접촉시킴으로써 제조한다.

상기 화합물들을 사용한, 상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]의 제조방법에는 특별한 제한이 없다.

4가의 티타늄화합물을 사용한 방법의 예를 약술한다.

(1) 마그네슘 화합물, 전자공여체 및 탄화수소용매로 구성된 용액을, 티타늄화합물과 접촉시켜 고체를 석출시킨후, 또는 이와동시에 유기금속화합물과 접촉시키는 방법.

(2) 마그네슘 화합물과 전가공여체로 구성된 착체를 유기금속 화합물과 접촉시킨 후 반응생성물을 티타늄 화합물과 접촉시키는 방법.

(3) 무기담체와 유기 마그네슘화합물의 접촉에 의해 얻어진 생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

이 경우, 상기 생성물을, 할로겐함유 화합물, 전자공여체 및/또는 유기금속화합물과 미리 접촉시킬 수 있다.

(4) 무기 또는 유기 담체와, 마그네슘 화합물 및 전자공여체(및 경우에 따라서 탄화수소용매)를 함유한 용액의 혼합물로부터 마그네슘 화합물이 담지돼 있는 무기 또는 유기담체를 얻고, 이 얻어진 담체를 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

(5) 마그네슘 화합물, 티타늄화합물과 전자공여체(및, 경우에 따라서 탄화수소용매)를 함유한 용액을, 무기 또는 유기담체와 접촉시켜, 마그네슘 및 티타늄이 담지된 고체티타늄촉매성분 [A-1]을 얻는 방법.

(6) 액상 유기마그네슘 화합물을 할로겐함유 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

(7) 액상 유기마그네슘화합물을 할로겐함유화합물과 접촉시키고, 얻어진 생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

(8) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 할로겐함유 티타늄화합물을 접촉시키는 방법.

(9) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착체를 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

(10) 알콕시기 함유 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착체를, 유기금속 화합물과 접촉시킨 후, 얻어진 생성물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법.

(11) 마그네슘 화합물, 전자공여체 및 티타늄화합물을 임의의 순서로 접촉시키는 방법. 이 반응에서, 각 성분들을 전자공여체 및/또는 유기금속 화합물 또는 할로겐 함유 실리콘 화합물등의 반응조제로 예비처리할 수 있다.

(12) 환원성이 없는 액상 마그네슘 화합물을, 필요에 따라서, 전자공여체존재하에서, 액상 티타늄화합물과 접촉시켜, 고체 마그네슘/티타늄 복화합물을 석출시키는 방법.

(13) 상기 방법(12)에서 얻어진 반응 생성물을 티타늄화합물과 더 접촉시키는 방법.

(14) 상기 방법(11) 또는 (12)에서 얻어진 반응생성물을, 전자공여체 및 티타늄화합물과 더 접촉시키는 방법.

(15) 마그네슘 화합물 및 티타늄화합물(및, 필요에 따라서 전자공여체)을 분쇄하여 고체생성물을 얻고, 이 고체생성물을, 할로겐, 할로겐화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리하는 방법.

본 방법은, 마그네슘 화합물만을 분쇄하는 공정, 마그네슘 화합물과 전자공여체로 구성된 착화합물을 분쇄하는 공정, 또는 마그네슘 화합물과 티타늄화합물을 분쇄하는 공정을 포함할 수 있다. 또한, 상기 분쇄후, 상기 고체생성물을 반응조제로 예비처리한후, 할로겐등으로 처리할 수 있다. 반응조제의 예를들면, 유기금속 화합물과 할로겐 함유 규소 화합물이 있다.

(16) 마그네슘 화합물을 분쇄한 후, 이 분쇄된 마그네슘 화합물을 티타늄화합물과 접촉시키는 방법. 이 경우, 전자공여체 또는 반응조제를, 상기 분쇄 단계 및/또는 접촉단계에서 사용할 수 있다.

(17) 상기 방법들(11) ~ (16)중 임의의 방법에서 얻어진 화합물을, 할로겐, 할로겐 화합물 또는 방향족 탄화수소로 처리하는 방법.

(18) 금속산화물, 유기마그네슘화합물 및 할로겐함유 화합물의 접촉에 의해 얻어진 반응생성물을 티타늄화합물 및, 필요에 따라서 전자공여체와 접촉시키는 방법.

(19) 유기산의 마그네슘염, 알콕시마그네슘 또는 아릴옥시마그네슘등의 마그네슘화합물을, 티타늄화합물 및/또는 할로겐함유 탄화수소 및, 필요에 따라서 전자공여체와 접촉시키는 방법.

(20) 적어도 마그네슘 화합물과 알콕시티타늄을 함유하는 탄화수소용액을 티타늄화합물 및/또는 전자공여체와 접촉시키는 방법. 이 경우, 할로겐 함유 실리콘 화합물등의 할로겐 화합물을, 필요에 따라서 더 접촉시킬 수 있다.

(21) 환원성을 갖지 않는 액상 마그네슘 화합물을, 유기금속 화합물과 접촉시켜, 고체마그네슘/금속(알미늄)복화합물을 침전시키고, 이 고상 복화합물을 티타늄화합물과, 필요에 따라서 전자공여체와 접촉시키는 방법.

상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]의 제조는 통상 -70 ~ 200℃, 바람직하게는 -50 ~ 150℃의 온도에서 행한다.

상기에서 얻어진 고체티타늄촉매성분 [A-1]은, 티타늄, 마그네슘 및 할로겐을 함유하며, 바람직하게는 전자공여체를 더 함유한다.

상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]에서, 할로겐/티타늄의 비(원자비)는, 2 ~ 200, 바람직하게는 4 ~ 90이며, 마그네슘/티타늄 비(원자비)는, 1 ~ 100, 바람직하게는 2 ~ 50이다.

상기 전자공여체는 통상, 전자공여체/티타늄 비(몰비)가 0.01 ~ 100, 바람직하게는 0.05 ~ 50로 함유한다.

본 발명에서는 상기 고체티타늄촉매성분 [A-1]으로 티타늄화합물을 사용한 예들을 개시하였으나, 상기 티타늄화합물에서 티타늄이 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 또는 크로뮴으로 대치된 화합물도 사용할 수도 있다.

3염화티타늄촉매성분 [A-1]을 제조하는 방법은 예를들어 하기 일본특허 공개공보에 상세히 기재되어 있다.

No.50(1975)-108385, No.50(1975)-126590, No.51(1976)-20297, No. 51(1976)-28189, No. 51(1976)-64586, No. 51(1976)-92885, No. 51(1976)-136625, No. 52(1977)-87489, No. 52(1977)-100596, No. 52(1977)-147688, No. 52(1977)-104593, No. 53(1978)-2580, No.53(1978)-40093, No. 53(1978)-40094, No. 53(1978)-43094, No. 55(1980)-135102, No. 55(1980)-135103, No. 55(1980)-152710, No. 56(1981)-811, No. 56(1981)-11908, No. 56(1981)-18606, No. 58(1983)-83006, No. 58(1983)-138705. No. 58(1983)-138706, No. 58(1983)-138707, No. 58(1983)-138708, No. 58(1983)-138709, No. 58(1983)-138710, No. 58(1983)-138715, No. 60(1985)-23404, No. 61(1986)-21109, No. 61(1986)-37802 and No. 61(1986)-37803.

본 발명에서는 종래 알려져 있는 3염화티타늄 촉매성분 [A-2]도 또한, 상기 천이금속 화합물 촉매성분 [A]으로서 예시한 고체티타늄촉매성분의 다른 예로서 사용할 수 있다.

상기 3염화티타늄촉매성분 [A-2]의 제조방법은 예를들어 하기 일본특허공개공보에 상세히 기재되어 있다.

No.63(1988)-17274, No. 64(1989)-38409, No. 56(1981)-34711, No.61(1986)-287904, No. 63(1988)-75007, No. 63(1988)-83106, No.59(1984)-13630, No. 63(1988)-108008, No. 63(1988)-27508, No. 57(1982)-70110, No. 58(1983)-219207, No. 1(1989)-144405 and No. 1(1989)-292011.

그다음 α-올레핀/폴리엔 공중합체 함유중합체 [Ⅰ]를 제조하기 위해 사용되는 주기율표의 Ⅰ~Ⅲ족 금속들중에서 선택된 금속을 함유하는 유기금속화합물 촉매성분 [B]에 대해 설명한다.

유기금속화합물 촉매성분 [B]으로서, 예를들어 유기알미늄화합물 [B-1], 주기율표의 Ⅰ족 금속과 알미늄으로 구성된 알킬착화합물, 주기율표 Ⅱ족 금속의 유기금속화합물을 사용할 수 있다.

상기 유기알미늄화합물 [B-1]은, 예를들면, 하기식으로 표시되는 유기알미늄 화합물이다 ;

$R^a_nAlX_{3-n}$

식중, R^a는 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소, X는 할로겐 또는 수소, n은 1 ~ 3이다.

상기 식에서 R^a는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴등의 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소기이며, 구체 예를들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 톨릴등이 있다.

상기 유기알미늄 화합물들의 구체 예를 하기에 예시한다.

트리메틸알미늄, 트리에틸알미늄, 트리이소프로필알미늄, 트리이소부틸알미늄, 트리옥틸알미늄, 트리 2-에틸헥실알미늄등의 트리알킬알미늄 ; 이소프레닐알미늄등의 알케닐알미늄 ; 디메틸알미늄클로라이드, 디에틸알미늄클로라이드, 디이소프로필알미늄클로라이드, 디이소부틸알미늄클로라이드, 디메틸알미늄브로마이드등의 디알킬알미늄할라이드류 ; 메틸알메늄세스키클로라이드, 에틸알미늄세스키클로라이드, 이소프로필알미늄세스키클로라이드, 부틸알미늄세스키클로라이드, 에틸알미늄세스키브로마이드등의 알킬알미늄세스키할라이드류 ; 메틸알미늄디클로라이드, 에틸알미늄디클로라이드, 이소프로필알미늄디클로라이드, 에틸알미늄디브로마이드등의 알킬알미늄디할라이드 ; 디에틸알미늄하이드라이드, 디이소부틸알미늄하이드라이드등의 디알킬알미늄 하이드라이드류 ; 또한 식 $R^a_nAlY_{3-n}$으로 표시되는 화합물을 상기 유기알미늄화합물 [B-1]로서 사용할 수도 있다. 이 식에서 R^a는 상기 정의한 바와같고, Y는 $-OR^b$, $-OSiR^c_3$, $-OAlR^d_2$, $-NR^e_2$, $-SiR^f_3$ 또는 $-N(R^g)AlR^h_2$ 이고, n은 1 ~ 2이고 R^b, R^c, R^d 및, R^h는 각각 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소부틸, 시클로헥실, 페닐기등이고 : R^e는 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 페닐, 트리메틸릴실릴등이고 ; R^f와 R^g는 각각 메틸 또는 에틸등이다.

상기 유기알미늄화합물 [B-1]로는 구체적으로는 하기와 같은 화합물들이 있다.

(i) $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 의 화합물 ; 디메틸알미늄메톡시드, 디에틸알미늄에톡시드, 디이소부틸알미늄메톡시드등 ;

(ii) $R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$의 화합물 ; $(C_2H_5)_2A1OSi(CH_3)_3$, $(iso\text{-}C_4H_9)_2AiOSi(CH_3)_3$, $(iso\text{-}C_4H_9)_2AlOSi(C_2H_5)_3$등 ;

(iii) $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$의 화합물 ; $(C_2H_5)_2AiOAl(C_2H_5)_2$, $(iso\text{-}C_4H_9)_2AlOAl(iso\text{-}C_4H_9)_2$등 ;

(iv) $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ 의 화합물 ; $(CH_3)_2AlN(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2AlNHCH_3$, $(CH_3)_2AlNH(C_2H_5)$, $(C_2H_5)_2AlN(Si(CH_3)_3)_2$, $(iso\text{-}C_4H_9)_2AlN(Si(CH_3)_3)_2$등 ;

(v) $R^a_nAl(SiR^f_3)_{3-n}$의 화합물 ; $(iso\text{-}C_4H_9)_2AlSi\ (CH_3)_3$등,

(vi) $R^a_nAl(N(R^g)\text{-}AlR^h_2)_{3-n}$의 화합물 ; $(C_2H_5)_2AlN(CH_3)Al(C_2H_5)_2$, $(iso\text{-}C_4H_9)_2AlN(C_2H_5)Al(iso\text{-}C_4H_9)_2$등.

상기 예시한 유기알미늄 화합물 [B-1] 중에서, 식R^a_3Al, $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 또는 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$으로 표시되는 유기알미늄 화합물이 바람직하다.

주기표 Ⅰ족의 금속과 알미늄으로 구성된 알킬착화합물은, 하기식으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

$M^1AlR^j_4$

식중, M^1은 Li, Na 또는 K, R^j는 탄소수 1 ~ 15의 탄화수소기이다.

상기 알킬착화합물의 구체 예를들면, $LiAl(C_2H_5)_4$와 $LiAl(C_7H_{15})_4$가 있다.

주기표 Ⅱ족 금속의 유기금속 화합물은, 하기식으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

$R_1R_2M_2$

R_1과 R_2의 각각은, 탄소수 1 ~ 15의 탄화수소기 또는 할로겐이고, R_1과 R_2는 서로 같거나 다를수 있으며, 둘다 할로겐인 경우는 제외하며, M_2는 Mg, Zn 또는 Cd이다.

구체 예를들면, 디에틸아연, 디에틸마그네슘, 부틸에틸마그네슘, 에틸마그네숨클로라디드 및, 부틸마그네슘 클로라이드등이 있다.

상기 화합물들은, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 유용한 전자공여체촉매성분 [C]을 예로들면 상술한 전자공여체와 하기식으로 나타낸 유기실리콘 화합물이 있다.

$R_nSi(OR^1)_{4-n}$

(식중 R 및 R'는 탄화수소기이고, $0<n<4$이다.)

상기와 같은 유기규소화합물로서는, 구체적으로 ; 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, t-부틸메틸디메톡시실란, t-부틸메틸디에톡시

실란, t-아밀메틸디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 비스-O-톨릴디메톡시실란, 비스-m-톨릴디메톡시실란, 비스-p-톨리디메톡시실란, 비스-p-톨릴디에톡시실란, 비스에틸페닐디메톡시실란, 디시클로헥실디메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, γ-클로로프로필트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, γ-부틸트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, iso-부틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, 클로로트리에톡시실란, 에틸트리이소프톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 2-노르보난트리메톡시실란, 2-노르보난트리에톡시실란, 2-노르보난메틸디메톡시실란, 규산에틸, 규산부틸, 트리메틸페녹시실란, 메틸트리알릴옥시실란, 비닐트리스(β-메톡시에톡시실란), 비닐트리아세톡시실란, 디메틸테트라에톡시실란, 시클로펜틸트리메톡시실란,
2-메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 2,3-디메틸시클로펜틸트리메톡시실란, 시클로펜틸트리에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 비스(2-메틸시클로펜틸)디메톡시실란, 비스(2,3-디메틸시클로펜틸)디메톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 트리시클로펜틸에톡시실란, 트리시클로펜틸메톡시실란, 디시클로펜틸메틸메톡시실란, 디시클로펜틸에틸메톡시실란, 헥세닐트리메톡시실란, 디시클로펜틸메틸에톡시실란, 시클로펜틸디메틸메톡시실란, 시클로펜틸디에틸메톡시실란, 시클로펜틸디메틸에톡시실란등.

이중 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, t-부틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리부톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비스-p-톨릴디메톡시실란, p-톨릴메틸디메톡시실란, 디시클로헥실디메시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 2-노르보난트리에톡시실란, 2-노르보난메틸디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 헥세닐트리메톡시실란, 시클로펜틸트리에톡시실란, 트리시클로펜틸메톡시실란 및 시클로펜틸디메틸메톡시실란등이 바람직하다.

본 발명에서 사용가능한 올레핀 중합용 촉매는 고체티타늄촉매성분[A-1], 유기금속화합물 촉매성분[B] 및 전자공여체 촉매성분[C]으로 구성되며, 또한, 본 발명에서는 이 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 고급 α-올레핀을 α, ω-디엔 및 비공액디엔과 공중합한다.

또한 이 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 α-올레핀 또는 고급 α-올레핀을 예비중합한 다음 이 올레핀 중합용 촉매를 사용하여 α, ω-디엔과 비공액디엔을 고급 α-올레핀과 중합하는 것도 가능하다. 예비중합시에, α-올레핀 또는 고급 α-올레핀은 올레핀 중합용 촉매 1g당 0.1~500g, 바람직하게는 0.3~300g, 특히 바람직하게는 1~100g의 양으로 예비중합한다.

예비중합용 반응계중의 촉매농도는 중합용 반응계중의 것보다 훨씬 클 수 있다.

예비중합시에 고체티타늄촉매성분 [A-1]의 양은 일반적으로 후술하는 불활성 탄화수소 매체 1리터당 티타늄 원자로 환산하여 약 0.01~200mmol, 바람직하게는 약 0.1~100mmol, 더욱 바람직하게는 1~50mmol이 좋다.

유기금속화합물 촉매성분[B]은 고체티타늄촉매성분[A-1]1g당 0.1~500g, 바람직하게는 0.3~300g의 양으로 중합체가 제조될 수 있는 양을 사용한다.

구체적으로, 유기금속화합물 촉매성분[B]의 양은 고체티타늄촉매성분[A-1]중에 함유된 티타늄원자 1몰당 약 0.1~100몰, 바람직하게는 약 0.5~50몰, 더욱 바람직하게는 1~20몰이 좋다.

전자공여체 촉매성분[C]은 고체티타늄촉매성분[A-1]내에 함유된 티타늄원자 1몰당 0.1~50몰, 바람직하게는 0.5~30몰, 좀더 바람직하게는 1~10몰의 양으로 사용한다.

예비중합은 불활성 탄화수소 매체에 올레핀 또는 고급 α-올레핀과 올레핀 중합용 촉매를 첨가함으로써 온화한 조건하에서 바람직하게 수행된다.

여기서 사용되는 불활성 탄화수소 매체의 구체적인 것을 예로들면 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸 및 케로센등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄등의 지환족 탄화수소, 벤젠, 토루엔 및 크시렌등의 방향족 탄화수소, 에틸렌 클로라이드 및 클로로벤젠등의 할로겐화 탄화수소, 및 이들 탄화수소들의 혼합물등이 있다.

이들 불활성 탄화수소 매체중에서, 지방족 탄화수소가 특히 바람직하게 사용된다.

올레핀 또는 고급 α-올레핀 자체를 용매로하여 예비 중합하거나 또는 용매가 실질적으로 존재하지 않은 상태에서 예비중합할 수도 있다.

예비중합에서 사용되는 고급 α-올레핀은 후술하는 중합에서 사용되는 고급 α-올레핀과 다르거나 동일하여도 좋다.

예비중합시의 반응온도는 약 -20~+100℃, 바람직하게는 약 -20~+80℃, 보다 바람직하게는 0~+40℃가 좋다.

수소와 같은 분자량 조절제를 예비중합시 사용할 수 있다.

분자량 조절제는 예방중합에 의해 얻은 중합체가 135℃의 데카린중에서 측정하여 약 0.2㎗/g, 바람직하게는 약 0.5~10㎗/g의 고유점도[η]를 갖도록 하는 양을 사용하는 것이 좋다.

예비중합은 배치식 또는 연속식으로 수행할 수 있다.

고체티타늄촉매성분[A-1](또는 상술한 바와같은 올레핀 중합용 촉매로 예비중합하여 얻은 고체티타늄촉매성분[A-1])유기알미늄화합물 촉매성분[B] 및 전자공여체 촉매성분[C]으로된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서, 고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔 및 비공액디엔의 공중합(중합)을 수행한다.

예비중합후 공중합을 수행할 때, 예비중합촉매에 더하여 올레핀 중합용 촉매을 제조하기 위해 사용되는 유기금속화합물 촉매성분[B]와 유사한 성분을 유기금속화합물 촉매 성분으로서 사용할 수도 있다. 또한 예비중합후 공중합을 수행할 때, 올레핀 중합용 촉매를 제조하기 위해 사용되는 전자공여체 촉매성분[C]과 비슷한 성분을 전자공여체 촉매성분으로서 더 사용할 수도 있다.

고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔의 공중합시에 사용할 수 있는 전자공여체 유기알미늄 화합물은 상술한 올레핀 중합용 촉매를 제조하기 위해 사용되는 것들과 항상 동일하지는 않다.

고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔의 공중합은 일반적으로 액상에서 수행한다.

반응매체(희석제)로서, 전술한 불활성 탄화수소 매체가 사용될 수도 있고 또한 반응 온도에서 액체인 올레핀이 사용될 수도 있다.

고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔의 공중합시에, 고체티타늄촉매성분[A-1]은 중합용적 1ℓ당 티타늄원자로 환산하여 약 0.001~ 약 1.0mmol, 바람직하게는 약 0.005~0.5mmol의 양으로 사용된다.

유기금속화합물 촉매성분[B]은 유기알미늄 화합물 촉매성분에 함유된 금속원자가 고체티타늄촉매성분[A-1]내에 함유된 티타늄원자 1몰당 약 1~2000몰, 바람직하게는 약 5~500몰이 되는 양을 사용한다.

전자공여체 촉매성분[C]은 유기금속화합물 촉매성분[B]내에 함유된 금속원자 1몰당, 약 0.001~10몰, 바람직하게는 0.01~2몰, 보다 바람직하게는 0.05~1몰의 양을 사용한다.

이 공중합시에, 수소를 사용하여 생성 공중합체의 분자량을 조절할 수도 있다.

본 발명에서 고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔의 중합 온도는 통상 약 20~200℃, 바람직하게는 약 40~100℃이고, 압력은 통상 대기압 ~100kg/㎠, 바람직하게는 대기압 ~50kg/㎠이다.

고급 α-올레핀, α, ω-디엔 및 비공액디엔의 공중합은 배치식, 반연속 또는 연속식으로 수행할 수도 있다. 또한 공중합은 서로 상이한 반응조건을 갖는 2이상의 단계로 수행할 수도 있다.

상술한 중합에 의해 얻은 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 동적피로내성, 내후성, 내오전성, 열노후내성 및 저온특성 뿐만 아니라 가공성이 우수하다. 특히, 이 공중합체는 수지 변성제와 각종 고무 제품에 사용할 때 우수한 특성을 최대로 발휘한다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 수지변성제 예를들어 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부텐, 폴리스티렌 및 에틸렌/시클로올레핀 공중합체용 변성제로서 사용할 수 있다.

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 그들 수지에 첨가하면 수지의 내충격성과 응력균열내성이 현저히 개선될 수 있다.

각종 고무제품은 일반적으로 가황형으로 사용되므로, 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 가황형으로 사용하면 그의 특징이 나타난다. 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 각종 고무제품용으로 사용할 경우, 이 공중합체의 가황제품은 우선 가황고무 조성물을 제조한 다음 고무조성물을 소정형으로 성형한후 종래의 일반적인 고무가황 방법과 동일한 방법으로 가황하여 제조할 수 있다.

성형된 고무조성물을 가황하기 위해, 가황제를 사용하여 고무조성물을 가열하는 방법, 또는 고무조성물을 전자선으로 조사하는 방법을 사용할 수도 있다.

가황을 위해 사용되는 가황제로서, 황계화합물과 유기과산화물을 사용할 수 있다.

황계화합물의 구체적인 것을 예로들면, 황, 설퍼 클로라이드, 설퍼 디클로라이드, 몰포린 디설파이드, 알킬페놀 디설파이드, 테트라메틸치우람 디설파이드 및 셀레늄 디메틸디치오카바메이트등이 있다.

이들중, 황이 바람직하게 사용된다.

황계 화합물은 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 0.1~10중량부, 바람직하게는 0.5~5중량부의 양이 사용된다.

유기과산화물로서, 종래의 일반적인 고무 가황용 과산화물들을 사용할 수 있다. 바람직하게 사용되는 유기과산화물을 예로들면 디큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸히드로포옥사이드, t-부틸큐밀 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-모노(t-부틸퍼옥시)헥산, α, α-비스(t-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠등이 있다. 이들중 디큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산이 바람직하게 사용된다.

이들 유기과산화물은 단독 또는 2 이상 조합하여 사용된다.

유기과산화물은 고급 α-올레핀 공중합체 100g당 0.0003~0.05몰, 바람직하게는 0.001~0.03몰의 양이 사용되고, 최적량은 요구되는 물리적 특성치에 따라 결정된다.

황계 화합물을 가황제로서 사용할 때, 가황촉진제를 조합하여 사용하는 것이 좋다.

가황촉진제의 구체적인 것을 예로들면 다음과 같다. N-시클로헥실-2-벤조치아졸설펜아미드, N-옥시디에틸렌-2-벤조치아졸설펜아미드, N,N-디이소프로필-2-벤조치아졸설펜아미드, 2-머갚토벤조치아졸, 2-(2,4-디니트로페닐)머갚토벤조치아졸, 2(2,6-디에틸-4-몰포리노치오)벤조치아졸 및 디벤조치아질디설파이드등의 치아졸형 화합물과, 디페닐구아니딘, 트리페닐구아니딘, 디올소니트릴구아니딘, 올소니트릴비구아나이드 및 디페닐구아니딘 프탈레이트등의 구아니딘 화합물과, 아세트알데히드/아니린 반응생성물, 부틸알데히드/아니린 축합생성물, 헥사메틸렌테트라민 및 아세트알데히드 암모니아등의 알데히드/암모니아형 화합물과, 2-머갚토이미다졸린등의 이미다졸린형 화합물과, 치오카바닐라이드, 디에틸치오우레아, 디부틸치오우레아, 트리메틸치오우레아 및 디올소톨릴치오우레아등의 치오우레아형 화합물과, 테트라메틸치우람 모노설파이드, 테트라메틸치우람 디설파이드 ; 테트라에틸치우람 디설파이드, 테트라부틸 치우람 디설파

이드, 및 펜타메틸렌 치우람 테트라설파이드등의 치우람형 화합물과, 징크 디메틸디치오카바메이트, 징크 디에틸디치오카바메이트, 징크 디-n-부틸디치오카바메이트, 징크 에틸페닐디치오카바메이트, 징크 부틸페닐디치오카바메이트, 소듐 디메틸디치오 카바메이트, 셀레늄 디메틸디치오 카바메이트, 및 텔루리움 디메틸디치오 카바메이트등의 디치오산염형 화합물과, 징크 디부틸 크산테이트등의 크산데이트형 화합물과, 아연화와 같은 기타 화합물.

가황촉진제는 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 0.1~20중량부, 바람직하게는 0.2~10중량부의 양으로 사용된다.

유기과산화물을 가황제로 사용할 때, 가황조제를 조합하여 사용하는 것이 좋다.

가황조제의 구체적인 것을 예로들면, 황과, P-퀴논디옥심과 같은 퀴논 디옥심형 화합물, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트형 화합물, 디알릴프탈레이트와 트리알릴시아누레이트와 같은 알릴형 화합물과, 말레이미드형 화합물과, 디비닐벤젠등이 있다.

가황조제는 유기과산화물 1몰당 0.5~2몰, 바람직하게는 약 1몰의 양으로 사용된다.

가황제를 사용하지 않고 전자선을 사용하여 가황을 행할 경우에는, 후술하는 미가황성형 고무조성물에 0.1~10MeV(메가에렉트론 볼트), 바람직하게는 0.3~2MeV의 에너지를 갖는 전자선을, 조사선 흡수량이 0.5~35Mrad, 바람직하게는 0.5~10Mrad이 되도록 조사한다.

이경우에, 가황조제를 가홍제인 유기과산화물과 조합하여 사용하며, 여기서 사용되는 유기과산화물의 양은 고급 α-올레핀 공중합체 100g당 0.0001~0.1몰, 바람직하게는 0.001~0.03몰의 범위내이다.

미가황고무조성물은 하기방법으로 제조한다.

즉, 고급 α-올레핀 공중합체, 충전제, 연화제를 80~170℃의 온도에서 3~10분동안 밴버리믹서등의 혼합장치로 혼련한 다음, 가황제와 필요할 경우, 가황촉진제 또는 가황조제를 첨가한후, 혼합물을 오픈밀링롤(open milling roll)과 같은 롤을 사용하여 5~30분동안 40~80℃의 온도에서 혼련한다.

그후, 혼합물을 롤링하여 리본 또는 쉬트형으로 고무조성물을 제조한다. 상술한 바와같이, 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체를 사용하는 고무조성물, 즉, 가황가능 고무조성물은 밴버리믹서 및 혼련기등의 통상고무공업에서 종래에 사용한 혼합장치에 의해 각 성분을 혼합하여 제조한다.

또한 보강제(예, 카본블랙 및 실리카), 충전제(예, 칼슘카보네이트 및 탈크), 가교결합조제(예, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 m-페닐렌비스말레이미드), 가소제, 안정화제, 가공조제 및 착색제등과 같은 통상 고무공업에서 사용되는 각종 첨가제들을 적당히 혼합할 수도 있다.

그다음 상술한 바와같이 제조된 고무조성물은 압출성형기, 카렌더롤 또는 프레스를 사용하여 소정형으로 성형한다. 고무조성물의 가황은 상술한 성형과 동시에 또는 그후에 실행한다. 즉, 고무조성물 또는 그의 성형품을 가황용기내에 넣은 후 1~30분동안 150~270℃의 온도로 가열 또는 전술한 방식으로 전자선을 조사함으로 가황하여 가황제품을 얻는다. 가황방법은 금형을 사용하여 수행할 수도 있고 또는 금형을 사용하지 않고 수행할 수도 있다.

금형은 사용하지 않을 때는, 성형과 가황공정을 일반적으로 연속적으로 시행한다. 가황용기내에서 가열은, 용기를 뜨거운 공기, 유라구슬유동상, UHF(초고주파전자파), 증기등을 사용하여 가열한다.

물론, 전자선을 조사하여 가황을 행할 때는 가황제를 함유하지 않는 고무조성물이 사용된다.

상술한 바와같이 제조된 가황고무제품은 방진재, 와이퍼블레이드, 타이어 및 진동부용피복재등의 자동차 산업부품, 전기절연제, 고무롤 및 벨트와 같은 산업고무제품, 토목 및 건축자재, 고무화 섬유등으로써 사용할 수 있다.

상술한 미가황고무에 발포제를 첨가하여 가열 발포하면, 발포재가 얻어지며, 발포재는 단열재, 쿠숀재, 밀봉재등으로서 사용될 수 있다.

그다음, 본 발명의 방진고무성형품을 설명한다.

본 발명의 방진고무성형품은 고급 α-올레핀 공중합체의 상술한 가황제품으로부터 형성되지만, 가황반응조제, 예를들어, 금속활성화제, 옥시메틸렌 구조를 갖는 화합물 및 스코치 방지제(scorch retarder)를 더 함유할 수도 있다. 또한 본 발명의 방진고무성형품에 고무보강제, 충전제, 연화제, 노화억제제 및 가공조제등의 첨가제들을 첨가하면 방진고무성형품의 성능이 훨씬 개선될 수 있다. 따라서 상술한 첨가제들을 본 발명에서 사용하는 것이 좋다.

본 발명의 방진고무성형품은 예를들어 하기 방법으로 제조할 수 있다.

즉, 상술한 고급 α-올레핀 공중합체에 가황제를 첨가하여 공중합체를 가황하여 본 발명의 방진고무성형품을 얻을 수 있다.

상술한 바와같이 가황은 고급 α-올레핀 공중합체에 가황제를 첨가하여 수행하고 가황제의 첨가는 성형전에 행하는 것이 좋다. 고급 α-올레핀 공중합체를 가황하는 효과적인 방법은 황 가황과 유기과산화물 가황법이다.

황 가황에 사용되는 황계화합물과 유기과산화물 가황에 사용되는 유기과산화물의 구체적인 예와 그의 양은 상술한 것과 동일하다.

가황제는 가황촉진제와 조합사용함이 바람직하고, 가황촉진제 및 그 사용량은 상술한 바와 같다.

본 발명의 방진고무서형품의 제조시에, 금속활성화제, 옥시메틸렌 구조를 갖는 화합물 또는 스코치방지제와 같은 가황조제를 상술한 가황제 및 가황촉진제와 병용하는 것이 좋다.

금속활성화제의 구체적인 것을 예로들면, 산화마그네슘, 아연화, 탄산아연, 고급지방산아연, 미니움(minium), 리타지(lithrage) 및 산화칼슘등이 있다.

금속활성화제는 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 3~15중량부, 바람직하게는 5~10중량부의 양으로 사용한다.

각종 가공공정에 대처하기 위하여 옥시메틸렌구조를 갖는 화합물과 스코치방지제를 첨가하는 것이 좋다.

본 발명에서 사용할 수 있는 옥시메틸렌 구조를 갖는 화합물의 구체적인 것을 예로 들면 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜등이 있다.

옥시메틸렌 구조를 갖는 화합물은 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 0.1~10중량부, 바람직하게는 1~5중량부의 양으로 사용한다.

스코치 방지제로서 사용가능한 것은 공지된 스코치 방지제들이며, 그의 구체적인 것들로는 무수말레인산 및 살리실산등이 있다.

스코치 방지제는 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 0.2~5중량부, 바람직하게는 0.3~3중량부의 양으로 사용한다.

방진고무성형품의 성능은 상술한 바와같은 고무용 보강제, 충전제, 연화제, 노후억제제 및 가공조제등의 첨가제들을 첨가함으로써 훨씬 더 개선할 수 있다. 이들 첨가제들은 가황 이전 또는 후에 고급 α-올레핀 공중합체와 적당히 혼합할 수도 있다.

구체적으로, 카본블랙(예, SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF, FT 및 MT)와 미분쇄 실리케이트등의 보강제와 침강경질 탄산칼슘, 중질탄산칼슘 ; 탈크, 크레이 및 실리카등의 충전제를 첨가제로서 사용할 수 있다. 사용되는 고무보강제 또는 충전제의 종류와 양은 최종 방진고무성형품의 목적에 따라 적당히 결정할 수 있고 또한 그의 양은 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 최대 300중량부, 바람직하게는 최대 200중량부이다.

연화제로서, 고무에 일반적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있다. 그의 구체적인 것들을 예로들면, 프로세스유, 윤활유, 파라핀, 액상파라핀, 석유 아스팔트 및 바세린 등의 석유계 연화제와, 콜타르와 콜타르 피치등의 콜타르계 연화제와, 캐스터유, 린시드유, 평지씨기름 및 코코넛유등의 지방족오일계 연화제와, 톨유와 홱티스(factice)와, 비왁스, 카나우바왁스 및 라노린등의 왁스와, 리시놀산, 팔미틴산, 바리움스테아레이트, 칼슘스테아레이트 및 징크라우레이트와 같은 지방산염 및 지방산과, 석유수지, 아택틱폴리프로필렌 및 구마론-인덴수지등의 합성중합물질등이 있다.

이들중 석유계 연화제가 바람직하게 사용되며, 그중에서, 프로세스유가 바람직하게 사용된다. 사용되는 연화제의 양은 최종 가황제품의 목적에 따라 적당히 선택할 수 있으며 그의 양은 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 최대를 150중량부, 바람직하게는 최대 100중량부이다.

노후억제제로서, 일반적으로 고무용으로 사용되는 것들을 사용할 수 있고, 그의 양은 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 0.1~5중량부, 바람직하게는 0.5~3중량부가 사용된다.

가공조제로서, 일반적으로 고무에 사용되는 것들을 사용할 수 있고, 그의 양은 고급 α-올레핀 공중합체 100중량부당 10중량부이하 바람직하게는 1~5중량부가 사용된다.

그밖에도, 천연고무, 디엔형 고무(예, SBR, IR 및 BR) 및 EPDM과 같은 다른 종류의 고무들을 본 발명의 방진고무성형품을 제조하기 위한 조성물에 첨가할 수도 있다.

본 발명의 방진고무성형품은 예를들어 하기방식으로 고무조성물을 제조하여 성형함으로써 얻을 수 있다. 즉, 고급 α-올레핀 공중합체와 필요한 경우, 보강제, 충전제 및 연화제등의 첨가제를 반버리 믹서등의 혼합 장치내에서 3~10분 동안 80~170℃의 온도에서 혼련한 다음, 오픈밀링롤과 같은 롤을 사용하여 가황제와 필요할 경우, 가황촉진제 및 가황조제를 첨가한후 40~80℃의 롤온도에서 5~30분동안 밀링한다.

그후, 최종 혼합물을 롤링하여 리본 또는 쉬트형의 고무조성물을 제조한다.

그다음 그렇게 얻은 고무조성물을 프레스성형기, 트랜스퍼성형기, 사출성형기등을 사용하여 성형 및 가황하여 방진고무성형품을 얻는다.

상술한 바와같이 얻은 방진고무성형품은 종종 철과 복합하여 사용한다.

본 발명의 방진고무성형품을 철에 접착시킬 필요가 있을 경우, 시판 접착제를 사용하여도 방진고무성형품과 철간의 충분한 접착력을 얻을 수 있다.

여러 접착제들중에서 Road Far East Co 제 Chemrock 250, 253등을 사용하는 것이 좋다.

상술한 바와같이 제조된 방진고무성형품은 열노후내성뿐만 아니라 동적피로내성(내굴곡피로성)이 우수하다.

그다음, 본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체로 제조된 성형품인 고무벨트성형품, 와이퍼 블레이드 고무성형품 및 롤용 고무성형품에 대해 설명한다.

이들 성형품들은 예를들어 하기방법으로 제조하는 것이 좋다.

즉, 이들 제품들은 상술한 α-올레핀 공중합체에 가황제를 첨가하여 가황함으로 얻을 수 있다.

이들 제품용 고무조성물과 가황제로 사용할 수 있는 각종 첨가제들과 방법은 방진고무성형품에 대해 전술한 것들과 동일하다.

구체적으로, 고급 α-올레핀 공중합체와 필요할 경우, 보강제, 충전제 및 연화제등의 첨가제를 밴버리믹서와 같은 혼합장치를 사용하여 80~170℃에서 약 3~10분동안 혼련후, 가황제와 필요할 경우, 가황촉진

제 및 가황조제를 첨가하여 오픈밀링롤과 같은 롤을 사용하여 40~80℃의 롤 온도로 5~30분동안 밀링한 다음 롤링하여 고무조성물을 리본 또는 쉬트형으로 제조한다.

고무벨트성형품과 와이퍼 블래이드 고무성형품의 경우에, 펠리트형의 고무조성물을 약 80~100℃로 가열된 압출기에 고급 α-올레핀 공중합체와 첨가제를 직접 공급하고 또한 체류시간을 약 0.5~5분으로 설정하여 제조할 수 있다.

고무벨트성형품은 상기와 같이 제조된 고무조성물을 성형하여 롤링기, 카랜더링기, 압출기등을 사용하여 일반적으로 벨트형으로 성형품을 제조한 다음 성형품을 130~220℃의 온도에서 1~60분동안 가열하면서 가황하여 얻을 수 있다.

또한 고무벨트 성형품은 또한 프레스성형기 또는 사출성형기를 사용하여 금형내에서 상술한 고무조성물을 성형 및 가황하여 얻을수도 있다. 이 경우에, 금형온도는 일반적으로 130~220℃이고 가황에 필요한 기간은 1~60분이다.

그렇게 얻은 고무벨트성형품은 합성섬유, 천연섬유 스틸코트(steel cord)또는 글래스코드등의 보강제와 조합하여 복합형 고무벨트를 제조할 수도 있다.

상술한 바와같이 제조된 고무벨트성형품은 내열노후성 및 동적피로내성이 우수하고, 저온에서 고운까지의 넓은 온도범위에서 탄성계수의 변동이 적다.

와이퍼블래이드 고무성형품은 위에서 제조된 고무조성물을 프레스성형기, 트랜스퍼성형기, 사출성형기등을 사용하여 성형 및 가황함으로써 얻을 수 있다.

와이퍼 블래이드 고무성형품은 상술한 바와같이 고무조성물을 단독 사용하여 제조되지만 고무조성물은 장수명을 갖는 복합형의 와이퍼블래드 고무성형품을 얻도록 종래에 사용된 재료와 적층할 수도 있다. 또한 위에서와 같이 얻은 와이퍼 블래이드 고무성형품은 염소화, 브롬화, 또는 불소화등의 표면처리를 할 수도 있고 또는 그의 표면을 폴리에틸렌과 같은 수지로 피복하거나 또는 단섬유를 충전하여 마찰계수를 감소시켜줌으로써 와이퍼 블래이드 고무성형품의 성능이 훨신 더 개선될 수 있다.

롤용 고무성형품은 하기방법으로 제조할 수 있다.

상술한 고무조성물을 롤링기, 카렌더링기, 압출기등을 사용하여 롤링한후, 롤링한 고무조성물을 접착제로 피복된 금속코어 둘레에 감아 고무조성물의 롤을 제조한다.

그다음 롤을 천으로 나선으로 단단히 감은후 롤의 양단을 적당한 판으로 마무리한다.

경우에 따라, 상기 천위에 와이어를 조밀하게 감을 수도 있다.

그다음, 그렇게 처리된 롤을 가황기내에 넣고 130~220℃로 가열하여 롤을 가황한후, 가황된 롤을 냉각후, 천과 와이어롤을 롤에서 제거하고 롤을 기계연마 마감처리한다.

위에서와 같이 얻은 롤용 고무성형품은 내열노화성 및 동적피로내성이 모두 우수하고 또한 저온에서 고온까지의 넓은 온도범위내에서 작은 탄성계수 변동을 갖는다.

본 발명을 이하의 실시예를 참조하여 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 실시예에 한정되지는 않는다.

[실시예 1]

[고체티타늄촉매성분[A-1]의 제조]

95.2g의 마그네슘클로라이드 무수물, 442㎖의 데칸 및 390.6g의 2-에틸헥실알콜을 2시간동안 130℃에서 가열하면서 서로 혼합하여 균질 용액을 얻은 다음, 그 용액에 21.3g의 무수프탈산을 첨가한후 130℃에서 1시간동안 혼합하여 무수프탈산을 용해한 다음, 그 규질용액을 실온으로 냉각후 그 용액 75㎖을 -20℃로 유지된 200㎖의 티타늄 테트라클로라이드에 1시간동안 점적첨가 후, 생성혼합액의 온도를 4시간에 걸쳐 110℃까지 상승시키고, 110℃에 도달했을 때, 그 혼합액에 5.22g의 디이소부틸프탈레이트를 첨가했다.

그다음, 혼합액을 동일온도에서 2시간동안 교반하였다. 2시간 반응완료후, 가열 여과하여 고체부를 수집한 다음 275㎖의 티타늄 테트라클로라이드내에 현탁시킨 후, 그 현탁액을 2시간동안 110℃로 가열하여 반응을 행했다.

반응완료후, 현탁액을 다시 가열여과하여 고형부를 수집했다. 고형부를 110℃의 데칸과 헥산으로 세정액중에 티타늄화합물이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척했다. 상기 공정을 통해 제조된 티타늄촉매성분[A-1]은 촉매조성물의 검사목적으로 일부를 건조시켰지만 그외는 데칸슬러리로서 저장했다. 위에서와 같이 얻은 고체티타늄촉매성분[A-1]은 티타늄 2.5중량%, 염소 65중량%, 마그네슘 19중량%, 디이소부틸프탈레이트 13.5중량%를 필수성분으로 조성되어 있었다.

[중합]

옥텐-1, 1,5-헥사디엔 및 7-메틸-1, 6-옥타디엔의 공중합을 교반익을 갖는 4리터 유리 중합기를 사용하여 연속으로 수행했다.

즉, 그 중합기내의 옥텐-1의 농도가 200g/ℓ, 1,5-헥사디엔의 농도가 39g/ℓ, 7-메틸-1, 6-옥타디엔의 농도가 10g/ℓ가 되게 옥탄-1, 1,5-헥사디엔 및 7-메틸-1, 6-옥타디엔의 헥산용액을 2.1ℓ/hr의 공급속도로, 촉매로 중합기내의 티타늄의 농도가 0.045㎜ol/ℓ 되게 고체티타늄촉매성분[A-1]의 헥산용액을 0.4ℓ/hr의 공급속도로, 중합기내의 알미늄의 농도가 8㎜ol/ℓ되게 트리이소부틸알미늄의 헥산용액을 1ℓ/hr의 공급속도로 중합기내의 실란의 농도가 2.6㎜ol/ℓ되게 트리메틸메톡시실란의 헥산용액을 0.5ℓ/hr의 공급속도로, 상부에서 연속 공급하고, 이와 동시에, 중합기내의 중합용액의 양이 항상 2리터가 되도록 중합기의 바닥으로부터 중합용액을 연속으로 뽑아냈다.

또한 중합기에 수소를 1ℓ/hr의 공급속도로, 질소를 50ℓ/hr의 공급속도로 상부에서 연속 공급하고, 중합

기의 외부에 설비된 쟈켓내에 온수를 순환시켜 50℃에서 공중합반을 행했다.

다음에, 중합기의 바닥으로부터 뽑아낸 중합용액에 소량의 메탄올을 첨가하여 공중합반응을 종료하고, 중합용액을 대량의 메탄올에 도입하여 공중합체를 석출시켰다.

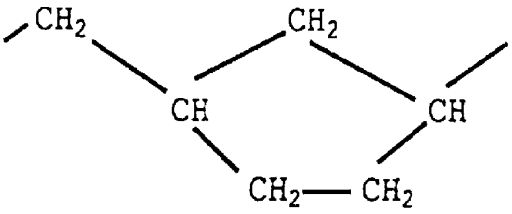
공중합체를 메탄올로 잘 세정한 다음 감압하에서 24시간동안 140℃에서 건조시켜 90g/hr의 속도로 옥텐-1/1.5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 얻었다.

그렇게 얻은 공중합체는 옥텐-1 대 1,5-헥사디엔(옥텐-1/1,5-헥사디엔)의 몰비는 68/32이고, 요드값은 7.7이고, 135℃의 데카린중에서 측정한 고유점도[η]는 4.8㎗/g 이었다.

[실시예 2~6]

실시예 1의 절차를 반복했다. 다만 고급 α-올레핀과 중합조건을 표 1에 나타낸 것들로 변화시켜 표 1에 나타낸 공중합체를 제조했다.

^{13}C-NMR분석에 의해 얻은 결과로부터, 1,5-헥사디엔 성분으로부터 유도된 반복단위가 하기식으로 나타낸 환상구조를 형성함을 밝혀냈다. 또한 단말이중결합에 의한 피이크의 흔적을 발견하였으며, 피이크들의 강도로부터 반복단위의 99% 이상이 환상구조를 형성함을 확인했다.



중수소화벤젠(128.0ppm)을 기준으로 하여 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체의 ^{13}C-NMR스펙트럼에서의 피이크들은 다음과 같다.

No. 케미칼쉬프트(chemical shift)[ppm]

1. 30.9 - 32.9

2. 33.6 -34.1

3. 38.4

4. 39.8 - 39.9

5. 40.1 - 41.0

6. 42.5 - 42.7

7. 44.3 - 44.4

8. 40.5 - 44.4

9. 40.5 - 43.0

10. 33.7 - 35.1

11. 36.3

12. 37.0 - 37.1

13. 38.4

14. 35.3

15. 29.3 - 29.4

16. 23.5 - 23.6

17. 14.3

18. 27.1 - 27.3

19. 135.2

20. 124.0 - 124.5

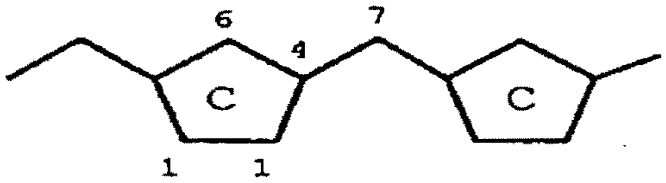
21. 14.3

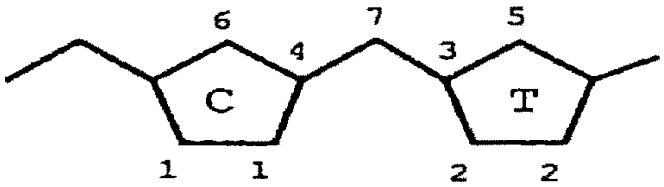
22. 17.9

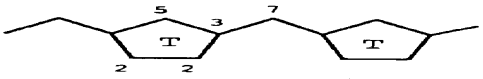
23. 140

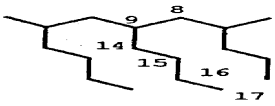
24. 115

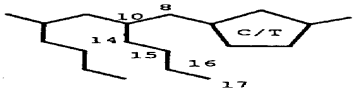
하기식에서, C는 시스형을, T는 트랜스형을 나타낸다.

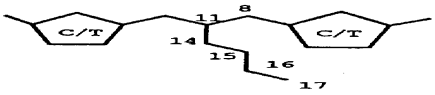


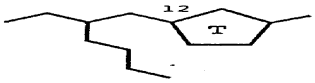


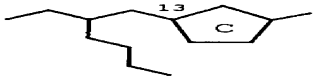


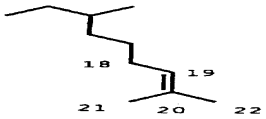


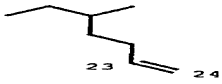












[표 1]

	Ti농도 mmol/l	Al농도 mmol/l	제3성분 mmol/l	수소 l/hr	질소 l/hr	고급 α-올레핀 (a) g/l	α,ω-디엔 (b) g/l	MOD g/l	수 율 g/hr	(a)/(b) mol/mol	MOD mol%	[η] dl/g
실시예 1	0.04	8.0	TMMS 2.6	1	50	옥텐-1 200	HexD 39	10	90	68/32	3.1	4.8
실시예 2	0.05	7.5	TMMS 1.5	3	50	옥텐-1 143	HexD 28	4	85	66/34	1.9	4.3
실시예 3	0.05	7.5	TMMS 2.5	3	50	헥센-1 138	HexD 14	3	170	84/16	1.4	4.2
실시예 4	0.04	8.0	TMMS 2.6	1	50	헥센-1 190	HexD 39	10	75	57/43	2.7	5.4
실시예 5	0.04	6.0	TMMS 2.0	1	50	헥센-1 162	HexD 35	8	140	79/21	2.5	5.3
실시예 6	0.04	8.0	TMMS 2.6	1	50	데센-1 178	HepD 33	9	200	73/27	3.6	4.9
비교예 1	0.03	3.0	TMMS 1.0	5	50	옥텐-1 122	- -	3	100	100/0	2.9	4.4

TMMS : 트리메틸메톡시실란, TMES : 트리메틸에톡시실란, HexD : 1,5-헥사디엔, HepD : 1,6-헵타디엔, MOD : 7-메틸-1, 6-옥타디엔

[실시예 7]

실시예 1에서 제조된 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 8인치오픈 밀링롤을 사용하여 표 2에 나타낸 첨가제들과 함께 밀링하여 미가황고무조성물을 얻었다.

미가황고무조성물의 가공성을 평가하여 표 3에 나타냈다.

[표 2]

조 성	양 [중량부]
공중합체	100
스테아린산	1
아연화	5
ISAF 카본 1)	50
가황촉진제 2)	0.5
가황촉진제 3)	0.2
황	0.3

1) 상품명 : 아사히 80(아사히카본사제)

2) 상품명 : 센셀러 M(산신사제)

3) 상품명 : 센셀러 TT(산신사제)

또한, 상술한 고무조성물을 160℃로 가열된 프레스에 의해 20분동안 가열하여 가황쉬트를 제조했다.

가황쉬트로 하기 시험을 했다.

[시험항목]은 다음과 같다.

[[시험항목]]

인장시험, 경도시험, 내오존성시험, 노후시험, 굴곡시험, 저온특성시험.

[[시험방법]]

인장시험, 경도시험, 내오존성시험, 노후시험, 굴곡시험은 JIS K 6301에 따라 수행했다.

즉, 인장시험에서는 인장강도(T_B)와 신율(E_B)를 측정하고 또한 경도시험에서는 JIS A경도(H_S)를 측정했다.

내오존성 시험을 오존시험용기(정적시험, 오존농도 : 50pphm, 신장률 : 20%, 온도 : 40℃, 시간 : 200시간)내에서 행하여, 가황쉬트의 표면열화(균열발생유무(에 대해 시험했다.

노후시험은 가황쉬트를 120℃의 가열공기로 70시간동안 가열하여 행했다. 이 시험에서, 노후전의 가황쉬트의 물리적 성질의 유지,

즉, 인장강도 $A_R(T_B)$의 유지 및 신율 $A_R(E_B)$의 유지를 측정했다.

굴곡 시험에서, 균열성장의 내성을 데마티아기에 의해 시험했다. 즉, 가황쉬트를 균열의 길이가 15㎜가 될 때까지 반복적으로 굴곡하여, 굴곡 횟수를 측정했다.

저온특성은 JIS K 6301에 따라 부서짐성시험(brittle test)으로 시험하고, 이 시험에서 부서지는 온도를 측정했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시예 8]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1,6-옥타디엔 공중합체 대신 실시예 2에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1,6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시예 9]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 대신 실시예 3에서 제조한 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시예 10]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 대신 실시예 4에서 제조한 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시예 11]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 대신 실시예 5에서 제조한 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[실시예 12]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 대신 실시예 6에서 제조한 데센-1/1,5-헵타디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[비교실시예 1]

실시예 7의 절차를 반복했다. 다만, 1,5-헥사디엔을 사용하지 않고, 표 1에 나타낸 중합조건하에서 공중합을 행하여 옥텐-1/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 제조했다.

그다음 실시예 7의 절차를 반복했다.

다만, 실시예 1에서 제조한 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 대신 상기에서 제조한 옥텐-1/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	비교예1
T_B [kg/㎠]	135	130	125	135	120	125	125
E_B [%]	650	670	750	700	750	730	580
내오존성(균열발생)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
Hs	52	52	50	55	51	55	50
$A_R(T_B)$ [%]	95	90	92	93	92	90	90
$A_R(E_B)$ [%]	80	82	80	81	81	82	80
굴곡시험(균열성장까지의 굴곡횟수)	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
부서지는 온도[℃]	<-50	<-50	<-50	<-50	<-50	<-50	<-50
가공성(주1)	5	5	5	5	5	5	1

(주 1) 가공성평가(5단계평가) :

1 2 3 4 5

불량 ← → 양호

5 : 롤밀링 공정에서 가황쉬트의 절단, 테일링, 라운딩이 용이함.

4 : 롤밀링 공정에서 가황쉬트의 절단은 어렵지만 테일링, 라운딩이 용이함.

3 : 롤밀링 공정에서 가황쉬트의 절단, 테일링은 어렵지만 라운딩이 용이함.

2 : 롤밍링 공정에서 가황쉬트의 절단, 테일링이 어렵지만 라운딩은 됨.

1 : 롤밍링 공정에서 가황쉬트의 절단, 테일링, 라운딩이 어려움.

[실시예 13]

폴리프로필렌(미쓰이 세끼유사제 J700) 80중량부와, 실시예 1에서 제조된 옥텐-1/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체 20중량부와, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀 0.1중량부를 밴버리믹서를 사용하여 190℃에서 30분동안 혼련한 다음, 그 혼합물을 오픈밀링롤을 사용하여 쉬트형으로 롤링하고, 그렇게 얻은 쉬트를 앵규라펠리트화기(angular pelitetizer)를 사용하여 펠리트화했다.

그다음 얻어진 펠리트를 사출성형하여 쉬트(150㎜×120㎜×2㎜)로 성형했다. 사출성형 조건은 다음과 같다.

사출성형조건

사출 1차 압력 : 1,000kg/㎠, 5초 사이클

사출 2차 압력 : 800kg/㎠, 5초 사이클

사출 속도 : 40㎜/sec

수지 온도 : 230℃

위에서 얻은 쉬트를 JIS K 6758에 의한 방법에 따라 항복점에서의 응력(Y_S)과 파괴시의 신율(E_L)을 측정하고 또한 ASTM D 256에 따라 23℃의 분위기하에서 아이조드 충격강도를 측정했다.

그 결과는 표 4에 나타낸다.

[비교예 2]

실시예 13의 절차를 반복했다.

다만 고급 α-올레핀 공중합체를 사용하지 않고 폴리프로필렌 자체를 사출성형했다.

그 결과는 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	실시예 13	비교예 2
Y_S(kg/㎠)	300	370
E_L(%)	690	650
아이조드충격강도 (kg·㎝/㎝)	10	3

[방진고무성형품의 실시예]

[실시예 14]

가황고무의 제조

실시예 1에서 얻은 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체(고급 α-올레핀 공중합체)에 표 5에 나타낸 첨가제를 첨가하여 미가황 고무조성물을 얻었다.

상기 공정에서 상술한 공중합체, 아연화, 스테아린산 및 FEF카본을 4.3리터밴버리믹서(고베세이꼬소사제)를 사용하여 6분동안 서로 혼련하여, 혼련물을 1일동안 방치했다.

그렇게 얻은 혼련물에 가황촉진제와 황을 첨가하고 오픈밀링롤(전방롤/후방롤 : 50/60℃, 16/18rpm)에 의해 밀링하여 고무조성물을 얻었다.

[표 5]

조 성	양 [중 량 부]
고급 α-올레핀 공중합체	100
스테아린산	3
아연화	10
FEF 카본 1)	50
황	0.3
가황촉진제 2)	0.5
가황촉진제 3)	0.5

1) 상표명 : 도까이카본사제, 쉬에스트 SO

2) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 녹셀러 M

3) 상표명 : 오우찌신고가가꾸사제, 녹셀러 TT

위에서 얻은 고무조성물을 160℃로 가열된 프레스를 사용하여 20분동안 가열하여 가황쉬트를 제조하고, 제조된 쉬트를 하기 시험을 했다. [시험항목]은 다음과 같다.

[시험항목]

굴곡시험 및 접착시험

굴곡시험에서는 균열성장에 대한 내성을 JIS K 6301에 따라 데마티아기에 의해 시험했다. 즉, 균열길이가 15㎜가 될 때까지 가황쉬트를 반복적으로 굴곡하여 굴곡횟수를 측정했다. 굴곡횟수를 동적피로내성의 지표로 했다. 또한 120℃의 가열공기로 70시간동안 가열하여 노후시킨 시험편을 동일하게 굴곡시험했다.

접착시험에서는, 가황쉬트와 금속의 접착력을 ASTM D 429의 방법 A에 따라 시험했다.

접착제로서, 켐록 253(로드파이스트사제)을 사용했다.

그 결과는 표 6에 나타낸다.

[실시예 15]

실시예 14의 절차를 반복했다. 다만 실시예 1에서 제조된 공중합체 대신 실시예 5에서 제조된 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔을 사용했다. 그 결과는 표 6에 나타낸다.

[실시예 16]

실시예 14의 절차를 반복했다. 다만 실시예 1에서 제조된 공중합체 대신 실시예 6에서 제조된 데센-1/1,6-헵타디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔을 사용했다. 그결과는 표 6에 나타낸다.

[비교예 3]

무니점도(ML_{1+4}(100℃)]가 60인 천연고무(RSS No. 3)를 14인치 오픈밀링롤로 대충 밀링한후, 그 밀링한 천연고무에 표 7에 나타낸 첨가제들을 첨가하고 오픈밀링롤을 사용하여 밀링하여 미가황고무 조성물을 얻었다.

그다음, 그 고무조성물을 140℃로 가열된 프레스를 사용하여 60분동안 가열하여 가황쉬트를 제조하고 제조된 쉬트를 실시예 14에 기재된 바와같이 동일시험을 했다.

그결과는 표 6에 나타낸다.

[비교예 4]

실시예 14의 절차를 반복했다. 다만, 실시예 1에서 제조된 공중합체 대신 75/25(에틸렌/프로필렌)의 에틸렌 대 프로필렌의 몰비와, 10의 요도값과, 70의 무니점도(ML_{1+4}(100℃)]]를 갖는 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보르넨 공중합체를 사용하고 표 8에 나타낸 성분의 양으로 변경시켰다.

그 결과는 표 6에 나타낸다.

[표 6]

	실시예			비교예	
	14	15	16	3	4
동적피로내성 (균열성장까지의 횟수)					
1)노후시험전	$>10^6$	$>10^6$	$>10^6$	4×10^5	$<10^3$
2)노후시험후	$>10^6$	$>10^6$	$>10^5$	$<10^3$	$<10^3$
금속에 대한 접착력 박리상태	R-100	R-100	R-100	R-100	R-25 RC-75

(주 1) R-100 : 고무부분의 파괴 = 100%

(주 2) R-25 : 고무부분의 파괴 = 25%

RC-75 : 고무와 접착제간의 계면박리 = 75%

[표 7]

조 성		양 [중 량 부]
천연고무		100
스테아린산		2
아연화		3
FEF 카본	1)	40
프로세스유	2)	10
노후억제제	3)	1
황		0.3
가황촉진제	4)	0.5

1) 상표명 : 도까이 카본사제, 쉬에스트 SO

2) 상표명 : 이데미쯔고산사제, 다이아나 프로세스유 AH-16

3) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 노크락 DP

4) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 녹셀러 DM

[표 8]

조 성		양 [중 량 부]
천연고무		100
스테아린산		1
아연화		5
FEF 카본	1)	40
프로세스유	2)	10
노후억제제	3)	1.5
황		1.5
가황촉진제	4)	0.5

1) 상표명 : 도까이 카본사제, 쉬에스트 SO

2) 상표명 : 이데미쯔고산사제, 다이아나 프로세스유 PW-380

3) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 노크락 TS

4) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 녹셀러 M

[고무벨트 성형품의 실시예]

[실시예 17]

실시예 1에서 얻은 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체에 표 9에 나타낸 첨가제를 첨가하여 미가황고무 조성물을 얻었다.

[표 9]

조 성		양 [중 량 부]
고급 α -올레핀 공중합체		100
스테아린산		3
아연화		5
ISAF 카본블랙	1)	60
황		0.3
가황촉진제	2)	0.5
가황촉진제	3)	0.2

1) 상표명 : 아사이 카본사제, 아사이 #80

2) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 녹셀러 M

3) 상표명 : 오우찌 신고가가꾸사제, 녹셀러 TT

상기 공정에서, 상술한 바와같은 공중합체; 아연화, 스테아린산, ISAF 카본을 4.3리터 반버리믹서(고베세이꼬소사제)를 사용하여 5분동안 혼련한후, 실온에서 하루동안 방치한 다음, 가황촉진제와 황을 첨가하고, 오픈밀링롤에 의해 밀링하여 고무조성물을 얻었다.

이 밀링공정에서, 전방롤과 후방롤의 표면온도는 각각 50℃와 60℃였고, 전방롤과 후방롤의 회전수는 각각 16rpm과 18rpm이었다.

위에서 얻은 고무조성물을 벨트형성용 금형과 굴곡시험용 시료형성용 금형내에 충전하고 각 금형내에서 고무조성물을 160℃로 가열된 프레스를 사용하여 20분동안 가황한 다음 얻은 가황품을 아래와 같이 시험했다. 시험항목은 다음과 같다.

[시험항목]

인장시험, 경도시험, 노후시험, 굴곡시험, 탄성계수

[시험방법]

인장시험, 경도시험, 노후시험, 굴곡시험을 JIS K 6301에 따라 행했다.

즉, 인장시험에서, 인장강도(T_B)와 신율(E_B)를 측정하고, 경도시험에서 JIS A경도(H_S)를 측정했다.

노후시험은 가황품을 70시간동안 135℃의 가열공기로 가열하여 행했다. 이 시험에서, 노후시험전의 가황품의 물리적성질의 유지,

즉, 인장강도 $A_R(T_B)$의 유지, 신율 $A_R(E_B)$의 유지 및 경도의 변동비($\triangle H_S$)를 측정했다.

굴곡시험에서, 균열성장내성을 데마티아기로 시험했다. 즉, 균열길이가 15mm가 될 때까지 시험편을 반복적으로 굴곡하여 굴곡횟수를 측정했다.

온도에 따라 탄성계수의 변동치로서 복합탄성계수(G)를 다이나믹 스펙트로메터(레오메트릭사제)를 사용하여 10Hz에서 측정했다.

그 결과는 표 11과 도 2에 나타낸다.

[실시예 18]

실시예 17의 공정을 반복했다. 다만, 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 5에서 얻은 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했으며 그 결과는 표 11과 도2에 나타낸다.

[실시예 19]

실시예 17의 공정을 반복했다. 다만, 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 6에서 얻은 데센-1/1,6-헵타디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했으며 그 결과는 표 11과 도2에 나타낸다.

[비교예 5]

실시예 17의 공정을 반복했다. 다만, 클로로프렌고무(상표명 : 듀퐁사제 네오프렌 WRT)를 사용했고 그 조성과 양을 표 10에 나타낸 것들로 변경시켰다.

[표 10]

조 성		양 [중 량 부]
클로로프렌고무		100
스테아린산		2
마그네시아	1)	4
FEF 카본블랙	2)	40
가소제	3)	10
가황제	4)	5
가황촉진제	5)	0.5

1) 상표명 : 도까이카본사제, 교와마그 #150

2) 상표명 : 도까이카본사제, 쉬에스트 SO

3) 상표명 : 히로시마 와꼬사제, DOP

4) 상표명 : 사까이가가꾸사제, 아연화 No. 1

5) 상표명 : 가와구찌 가가꾸고교사제, 액셀 22

[표 11]

	실시예17	실시예18	실시예19	비교예5
고급 α-올레핀공중합체	실시예1	실시예5	실시예6	-
클로로프렌 고무	-	-	-	네오프렌WRT
T_B [kg/㎠]	160	171	143	175
E_B [%]	500	510	480	320
H_S	61	63	57	64
$A_R(T_B)$ [%]	105	103	102	103
$A_R(E_B)$ [%]	95	97	94	34
$\triangle H_S$	-1	-2	-1	+24
굴곡시험(균열성장까지 횟수)	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$

[와이퍼 블래이드 고무성형품의 실시예]

[실시예 20]

실시예 1에서 얻은 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체에 표 12에 나타낸 첨가제를 첨가하여 미가황 고무조성물을 얻었다.

[표 12]

조 성	양 [중 량 부]
고급 α-올레핀 공중합체	100
스테아린산	3
아연화	10
ISAF 카본블랙 1)	50
황	0.3
가황촉진제 2)	0.5
가황촉진제 3)	0.2

1) 상표명 : 아사히 카본사제, 아사히 #80

2) 상표명 : 오우찌신고가가꾸주고교사제, 녹셀러 M

3) 상표명 : 오우찌신고가가꾸주고교사제, 녹셀러 TT

상기 공정에서, 상술한 바와같은 공중합체, 아연화, 스테아린산, ISAF카본을 4.3리터 밴버리믹서(고베세이꼬소사제)를 사용하여 5분동안 혼련하여 실온에서 1일동안 방치했다.

그렇게 얻은 혼련물에 가황촉진제와 황을 첨가하여 오픈밀링롤에 의해 밀링하여 고무조성물을 얻었다.

이 밀링공정에서, 전방롤과 후방롤의 표면온도는 각각 50℃와 60℃였으며, 전방롤과 후방롤의 회전수는 각각 16rpm과 18rpm이었다.

위에서 얻은 고무조성물을 160℃로 가열된 프레스에 의해 30분동안 가열하여 가황쉬트를 제조하여 하기 시험을 행했다.

시험항목은 다음과 같다.

[시험항목]

인장시험, 경도시험, 노후시험, 굴곡시험, 내오존성시험 및 내후시험

[시험방법]

인장시험, 경도시험, 노후시험, 굴곡시험, 내오존성시험을 JIS K 6301에 따라 행했다.

즉, 인장시험에서 인장강도(T_B), 신율(E_B) 및 인열강도(T_R)를 측정하고, 경도시험에서 JIS A경도(H_S)를 측정했다.

70시간동안 100℃의 가열공기로 가황쉬트를 가열하여 노후시험을 했다. 이 시험에서, 노후시험전에 가황

품의 물리적성질의 유지, 즉, 인장강도$A_R(T_B)$의 유지 및 신율 $A_R(E_B)$의 유지를 측정했다.

내오존성 시험은 오존시험 용기내에서 행하고(정적 시험, 오존농도 : 40rpm, 신률 : 20%, 온도 : 40℃, 시간 : 200시간). 균열이 발생될 때까지의 시간을 측정했다.

굴곡시험에서, 굴곡성장내성을 데마티아기로 시험했다. 즉, 균열길이가 15mm가 될 때까지 가황쉬트를 반복적으로 굴곡하고, 굴곡횟수를 측정했다. 또한 120℃의 가열공기로 70시간동안 가열 노후시킨 시험편을 동일하게 굴곡시험했다. 내후시험을 JIS B 7753에 따라 행하고, 가황쉬트를 선샤인 웨더로메터(sunshine wheatherometer)로 1000시간 노광시험후 인장강도 $A_R(T_B)$의 유지와 신율 $A_R(E_B)$의 유지를 측정했다. 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[실시예 21]

실시예 20의 공정을 반복했다. 다만 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 5에서 얻은 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[실시예 22]

실시예 20의 공정을 반복했다. 다만 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 6에서 얻은 데센-1/1,5-헵타디엔/7-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다. 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[비교예 6]

실시예 20의 공정을 반복했다. 다만 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 67/33의 에틸렌 대 프로필렌의 몰비와, 63의 무니점도 [ML_{1+4}(100℃)]와 20의 요드값을 갖는 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보르넨 공중합체(이후 "EPDM(1)"으로 약칭함)를 사용하고 그 조성과 양을 표 13에 나타낸 것으로 변경시켰다.

그 결과는 표 15에 나타낸다.

[표 13]

조 성	양 [중 량 부]
EPDM	100
스테아린산	1
아연화	5
FEF 카본블랙 1)	80
프로세스유 2)	20
트리알릴이소시아네이트	2.0
디큐밀퍼옥사이드	6.8

1) 상표명 : 아사히카본사제, 아사히 #80

2) 상표명 : 이데미쓰고산사제, 다이아나 프로세스유 PW-90

[비교예 7]

실시예 20의 공정을 반복했다. 다만 천연고무(RSS#3)와 클로로프렌고무(상 표 : 듀퐁사제 네오프렌 WRT)를 사용하고, 그 조성과 양을 표 14에 나타낸 것들로 변경시켰다.

그 결과는 표 15에 나타낸다.

[표 14]

성 분	양 [중 량 부]
천연고무	60
클로로프렌고무	40
스테아린산	1
아연화	5
FEF 카본블랙 1)	100
프로세스유 2)	20
트리메틸롤프로판트리메타	1
크릴레이트 3)	
디큐밀퍼옥사이드	6.8
머갑토벤즈이미다졸	1
2,2,4-트리메틸-1,2-	0.5
디히드로퀴노린의 중합체	

1) 상표명 : 아사히카본사제, 아사히 #80

2) 상표명 : 이데미쓰고산사제, 다이아나 프로세스유 PW-90

3) 상표명 : 세이꼬가가꾸고교사제, 하이크로스

[실시예 23]

실시예 20에서 얻은 고무조성물을 와이퍼블래이드형의 성형품으로 압출성형한후, 6.5kg/㎠의 압력하의 증기중에서 30분동안 가황하여 와이퍼블래이드 고무성형품을 얻었다.

그렇게 얻은 와이퍼 블래이드 고무성형품을 하기 방식으로 마찰특성과 내오존성을 평가했다.

그 결과는 표 15에 나타낸다.

[시험방법]

(1) 마찰특성

(a) 마찰계수

와이퍼 블래이드 고무성형품을 하기 조건하에서 평유리판을 사용하여 내구성 시험하고 건조상태에서 마찰계수를 측정했다.

와이퍼블래이드길이 : 100㎜

암부하 : 155g

스트로크길이 : 150㎜

속도 : 분당 45회 왕복

물분무사이클 : 1분 분무/4분 정지

(b) 내후성시험후 마찰계수

선샤인 웨더로메터로 1000시간 노광한 시험편을 상기 시험(a)에 기재된 동일 방식으로 마찰계수를 측정했다.

(2) 내오존성

내오존성은 오존시험용기중에서 행하고(정적시험, 오존농도 : 50pphm, 신률 : 20%, 온도 : 40℃, 시간 : 200시간), 균열이 발생될 때까지의 기간을 측정했다.

[실시예 24]

실시예 20에서 얻은 고무조성물과 비교예 7에서 얻은 와이퍼 블래이드용 고무조성물을 2층 압출성형하여 표면이 실시예 20의 고무조성물로 피복된 와이퍼 블래이드를 제조한후 6.5kg/㎠ 압력하에서 증기로 가황하여 와이퍼블레이드 고무성형품을 얻었다.

그렇게 얻은 와이퍼 블래이드 고무성형품을 실시예 23에 기재한 것과 동일한 방식으로 마찰특성과 내오존성을 평가하고, 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[비교예 8]

실시예 24의 공정을 반복했다. 다만 실시예 20에서 얻은 고무조성물 대신 비교예 6에서 얻은 고무조성물

을 사용했으며 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[비교예 9]

실시예 24의 공정을 반복했다. 다만 실시예 20에서 얻은 고무조성물 대신 비교예 7에서 얻은 고무조성물을 사용했으며 그 결과는 표 15에 나타낸다.

[표 15]

	실시예20	실시예21	실시예22	비교예6	비교예7
고급 α-올레핀 공중합체	실시예1	실시예5	실시예6	-	-
EPDM	-	-	-	EPDM(1)	-
클로로프렌고무	-	-	-	-	네오프렌 WRT
건조상태에서물리적특성					
T_B[kg/㎠]	142	155	137	145	160
E_B[%]	610	620	590	300	600
T_R[kg/cm]	29	30	28	37	42
H_S JIS A	53	58	51	58	60
내열노후성					
$A_R(T_B)$ [%]	105	107	107	98	110
$A_R(E_B)$ [%]	93	95	92	97	85
내후성					
$A_R(T_B)$ [%]	99	98	99	95	45
$A_R(E_B)$ [%]					
외관변형	없음	없음	없음	없음	관찰됨
내오존성					
균열발생시간(hr)	>1000	>1000	>1000	>1000	60
굴곡시험(균열성장까지의 횟수)					
1)노후시험전	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$<10^3$	$>10^5$
2)노후시험후	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$<10^3$	$<10^3$

[표 15] (계속)

	실시예23	실시예24	비교예8	비교예9
와이퍼블래이드의표면층				
고급 α-올레핀 공중합체	실시예1	실시예1	-	실시예1
EPDM	-	-	EPDM(1)	-
클로로프렌고무	-	-	-	네오프렌WRT
마찰특성				
a) 마찰계수				
블레이드왕복횟수 0	0.75	0.74	1.02	1.05
53	0.79	0.77	1.10	1.70
b) 내후시험후의마찰계수				
블레이드왕복횟수 0	0.76	0.74	1.05	1.23
53	0.77	0.78	1.15	2.15
내오존성				
균열발생시간[hr]	>1000	>1000	>1000	60

[롤용 고무성형품의 실시예]

[실시예 25]

실시예 1에서 얻은 옥텐-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체에 표 16에 나타낸 첨가제들을 첨가하여 미가황고무 조성물을 얻었다.

[표 16]

조 · 성	양 [중량부]
고급 α-올레핀 공중합체	100
스테아린산	3
아연산 1)	5
FEF 카본블랙 2)	60
프로세스유 3)	10
가황제 4)	0.6
가황촉진제 5)	0.3
가황촉진제 6)	0.6

1) 상표명 : 사까이가가꾸고교사제, 아연화 No. 1

2) 상표명 : 아사히카본사제, 아사히 #60

3) 상표명 : 이데미쓰고산사제, 다이아나 프로세스유 PW-380

4) 상표명 : 오우찌신고가가꾸고교사제, 바녹크 R

5) 상표명 : 오우찌신고가가꾸고교사제, 녹셀러 TRA

6) 상표명 : 오우찌신고가가꾸고교사제, 녹셀러 TT

상기 공정에서, 상기한 바와같은 공중합체, 아연화, 스테아린산, FEF카본 및 프로세스유를 4.3리터 밴버리믹서(고베세이꼬소사제)를 사용하여 5분동안 혼련후 실온에서 1일동안 방치한 다음, 가황촉진제와 황을 첨가하여 오픈밀링롤로 밀링하여 고무조성물을 얻었다.

얻어진 고무조성물을 롤링하여 약 2mm두께를 갖는 고무쉬트를 얻었다.

상기 밀링공정에서, 전방롤과 후방롤의 표면온도는 각각 50℃와 60℃이었고 전방롤과 후방롤의 회전수는 각각 16rpm과 18rpm이었다.

상술한 고무쉬트를 60mm외경을 갖는 중공파이프형 금속코아(SUS 304)둘레에 감고, 고무쉬트상에 나선형으로 천(유리섬유 테이프)을 감고 160℃에서 30분동안 고무쉬트의 가황을 행했다. 가황완료후, 가황고무를 냉각시켜 금속코아로부터 분리시켰다. 그다음, 가황고무를 펀치하여 JIS K 6301에 따라 No. 3타입의 덤벨시험편을 얻었다. 그후, 그 시험편으로 500mm/min의 인장속도와 25℃의 온도조건하에서, JIS K 6301에 따라 파괴응력 $T_B(1)$과 파괴신율 $E_B(1)$을 측정했다.

또한 위에서 얻은 가황고무를 JIS K 6301에 따라 JIS A 경도 $H_S(1)$을 측정했다.

그다음, No. 3의 덤벨시험편을 테스트튜브노후시험기(도요세이끼 세이사뀨쇼사제)를 사용하여 150℃의 가열공기로 3일동안 가열했다. 그다음 노후된 덤벨시험편을 상술한 방식과 동일한 방식으로 파괴응력 $T_B(2)$, 파괴신율 $E_B(2)$ 및 JIS A 경도 $H_S(2)$을 측정했다.

파괴에너지는 인장곱 ($T_B \times E_B$)으로 대략 표현될 수 있다. 결국, 노후시험전의 인장곱과 노후시험후의 인장곱간의 비(TE)와 노후시험전의 JIS A 경도와 노후시험후의 JIS A 경도간의 차($\triangle H_S$)를 하기식으로 계산할 수 있고 얻어낸 값을 열노후 내성의 값으로 취한다.

$TE(\%) = [(\text{노후시험후의 } T_B) \times (\text{노후시험후의 } E_B) \times 100]/[(\text{노후시험전의 } T_B) \times (\text{노후시험전의 } E_B)]$

$\triangle H_S = H_S(2) - H_S(1)$

상술한 인장곱은 알 · 디 · 알렌에 의해 1985년 4월 17일 발표된 "J. Elastomers Plastics" 150-164페이지에 기재되어 있다.

또한, 12.7mm두께와 29.0mm의 직경을 갖는 가황시험편을 JIS K 6301에 따라 롤용 상술한 고무조성물로부터 제조하여 영구압축변형 시험을 했다.

또한 ASTM D 2228에 따라 상술한 고무조성물로부터 가황시험편을 제조했다.

그 시험편으로 피코접착시험을 행하여, 시험편의 접착지수를 측정했다.

그다음, 2mm두께를 갖는 고무조성물의 미가황쉬트를 펀치하여 JIS K 6301에 따라 No. 1형의 덤벨시험편을

얻었다.

그 시험편으로 100mm/min의 인장속도와 23℃의 온도조건하에서 인장시험을 행하여 항복시의 인장강도를 측정하고, 측정값을 미가황고무조성물의 형상유지값으로 했다.

그 결과는 표 18에 나타낸다.

[실시예 26]

실시예 25의 공정을 반복했다. 다만, 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 5에서 얻은 헥센-1/1,5-헥사디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다.

그 결과는 표 18에 나타낸다.

[실시예 27]

실시예 25의 공정을 반복했다. 다만, 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 실시예 6에서 얻은 데센-1/1,6-헵타디엔/7-메틸-1, 6-옥타디엔 공중합체를 사용했다.

그 결과는 표 18에 나타낸다.

[비교예 10]

실시예 25의 공정을 반복했다. 다만, 실시예 1에서 얻은 공중합체 대신 80/20의 에틸렌/프로필렌의 몰비와, 120의 무니점도 [ML_{1+4}(100℃)] 및 10의 요도값을 갖는 에틸렌/프로필렌/5-에틸리덴-2-노보르넨 공중합체(이후 "EPDM(2)" 으로 약칭함)를 사용하고, 그 조성과 양을 표 17에 나타낸 것으로 변경시켰다.

그 결과는 표 18에 나타낸다.

[표 17]

조 성		양 [중 량 부]
EPDM		100
스테아린산		1
아연화		5
FEF 카본블랙	1)	40
프로세스유	2)	100
황		1.5
가황촉진제	3)	1.5
가황촉진제	4)	0.5

1) 상표명 : 아사히카본사제, 아사히 #80

2) 상표명 : 이데미쓰고산사제, 다이아나 프로세스유 PW-90

3) 상표명 : 오우찌신고가가꾸고교사제, 녹셀러 TS

4) 상표명 : 오우찌신고가가꾸고교사제, 녹셀러 M

[표 18]

	실시예25	실시예26	실시예27	비교예10
고급 α-올레핀 공중합체	실시예1	실시예5	실시예6	-
EPDM	-	-	-	EPDM(2)
건조상태에서물리적특성				
T_B(1) [kg/㎠]	65	81	61	58
E_B(1) [%]	710	720	690	590
H_S(1)	30	32	29	30
열노후내성				
T_B(2) [kg/㎠]	107	108	105	110
E_B(2) [%]	89	91	88	82
T_E [%]	95	98	92	90
$\triangle H_S$	6	6	7	8
영구압축변형[%]				
100℃, 70시간	18	18	21	45
-10℃, 70시간	8	9	10	38
접착지수	81	90	80	50
미가황고무의항복시강도[kg/㎠]	8	9	6	2

발명의 효과

본 발명의 고급 α-올레핀 공중합체는 특정 고급 α-올레핀, 특정 α, ω-디엔 및 특정 비공액디엔을 특정비로 함유하며 특정값의 고유점도 [η]를 갖는다.

따라서, 이 고급 α-올레핀 공중합체는 내후성, 내오존성, 내열노후성, 저온특성, 방진성 및 동적피로내성뿐만 아니라 가공성이 우수하다. 또한 이들 특성 때문에, 우수한 가황품을 고급 α-올레핀 공중합체로부터 얻을 수 있다.

고급 α-올레핀 공중합체를 제조하기 위한 본 발명의 방법에 의하면, 상술한 바와같은 우수한 특성을 갖는 고급 α-올레핀 공중합체를 고수율로 효율적으로 제조할 수 있다.

본 발명의 방진고무성형품은 특정 고급 α-올레핀, 특정 α, ω-디엔 및 특정 비공액디엔으로된 공중합체의 가황품으로부터 형성되므로, 방진고무성형품은 내열노화성과 동적피로내성이 모두 우수하고, 장수명을 갖는다.

방진고무성형품을 제조하기 위한 본 발명의 방법에 의하면, 상술한 우수한 특성을 갖는 방진고무성형품이 얻어질 수 있다.

본 발명에 의한 고무벨트성형품은 상술한 고급 α-올레핀 공중합체의 가황품으로부터 형성되므로 내열노후성과 동적피로내성이 모두 우수하고 또한 저온에서 고온까지 넓은 범위에 걸쳐 작은 탄성계수 변동을 갖는다.

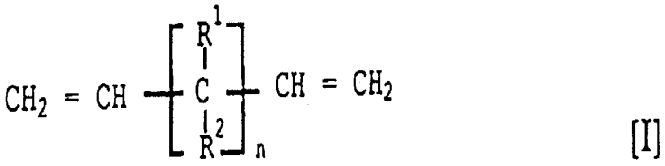
본 발명에 의한 와이퍼 블래이드 고무성형품은 상술한 고급 α-올레핀 공중합체의 가황품으로부터 형성되므로 환경내노후성(내열노후성, 내후성, 내오존성)뿐만 아니라, 동적피로내성이 우수하며, 또한 장수명을 갖는다.

본 발명에 의한 롤용 고무성형품은 상술한 고급 α-올레핀 공중합체의 가황품으로부터 형성되므로 내흡수성, 내열노후성 및 영구압축변형 특성이 우수하며, 또한 JIS A 경도로 환산하여 37이하의 저경도를 갖는다.

(57) 청구의 범위

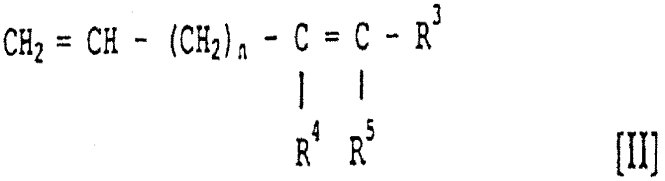
청구항 1

탄소수 6~20를 갖는 고급 α-올레핀, 하기식[Ⅰ]으로 나타낸 α, ω-디엔 및 하기식[Ⅱ]으로 나타낸 비공액디엔의 고급 α-올레핀 공중합체이며, (A) 고급 α-올레핀 대 α, ω-디엔의 몰비[고급 α-올레핀/α, ω-디엔]가 95/5~50/50이고, (B) 비공액디엔의 함량이 0.01~30몰%이고, (C) 135℃의 데카린중에서 측정한 고유점도[η]가 1.0~10.0㎗/g인 것이 특징인 고급 α-올레핀 공중합체.



[I]

식중 n은 1~3의 정수이고, R^1과 R^2는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8를 갖는 알킬기이고,

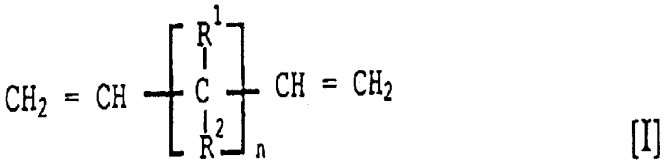


[II]

식중 n은 1~5의 정수이고, R^3은 탄소수 1~4를 갖는 알킬기이고, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8를 갖는 알킬기이고, 단, R^4와 R^5는 둘다 수소원자는 아님.

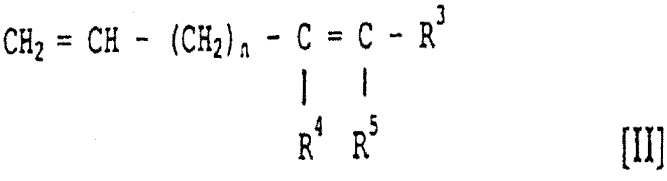
청구항 2

탄소수 6~20를 갖는 고급 α-올레핀, 하기 식[Ⅰ]로 나타낸 α, ω-디엔, 하기식[Ⅱ]로 나타낸 비공액 디엔을 (a) 필수성분으로서 마그네슘, 티타늄, 할로겐 및 전자공여체를 함유하는 고체 티타늄 촉매성분과, (b) 유기금속화합물 촉매성분과, (c) 전자공여체 촉매성분으로 구성된 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 공중합한 것이 특징인 고급 α-올레핀 공중합체의 제조방법.



[I]

식중 n은 1~3의 정수이고, R^1과 R^2는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8를 갖는 알킬기이고,

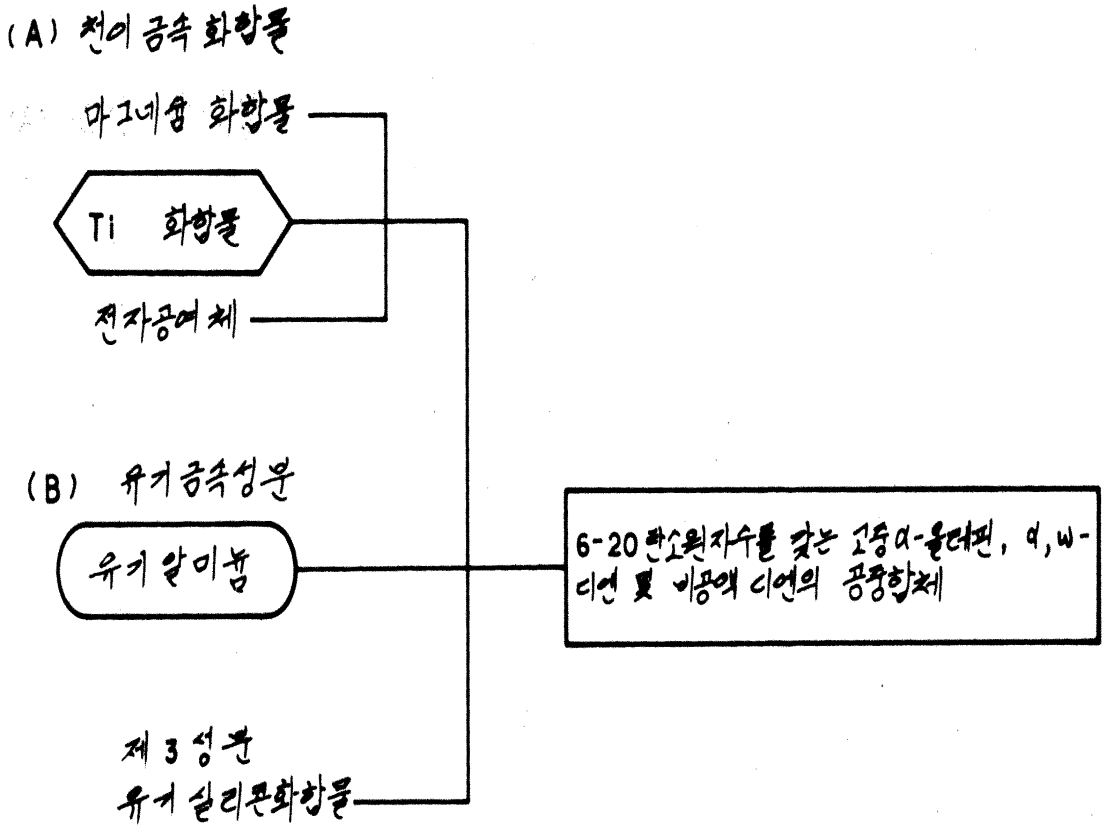


[II]

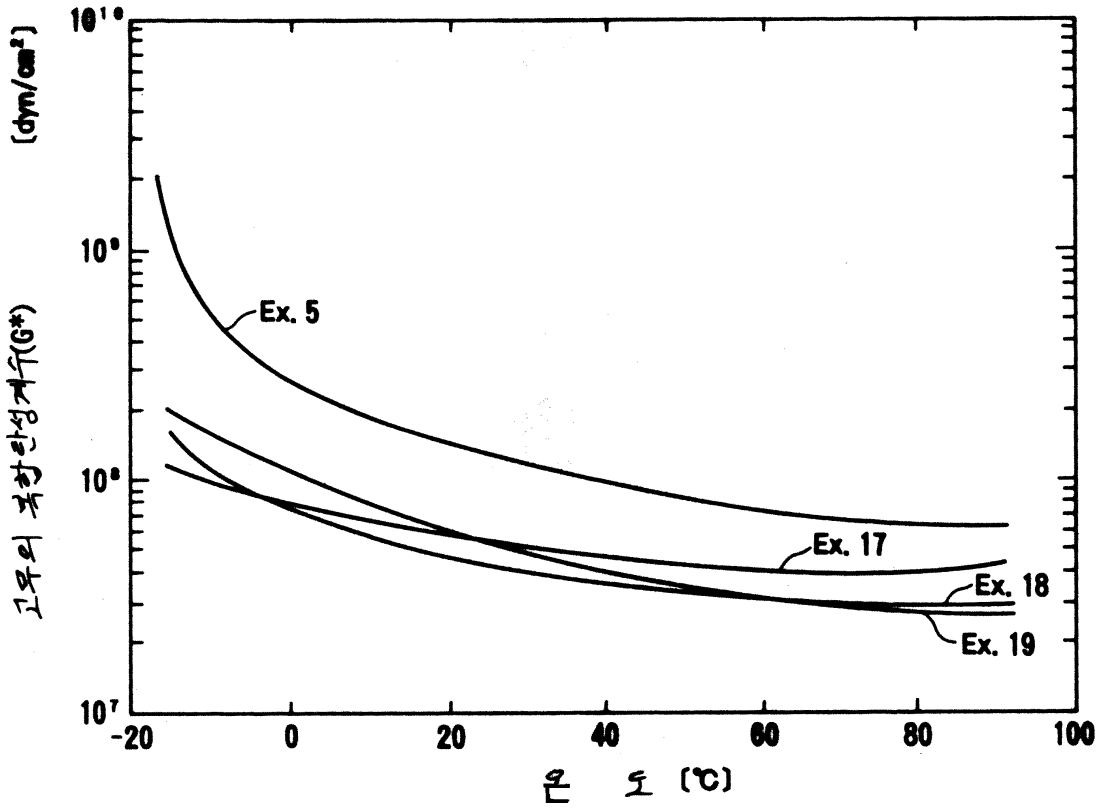
식중 n은 1~5의 정수이고, R^3은 탄소수 1~4를 갖는 알킬기이고, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1~8를 갖는 알킬기이고, R^4와 R^5는 둘다 수소원자는 아님.

도면

도면1


(A) 전이 금속 화합물
마그네슘 화합물
Ti 화합물
전자공여체
(B) 유기금속성분
유기 알미늄
6-20 탄소원자수를 갖는 고급 α-올레핀, 디엔 및 비공액 디엔의 공중합체
제 3 성분
유기 실리콘화합물

도면2


10¹⁰
10⁹
10⁸
10⁷
[dyn/cm²]
고무의 복합탄성계수(G*)
Ex. 5
Ex. 17
Ex. 18
Ex. 19
-20
0
20
40
60
80
100
온 도 [℃]