(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0105914
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08L 23/26* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *H10K 50/10* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0188402
(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)
김진곤
경상남도 진주시 진산로 24-3(옥봉동)
(74) 대리인
특허법인충현

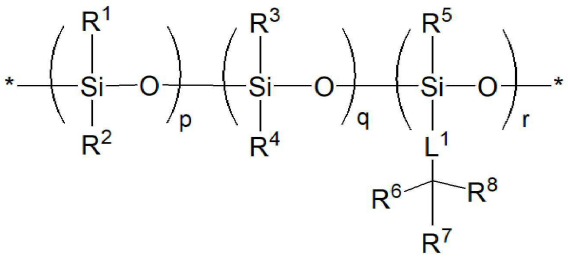
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **상용화제를 포함하는 불소실리콘 고무 열가소성 가교물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 고분자 및 상용화제가 혼합되어 동적 가교된 열가소성 가교물 복합체가 제공된다. 이에 의하여, 불소실리콘만으로 사용되던 부분을 일부 열가소성 고분자로 대체하고 상용화제를 포함함으로써 불소실리콘 사용량을 줄일 수 있고, 열가소성 고분자와의 동적 가교에 의한 열가소성 가교물 복합체를 제조함으로써 상용성을 향상시킬 수 있으며, 종래 동적 가교물에 비하여 내한성, 내유성, 압축영구줄음율 등의 기계적 물성을 향상시켜 자동차, 항공우주 분야의 산업 부품으로 활용성을 높일 수 있다.

[구조식 1]



(52) CPC특허분류
C08G 77/20 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 23/12 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
H10K 50/10 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179808
과제번호 20011150
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 불소실리콘소재를 이용한 부품개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2020343105
과제번호 2020M3H4A310 5808136138211 6530103
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 [통합EZ/위탁] 수소 연료전지 기밀성 향상을 위한 고기능 탄성 복합체 소재 개발(3차년도)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

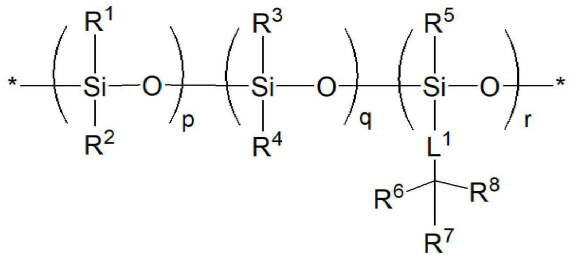
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 고분자 및 상용화제가 혼합되어 동적 가교된 열가소성 가교물 복합체;

[구조식 1]



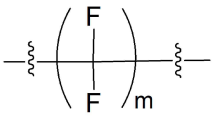
구조식 1에서,

R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기, 또는  이고,

m은 1 내지 10의 정수인 반복단위수이고,

R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

p, q 및 r은 반복단위수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

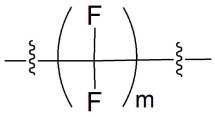
상기 구조식 1에서,

R^1은 C1 내지 C7 알킬기이고,

R^2는 C2 내지 C7 알케닐기이고,

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C7 알킬기이고,

R^5는 C1 내지 C7 알킬기이고,

L^1은 C1 내지 C7 알킬렌기, 또는  이고,

m은 1 내지 4의 정수인 반복단위수이고,

R^6 내지 R^8은 플루오로기이고,

p, q 및 r은 반복단위수인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무는 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)는 중량평균분자량(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열가소성 고분자는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리아마이드(polyamide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아크릴산(polyphosphoric acid), 폴리프탈아마이드(polyphthal amide), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide). 및 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 상용화제는 변성 폴리프로필렌(maleic anhydride grafted polypropylene), 변성 SEBS(maleic anhydride grafted styrene-(ethylene-co-butene)-styrene copolymer), 충전재와 폴리프로필렌의 복합체, 및 충전재와 SEBS 복합체 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 충전재는 실리카, 카본블랙, 탄산칼슘, 황산바륨, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트, 하이드로탈사이트 탈크 및 유리섬유 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

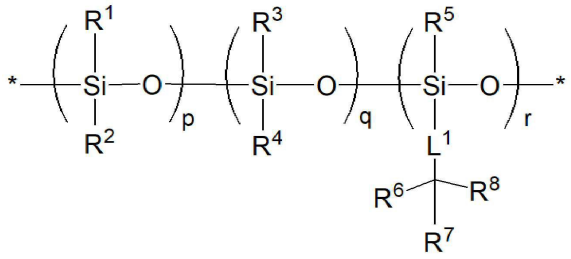
상기 열가소성 가교물 복합체는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 50 내지 80중량부, 및 상용화제 10 내지 30중량비로 혼합되어 동적 가교된 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체.

청구항 9

(a) 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 수지 및 상용화제를 혼합기에 투입하여 혼합하는 단계; 및

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

[구조식 1]



구조식 1에서,

R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

p, q 및 r은 반복단위수이다.

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 가교물 복합체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

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

청구항 13

제9항에 있어서,

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

청구항 14

제9항에 있어서,

단계 (b) 이후,

(c) 제조된 열가소성 가교물 복합체를 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형하는 단계;를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 열가소성 가교물 복합체의 제조방법.

청구항 15

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

청구항 16

제15항의 고무 조성물을 포함하는 산업 부품.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 산업 부품은 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 불소실리콘 고무 열가소성 가교물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 상용화제를 포함하는 불소실리콘 고무 열가소성 가교물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현대 산업에서 기능성 재료 개발 요구가 증대됨에 따라서 새로운 특성을 가진 유기 고분자의 필요성이 증대되고 있다. 특히 최신 전기 전자 및 반도체 산업에서 내마모성, 내약품성이 강화되는 추세이며 자동차 내장재 용도에서 AF(Anti-Finger) 기능과 HC(Hard Coating)기능이 요구되고 있다. 이러한 최신 전자 및 자동차 산업에서는 공정상의 내화학성, 내유성, 극저온 안정성, 내오염성 등을 만족시키는 고기능성 고분자가 필요하고 이를 만족시키는 물질 중 하나가 종류가 불소실리콘이다. 불소 고분자는 불소와 탄소 간의 강한 공유결합의 안정성과 독특한 분자내 및 분자간(intramolecular & intermolecular) 상호작용 때문에 내화학성, 낮은 표면에너지, 낮은 마찰계수, 낮은 유전상수를 가지고 있는 고분자이다. 그러나 기 존의 탄소-탄소 결합의 고분자는 결합의 경직성 때문에 열안정성이 낮고 내후성이 좋지 않으며 고분자 구조 및 활성에 의해 인체에 유해할 수도 있다. 또한 유리전이온도가 -15℃ 정도에서 상당히 높게 형성되어 있고 저온에서의 유연성이 매우 떨어지기 때문에 가공 용이성이 떨어지며 압축 몰딩이 제한적이다.

[0003] 이러한 단점을 극복하기 위해 무기 주쇄와 유기 측쇄의 결합이 동시에 존재하며 특성도 Si-O로부터 얻어지는 강하고 유연하며 유기물 특성을 동시 적용시킬 수 있는 실리콘 고분자에 불소 반응기를 접목시키려는 시도는 꾸준히 이어져 왔으며 그 결과 dimethyl silicone rubber(VMQ)에 용매 저항성을 높이기 위해 처음 개발하였으며 Si에 비닐기(vinyl)과 메틸기(methyl)을 트리플루오로프로필(trifluoropropyl)기로 치환한 것이 지금의 불소 실리콘의 시초가 되었다. 불소 실리콘은 기존의 불소 고분자의 성질인 내용매성, 내화학성, 내오일성, 내수성 등의 성질과 실리콘 자체 성질인 내열성, 내한성, 내후성이 결합되어 있는 거의 유일한 소재이다. 이러한 독특한 특성 덕분에 현재 자동차, 전자, 항공우주, 반도체 및 여러 고부가가치 산업에서 각광받는 소재이다.

[0004] 일반적인 실리콘 고분자의 구조는 Si:O로 이루어진 실록산 결합(-Si-O-Si)이 주 골격이며 규소의 남는 2개의 반응점에 유기 반응기로 구성되어 있다. 이 유기반응기에 불소가 결합되거나 불소가 함유된 작용기가 결합되었을 때의 실리콘 고분자를 불소 실리콘이라고 정의할 수 있다. 일반적으로 불소 실리콘은 Si-F처럼 Si와 불소가 직접적으로 결합되지 않고, 트리플루오로프로필 등의 작용기가 백본에 결합되어 있는 형태이다. 불소 실리콘에서의 불소기는 실리콘 고분자에서 표면 쪽으로 배향하여 자가 조립된다. 이러한 독특한 불소기의 배향 덕분에 불소 실리콘의 표면은 매우 낮은 에너지를 유지하는 것이 가능하다. 불소 실리콘은 주사슬의 Si-O 결합과 측면의 불소 작용기 덕분에 불소 고분자와 실리콘의 특성을 동시에 가지고 있으며. 실리콘 고분자의 특성인 가공 용이성, 내후성, 내열성이 탄소 기반의 고분자에 비해 우수하고 불소 반응기의 특징인 내산성, 내유성, 내한성은 기존의 실리콘에 비해 매우 우수하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1732723호

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2015-0016267호

발명의 내용

해결하려는 과제

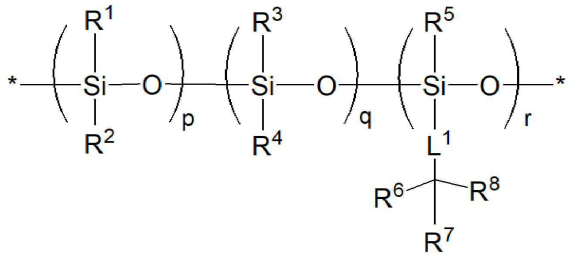
[0006] 본 발명은 불소실리콘만으로 사용되던 부분을 일부 열가소성 고분자로 대체하고 상용화제를 도입함으로써 불소실리콘 사용량을 줄일 수 있고, 사용화제와 함께 열가소성 고분자와의 동적 가교에 의한 열가소성 가교물 복합체를 제조함으로써 종래 동적 가교물에 비하여 내한성, 내유성, 압축영구줄음율 등의 기계적 물성을 향상시켜 자동차, 항공우주 분야의 산업 부품으로 활용성을 높일 수 있는 불소실리콘을 포함하는 열가소성 가교물 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0008] 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 고분자 및 상용화제가 혼합되어 동적 가교된 열가소성 가교물 복합체가 제공된다.

[0009] [구조식 1]

[0010] 

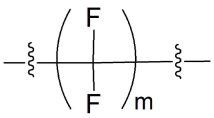
[0011] 구조식 1에서,

[0012] R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0013] R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

[0014] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0015] R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0016] L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기, 또는  이고,

[0017] m은 1 내지 10의 정수인 반복단위수이고,

[0018] R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

[0019] p, q 및 r은 반복단위수이다.

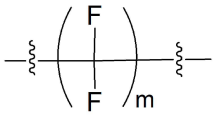
[0020] 바람직하게는 상기 구조식 1에서,

[0021] R^1은 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0022] R^2는 C2 내지 C7 알케닐기이고,

[0023] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0024] R^5는 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0025] L^1은 C1 내지 C7 알킬렌기, 또는  이고,

[0026] m은 1 내지 4의 정수인 반복단위수이고,

[0027] R^6 내지 R^8은 플루오로기이고,

[0028] p, q 및 r은 반복단위수일 수 있다.

[0029] 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무는 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber) 일 수 있다.

[0030] 상기 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)는 중량평균분자량(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol 일 수 있다.

[0031] 상기 열가소성 고분자는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리아마이드(polyamide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아크릴산(polyphosphoric acid), 폴리프탈아마이드(polyphthal amide), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide). 및 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0032] 상기 상용화제는 변성 폴리프로필렌(maleic anhydride grafted polypropylene), 변성 SEBS(maleic anhydride grafted styrene-(ethylene-co-butene)-styrene copolymer), 충전재와 폴리프로필렌의 복합체, 및 충전재와 SEBS 복합체 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0033] 상기 충전재는 실리카, 카본블랙, 탄산칼슘, 황산바륨, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트, 하이드로탈사이트 탈크 및 유리섬유 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

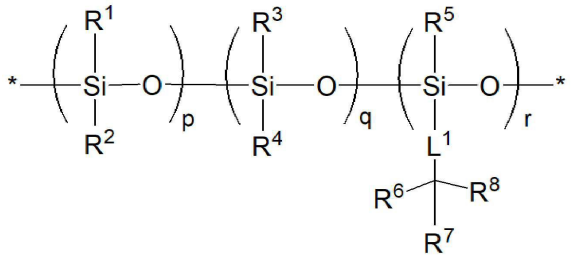
[0034] 상기 열가소성 가교물 복합체는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 50 내지 80중량부, 및 상용화제 10 내지 30중량비로 혼합되어 동적 가교된 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0036] (a) 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 수지 및 상용화제를 혼합기에 투입하여 혼합하는 단계; 및

[0037] (b) 상기 혼합기에 가황촉진조제, 가황촉진제 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도하는 단계;를 포함하는 열가소성 가교물 복합체의 제조방법이 제공된다.

[0038] [구조식 1]

[0039] 

[0040] 구조식 1에서,

[0041] R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0042] R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

[0043] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0044] R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0045] L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

[0046] R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

[0047] p, q 및 r은 반복단위수이다.

[0048] 상기 혼합기는 150 내지 200℃의 온도 조건을 유지할 수 있다.

[0049] 상기 가황촉진조제는 산화아연(ZnO) 및 스테아린산(stearic acid) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0050] 상기 가황촉진제는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 및 티오우레아계, 구아니딘계 가황촉진제 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0051] 단계 (b)에서 혼합기에 산화방지제를 추가로 넣을 수 있다.

[0052] 단계 (b) 이후,

[0053] (c) 제조된 열가소성 가교물 복합체를 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형하는 단계;를 추가로 수행할 수 있다.

[0054] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0055] 상기 열가소성 가교물 복합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.

[0056] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0057] 상기 고무 조성물을 포함하는 산업 부품이 제공된다.

[0058] 상기 산업 부품은 자동차용 부품, 우주/항공용 부품 및 전자부품 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0059] 본 발명의 열가소성 가교물 복합체는 불소실리콘만으로 사용되던 부분을 일부 열가소성 고분자로 대체하고 상용화제를 도입함으로써 불소실리콘 사용량을 줄일 수 있고, 사용화제와 함께 열가소성 고분자와의 동적 가교에 의한 열가소성 가교물 복합체를 제조함으로써 종래 동적 가교물에 비하여 내한성, 내유성, 압축영구줄음율 등의 기계적 물성을 향상시켜 자동차, 항공우주 분야의 산업 부품으로 활용성을 높일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

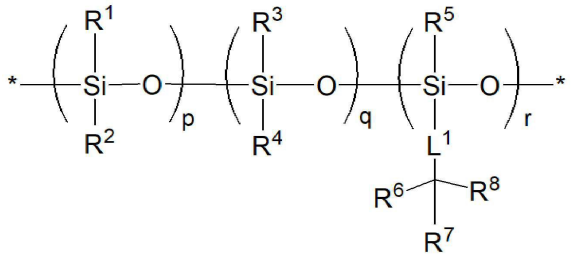
[0060] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0061] 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.

[0063] 이하 본 발명의 열가소성 가교물(thermoplastic vulcanizate) 복합체에 대해 설명하도록 한다.

[0064] 본 발명의 열가소성 가교물은 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 및 열가소성 고분자가 동적 가교된 것이다.

[0065] [구조식 1]



[0066]

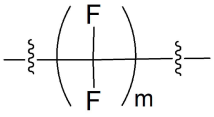
[0067] 구조식 1에서,

[0068] R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0069] R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

[0070] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0071] R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0072] L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기, 또는  이고,

[0073] m은 1 내지 10의 정수인 반복단위수이고,

[0074] R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

[0075] p, q 및 r은 반복단위수 일 수 있다.

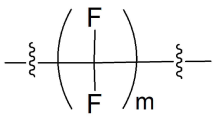
[0076] 바람직하게는, 상기 구조식 1에서,

[0077] R^1은 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0078] R^2는 C2 내지 C7 알케닐기이고,

[0079] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0080] R^5는 C1 내지 C7 알킬기이고,

[0081] L^1은 C1 내지 C7 알킬렌기, 또는  이고,

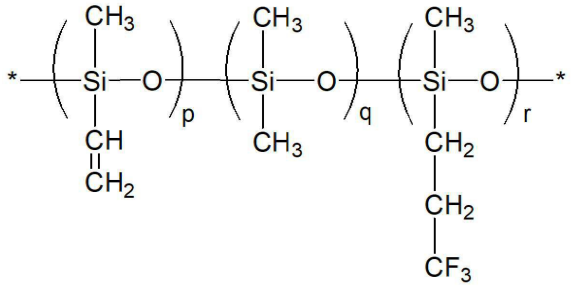
[0082] m은 1 내지 4의 정수인 반복단위수이고,

[0083] R^6 내지 R^8은 플루오로기이고,

[0084] p, q 및 r은 반복단위수 일 수 있다.

[0085] 더욱 바람직하게는, 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무는 하기 화학식 1로 표시되는 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)일 수 있다.

[0086] [화학식 1]



[0087]

[0088] 상기 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)는 중량평균분자량(Mw)은 5,000 내지 250,000 g/mol 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 80,000 g/mol 일 수 있다.

[0089] 상기 열가소성 고분자는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리아마이드(polyamide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아크릴산(polyphosphoric acid), 폴리프탈아마이드(polyphthal amide), 폴리에스터(polyester), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide). 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 등일 수 있고, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리프탈아마이드, 폴리에스터 등일 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 폴리프로필렌일 수 있다.

[0090] 상기 상용화제는 변성 폴리프로필렌(maleic anhydride grafted polypropylene), 변성 SEBS(maleic anhydride grafted styrene-(ethylene-co-butene)-styrene copolymer), 충전재와 폴리프로필렌의 복합체, 충전재와 SEBS 복합체 등을 적용할 수 있다.

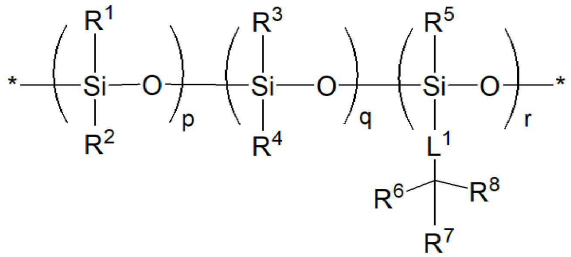
[0091] 상기 충전재는 실리카, 카본블랙, 탄산칼슘, 황산바륨, 점토, 수산화알루미늄, 리그닌, 규산염, 활석, 신디오탁틱-1,2-폴리부타디엔, 산화티탄, 클레이, 층상실리케이트, 중석, 탈크, 운모, 버미큘라이트, 하이드로탈사이트 탈크 및 유리섬유 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0092] 상기 열가소성 가교물 복합체는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 50 내지 80중량부, 및 상용화제 10 내지 30중량비로 혼합되어 동적 가교된 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 60 내지 70중량부, 및 상용화제 10 내지 20중량비로 혼합되어 동적 가교된 것일 수 있다. 상기 범위의 함량으로 혼합되어 동적 가교될 때 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0094] 이하, 본 발명의 열가소성 가교물 복합체의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0095] 먼저, 하기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무, 열가소성 수지 및 상용화제를 혼합기에 투입하여 혼합한다.

[0096] [구조식 1]



[0097]

[0098] 구조식 1에서,

[0099] R^1은 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0100] R^2는 C2 내지 C10 알케닐기이고,

[0101] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0102] R^5는 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0103] L^1은 C1 내지 C10 알킬렌기이고,

[0104] R^6 내지 R^8은 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기, 또는 플루오로기이고, R^6 내지 R^8 중 적어도 하나 이상은 플루오로기이고,

[0105] p, q 및 r은 반복단위수이다.

[0107] 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무는 상술한 바와 같으므로 구체적인 내용은 상술한 내용을 참조하기로 한다. 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무는 상기 화학식 1로 표시되는 FVMQ(fluorovinylmethylsiloxane rubber)인 것이 가장 바람직하다.

[0108] 상기 열가소성 가교물 복합체는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 50 내지 80중량부, 및 상용화제 10 내지 30중량비로 투입하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 구조식 1로 표시되는 불소실리콘 고무 100중량부를 기준으로, 열가소성 고분자 60 내지 70중량부, 및 상용화제 10 내지 20중량비로 투입할 수 있다. 상기 범위 내에서 블렌딩되어 동적 가교된 열가소성 가교물 복합체를 제조함으로써 내한성, 내유성, 압축열구줄음율을 향상시킬 수 있다.

[0109] 다음으로, 상기 혼합기에 가황촉진조제, 가황촉진제 및 황을 첨가하여 동적가교반응을 유도한다(단계 b).

[0110] 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.

[0111] 상기 열가소성 고분자는 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리아마이드(polyamide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리아크릴산(polyphosphoric acid), 폴리프탈아마이드(polyphthal amide), 폴리에스터(polyester), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide). 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone) 등일 수 있고, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리프탈아마이드, 폴리에스터 등일 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 폴리프로필렌일 수 있다.

[0112] 상기 가황촉진조제는 산화아연(ZnO) 및 스테아린산(stearic acid) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0113] 상기 가황촉진제는 술펜아미드계, 티아졸계, 티우람계, 티오우레아계, 구아니딘계 가황촉진제 등일 수 있다.

[0114] 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.

[0115] 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.

[0116] 상기 티우람계 가황촉진제는 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드, 테트라메틸티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람디설파이드, 디펜타메틸렌티우람모노설파이드, 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드, 디펜타메틸렌티우람헥사설파이드, 테트라부틸티우람디설파이드, 펜타메틸렌티우람테트라설파이드 등일 수 있다.

[0117] 상기 티오우레아계 가황촉진제는 티아카르바미드, 디에틸티오요소, 디부틸티오요소, 트리메틸티오요소, 디오르토톨릴티오요소 등일 수 있다.

[0118] 상기 구아니딘계 가황촉진제는 디페닐구아니딘, 디오르토톨릴구아니딘, 트리페닐구아니딘, 오르토톨릴비구아니드, 디페닐구아니딘프탈레이트 일 수 있다.

[0119] 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.

[0120] 상기 하이드로퀴논계 화합물은 t-부틸 하이드로퀴논, 디-t-부틸하이드로퀴논, t-부틸하이드로아니솔 등일 수 있

다.

[0121] 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.

[0122] 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.

[0123] 다음으로, 제조된 열가소성 가교물 복합체를 펠렛화하고 소정의 형상으로 성형한다(단계 c).

[0125] 본 발명은 상기 열가소성 가교물 복합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[0127] 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 산업 부품을 제공한다.

[0128] 상기 산업 부품은 자동차용 부품, 우주/항공용 부품 및 전자부품 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0129] 상기 산업부품은 방진 고무, 호스, 씰 부품 등일 수 있다.

[0130] 상기 방진 고무는 엔진마운트, 샤시의 범퍼스토퍼, 댐퍼류, 서스펜션 서포트 등을 포함한다.

[0131] 상기 호스는 엔진의 연료호스, 에어호스, 냉각계호스, 샤시의 연료호스, 브레이크호스, 오일쿨러호스 등을 포함한다.

[0132] 상기 씰 부품은 오일씰류, 오링류, 가스케트류 등을 포함한다.

[0134] 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.

[0136] **[실시예]**

[0137] **실시예 1: FVMQ/PP/변성 PP의 열가소성 가교물 복합체 제조**

[0138] 불소실리콘 고무(FVMQ, fluorovinylmethylsiloxane rubber)(Mw= 10,000 내지 80,000 g/mol), 폴리프로필렌(PP) 및 변성 폴리프로필렌(무수말레인산 그라프트율 1 중량%, Mw=100,000)을 60:40:10 중량비로 준비하고, 내부 혼합기(Internal Mixer)를 사용하여 동적가교반응을 유도하였다. 구체적으로, PP를 175℃, 60 rpm 조건의 내부혼합기에 먼저 넣어 4 분간 교반시킨 후, 이어서 불소실리콘 고무를 넣고 2 분간 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 열가소성 가교물 복합체를 제조하였다. 제조된 열가소성 복합체를 펠렛화하고 압축성형(compression molding)을 통해 샘플을 제조하였다.

[0139] 제조된 FVMQ/PP 열가소성 가교물은 필요한 실험에 따라 성형과정을 거쳐 샘플을 제조하였다.

[0141] **비교예 1: EPDM/PP의 열가소성 가교물**

[0142] 동적 가교에 따라 제조된 FVMQ/PP의 열가소성 가교물 상품인 EPDM+PP TPV Santoprene 101-64(Exxon Mobil사)를

준비하여 실시예 1과 물성을 비교하였다.

[0144] **비교예 2: FVMQ/PP 열가소성 가교물**

[0145] 변성 폴리프로필렌을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 FVMQ/PP 열가소성 가교물을 제조하였다.

[0147] **[실험예]**

[0148] **열가소성 가교물에 대한 물성 측정**

[0149] **(1) 경도**

[0150] ASTM D2240에 의해 규정된 Durometer를 사용하여 열가소성 가교물(TPV) 샘플의 5 point의 경도(Shore D) 값을 측정하여 평균을 구하였다.

[0151] **(2) 인장강도(Tensile Strength) 및 파단신율(Elongation at break)**

[0152] 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.

[0153] **(3) 영구압축줄음율(Compression set)**

[0154] ISO 815 규정에 따라 규격에 맞는 두께 약 12.5 mm인 샘플을 준비하고, 25 % 압축한 상태로 오븐에서 70℃의 조건으로 실험을 수행하였으며, 실험 전후의 샘플의 샘플 두께를 측정하여 아래의 식 1로 영구압축줄음율(compression set)을 계산하였다. 하기 식 1에서 H_0=압축 전 샘플 두께, H_1=압축 시 샘플 두께, H_2=압축 후 샘플 두께이다.

[0155] [식 1]

$$\text{Compression set} = \frac{H_0 - H_2}{H_0 - H_1} \times 100\,\%$$

[0156]

[0157] **(4) 내유성(Oil resistance)**

[0158] 인장강도 측정시 사용하는 것과 동일한 dog-bone 샘플을 사용하여 ASTM # 3 oil에 침지시켜 150℃에서 72시간 동안 유지한 후 꺼내어 침지 전후의 부피 변화를 측정하여 내유성을 측정하였다.

[0159] **(5) 고온특성**

[0160] 150℃의 조건에서 인장강도 값의 변화를 관찰하였다.

[0162] 상기 방법에 따라 측정된 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 열가소성 가교물에 대한 물성에 대한 측정 결과를 아래의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0163]

실시 예 (경도 40 D)	인장강도 (ISO 37)	파단신율 (ISO 37)	영구압축줄음율 (ISO 815, @ 70 ℃)	내유성 (부피 변화, ASTM #3 oil)	고온 특성 (인장강도 변화, @ 150 ℃)
비교예 1	20.7 MPa	610 %	32 %	52 %	- 11 %
비교예 2	20.1 MPa	620 %	14 %	30 %	- 9 %
실시예 1	20.5 MPa	660 %	11 %	28 %	-8 %

[0164] 이에 따르면, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 FVMQ/PP/변성 PP의 열가소성 가교물 복합체는 비교예 1의 EPDM+PP 열가소성 가교물인 Santoprene, 비교예 2의 변성 PP를 사용하지 않은 열가소성 가교물에 비하여 파단신율, 영구압축줄음율, 내유성, 고온특성이 우수한 것으로 나타났으며, 특히 내유성, 영구압축줄음율이 현저히 우수한 것으로 나타났다.한편, 듀폰사의 열가소성 매트릭스에 가황 실리콘 모듈이 통합된 열가소성 가교물 제품인 TPSiV® 4200-70A, 및 TPSiV® 4200-75A SR 의 제조사 제공 데이터에서 내유성을 살펴보면, ISO 815에 따른 70℃, 24시간의 조건으로 수행된 내유성 실험에서 TPSiV® 4200-70A는 75%의 부피 변화, TPSiV® 4200-75A SR은 70%의 부피 변화가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본원발명의 열가소성 가교물 복합체는 종래 열가소성 가교물에 비하여 내유성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0166] 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.