

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
 C08L 101/00

(11) 공개번호 특2000-0035749
 (43) 공개일자 2000년06월26일

(21) 출원번호	10-1999-0053375
(22) 출원일자	1999년 11월 29일
(30) 우선권주장	9/201,263 1998년 11월 30일 미국(US)
(71) 출원인	어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엘.피. 칼루자 마이클 이. 미국, 오하이오 44311-1059, 아크론, 388 사우스 메인 스트리트 메드스커로버트이.
(72) 발명자	미국, 오하이오 44632, 하트빌, 13145 카우프만 애버뉴 왕도날드 에스. 티. 미국, 오하이오 44321, 아크론, 402 미스티레이 자오지엔춘 미국, 오하이오 45249, 신시네티, 11217 애크리우드 드라이브 길버트슨게리 떠블유. 미국, 오하이오 44281, 워즈워드, 580 올프애버뉴 센쿠오-세인 미국, 오하이오 44333, 아크론, 644 올렌텐지서클 목영동, 목선영
(74) 대리인	

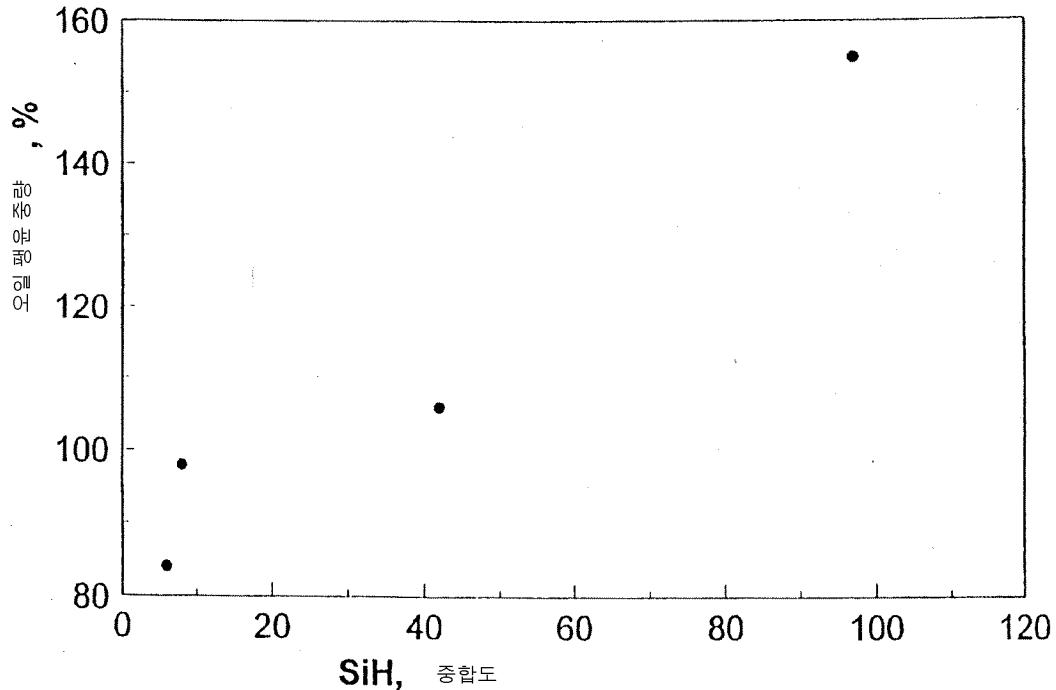
심사청구 : 없음

**(54) 실리콘 하이드라이드를 가하는 방법 및 열가소성 가황물용실리콘 하이드라이드에 대한 바람직한
 종합도**

요약

본 발명은 저종합도의 하이드로실일화 가교결합제 및/또는 오일내 희석시킨 하이드로실일화 가교결합제를 사용하는 하이드로실일화 가교결합에 의한 열가소성 탄성종합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도



색인어

하이드로실일화 가교결합에 의한 열가소성 탄성중합체의 제조 방법

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 TPV의 오일 팽윤치 대 실리콘 하이드라이드의 종합도를 플롯한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1995년 12월 1일자 출원된 미국 특허 출원 제08/566,380호의 계속출원인 1996년 11월 1일자 출원된 미국 특허 출원 제08/749,756호(지금은 미국 특허 제5,672,660호임)의 계속출원이다. 상기 두 문헌은 모두 본원에 참고문헌으로 포함되어 있다.

본 발명은 조성물의 탄성중합체 성분을 하이드로실일화 가교결합시켜 제조하는 열가소성 탄성중합체 조성물에 관한다. 열가소성 탄성중합체는 일반적으로 종래의 열가소성 물질과 동일한 방식으로 가공 및 재가공 가능하나 사용 온도의 가황처리된 고무와 유사한 특성 및 관능을 가지는 중합체 또는 중합체 배합물을 정의된다. 고도로 가황처리된 고무질 중합체가 열가소성 매트릭스내에 균일하게 분산되어 있는 고성능 열가소성 탄성중합체는 일반적으로 열가소성 가황물로서 공지되어 있다.

열가소성 및 탄성중합체 특성을 모두 가지는 중합체 배합물은 일반적으로 열가소성 수지의 연속상내에 탄성중합체 성분을 별개의 특정 상으로서 군집하고 균일하게 분산시키는 방식으로 열가소성 수지를 탄성중합체 조성물과 조합하여 얻는다. 가황처리시킨 고무 성분에 대한 초기 연구는 배합물을 계획적으로 혼합 및 전단시키면서 가황처리할 수 있는 탄성중합체를 용융된 수지성 열가소성 중합체내에 분산시키는 동적 가황처리 기법 및 정적 가황처리를 기술하고 있는 미국 특허 제3,037,954호에서 찾아볼 수 있다. 이렇게 하여 얻어지는 조성물은 경화되지 않은 열가소성 중합체 매트릭스내 경화된 탄성중합체의 마이크로-젤 분산물이다.

미국 특허 제Re.32,028호는 올레핀 열가소성 수지 및 올레핀 공중합체를 포함하는 중합체 배합물을 기술하고 있는데 부분적인 경화 상태까지 고무를 동적으로 가황처리한다. 얻어지는 조성물은 재가공 가능하다. 미국 특허 제4,130,534호 및 제4,130,535호는 각각 부틸 고무 및 폴리올레핀 수지 및 올레핀 고무 및 폴리올레핀 수지를 포함하는 열가소성 가황물에 대하여 더 기술하고 있다. 조성물은 동적 가황처리에 의하여 제조되고 고무 성분은 종래의 용매에 본질적으로 불용성인 정도로 경화된다. 가교결합 또는 경화의 범위, 고무의 가황처리제는 초기 문헌에 기술되어 있으며 퍼옥사이드, 황, 페놀 수지, 방사선등이

포함된다.

미국 특허 제4,803,244호는 일반적으로 하이드로실일화에 의하여 열가소성 탄성중합체의 고무 성분을 가교결합시키기 위한 제제로서 촉매와 함께 다관능 오르가노실리콘 혼합물을 사용하는 것에 대하여 논하고 있다. 하이드로실일화는 종종 전이금속 촉매로 다중결합에 실리콘 하이드라이드를 부가하는 것을 포함한다. 이 특허는 폴리프로필렌으로 배합물내 EPDM 고무를 로듐 촉매하에 하이드로실일화시켜 34%(가소성 상에 대하여 정정한 후) 이하의 젤 함량을 가지는 열가소성 탄성중합체를 얻는 것에 대하여 기술하고 있다. 이러한 가황처리도는 고농도의 촉매를 사용할 때만 얻어졌다.

열가소성 탄성중합체 조성을내 고무의 좀 더 개질된 하이드로실일화 가교결합은 유럽 특허 출원 제0776,937-A2호 및 제651,009호에 기술되어 있다. 열가소성 수지에 대한 친화성을 가지는 성분 및 고무에 대하여 친화성을 가지는 성분을 동일한 분자내에 함유하는 상용화제를 조성을내에 포함되어 있고 응집을 방지하기 위하여 고무 및 수지 사이의 접착성이 개선된다고 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 중합도가 낮은(즉 30 이하) 하이드로실일화 가교결합제를 사용하거나 하이드로실일화 가교결합제를 열가소성 가황물(TPV) 또는 이의 조합물에 가하기 전에 오일내에서 희석시켜 TPV내 고무의 하이드로실일화 가교결합을 개선시킬 수 있는 방법의 발명에 기초한다. 상기의 조합으로써 탄성중합체는 완전히 가황처리된 상태로 빠르게 가교결합시키면서 경화를 위하여 예상밖으로 낮은 농도의 하이드로실일화 가교결합제 및 촉매의 농도를 요하게 된다. 본 발명은 우수한 기계적 특성을 가지는 조성을 얻기 위하여 상용화제를 필요로 하지 않는다.

본 발명의 또 다른 구체예에서는, 열가소성 탄성중합체내 잔존 실리콘 하이드라이드 관능과 반응하는 첨가제를 본 공정에 포함시킨다. 이로써 장기간 열 노화 특성이 더욱 개선된 조성을 얻어진다.

개선된 방법으로 제조된 조성을 특히 성형 또는 압출이 포함되고 열가소성 및 탄성중합체 특성을 조합시키는 것이 이로울 경우 여러가지 용도의 열경화성 고무 화합물에 대한 대체물로 유용하다. 일반적인 용도는 자동차 언더후드 부품, 공업용 및 건축 자재, 기계적 고무 제품, 호스, 튜브 및 개스킷과 같은 부품, 전기 용품 및 가정용품과 같은 성형제품을 포함한다.

발명의 구성 및 작용

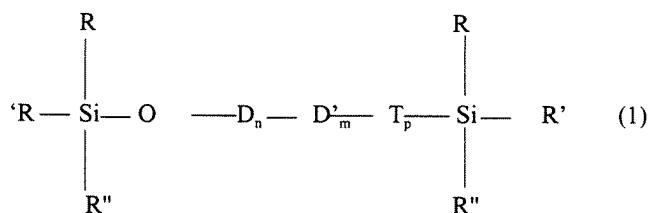
열가소성 탄성중합체 조성을은 일반적으로 열가소성 수지 및 고무를 배합한 다음 열가소성 성분을 용융시키고 배합물이 균질해질 때까지 용융물을 혼합하여 제조할 수 있을 것이다. 열가소성 매트릭스내 가황고무 조성을을 의도할 경우, 가교결합제(경화제 또는 가황처리제라고도 함)를 배합물에 가하여 혼합시 가교결합을 일으킨다. 이 후자의 방법은 동적 가황처리법으로 기술된다.

올레핀 블록 공중합체, 폴리스티렌, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리페닐렌 옥사이드 및 에틸렌 프로필렌 공중합체(EP) 열가소성 수지 뿐만 아니라 폴리프로필렌, HDPE, LDPE, VLDPE, LLDPE, 환식 올레핀 단독중합체 또는 공중합체와 탄성중합체로서 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPM), 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR), 여러가지 이소부틸렌 공중합체 및/또는 천연 고무(NR)를 포함하는 광범위한 열가소성 수지 및 고무 및/또는 이들의 혼합물을 열가소성 탄성중합체의 제조에 사용하여 왔다. 탄성중합체 성분을 가교결합시킬 경우 황, 페옥사이드, 페놀 및 이온성 화합물과 같은 제제를 종종 사용한다.

하이드로실일화제

또한 가교결합 방법으로서 하이드로실일화가 기술되어 왔다. 이 방법에서는 열가소성 수지 및 하이드로실일화 촉매 존재하에 둘 이상의 SiH 그룹을 분자내에 포함하는 실리콘 하이드라이드를 열가소성 탄성중합체의 불포화된(즉 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는) 고무 성분의 탄소-탄소 다중결합과 반응시킨다. 본 발명 방법에 유용한 실리콘 하이드라이드 화합물에는 메틸하이드로젠 폴리실록산, 메틸하이드로젠 디메틸-실록산 공중합체, 알킬 메틸 폴리실록산, 비스(디메티실일)알칸 및 비스(디메티실일)벤젠이 포함된다.

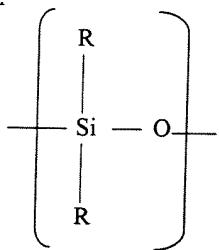
바람직한 실리콘 하이드라이드 화합물은 하기 구조식으로 기술할 수 있을 것이다:



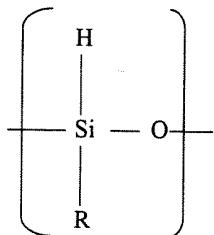
[식중 각 R은 독립적으로 C₁₋₂₀을 포함하는 알킬, C₄₋₁₂를 포함하는 싸이클로알킬 및 아릴로 이루어지는 그룹에서 선택됨.]

구조식(1)에서 각 R은 독립적으로 C₁₋₆을 포함하는 알킬로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것이 바람직하다. R은 메틸인 것이 훨씬 더 바람직하다. R'은 수소 원자, 1 내지 약 24개의 탄소 원자를 가지는 알킬 또는 알콕시 그룹을 나타낸다. R'은 R 또는 수소 원자를 나타낸다.

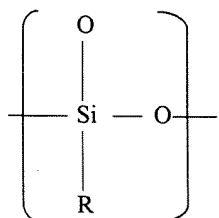
D는 다음 그룹을 나타내고



D'는 다음 그룹을 나타내며



T는 다음 그룹을 나타낸다:



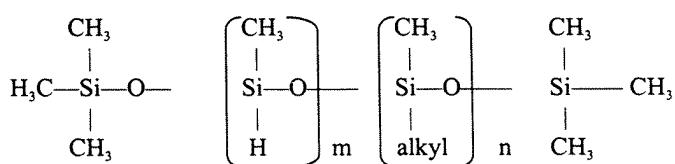
[식중, m은 1~50의 정수이고 n은 1~50의 정수이며 p는 0~6의 정수임.]

본 출원의 목적을 위하여 m, n 및 p의 합은 중합도로서 정의될 것이다. 바람직한 중합도는 30이하, 더 바람직하게는 약 2~20 또는 30, 가장 바람직하게는 약 2 또는 3 내지 약 10 또는 15이며 여기서 각 평균 분자는 2 이상의 Si-H 결합을 함유한다.

특히 바람직한 폴리오르가노실록산은 비결합 전자쌍을 가지는 실리콘 하이드라이드 관능의 실리콘 원자가 결합되어 있는 것들이다. 바람직한 폴리오르가노실록산은 또한 반응 매질내에 용해될 수 있게 하는 적절한 관능으로 치환될 수 있을 것이다. 이러한 관능의 형태에 대하여는 폴리오르가노실록산의 알킬화를 기술하고 있는 미국 특허 제4,046,930호에 기술되어 있다. 알킬화의 중량%는 입체적 구속으로 인하여 가교결합 반응 속도를 지연시키거나 방해하는 정도를 넘지 않아야 한다.

열가소성 가황을 성분에 가하기 전에 하이드로실일화 가교결합제를 오일과 같은 비활성 유동 성분내에서 희석시킴으로써 고무 상내 젤 함량이 높아지고 더 양호한 물리적 특성이 얻어짐을 발견하였다. 오일은 열가소성 가황들의 고무 부분에서 가교결합제의 유동성 및 확산 속도를 증가시키는 것으로 사료되어진다. 바람직하게는 하이드로실일화 가교결합제를 미리 희석시켜 약 20~80 중량%, 더 바람직하게는 약 25~75 중량%, 바람직하게는 약 40~60, 더 바람직하게는 약 45~55 중량%가 활성 가교결합제이고 나머지는 실질적으로 오일이 되게한다. 전술한 바와 같이 오일은 고무(들)내에서 하이드로실일화 가교결합제(실리콘 하이드라이드)의 유동성을 증가시켜 더 양호하게 분산되게 하므로 더 효율적으로 가교결합을 형성하게 된다.

저분자량 하이드로실일화 가교결합제는 더 효율적으로 TPV의 성분내에 분산되어 결과적으로 고무 성분이 더 효율적으로 가교결합되고 및/또는 젤 함량이 높아짐을 발견하였다. 인기있는 하이드로실일화 가교결합제는 다음 구조를 가지는 Dow Corning사의 DC 2-2822였다.



[식중, m+n은 중합도로 정의되며 평균 약 42이고 m+n 단위의 약 30몰%는 n단위임.]

n반복단위는 m반복단위를 알킬화하여 얻을 수 있다. n반복단위는 가교결합제를 탄화수소 고무에 더 가용성이 되게 한다. DP 6 또는 8을 가지는 실리콘 하이드라이드 가교결합제가 동일한 Si-H 농도에서 DP가 더 높은 실리콘 하이드라이드 가교결합제보다 더 효과적인 것으로 발견되었다. 바람직하게는 가교결합제의 중합도는 30이하, 더 바람직하게는 약 2~20 또는 30, 바람직하게는 약 2 또는 3 내지 약 10 또는

150이다.

본 발명 방법에 유용한 실리콘 하이드라이드 화합물의 양은 일반적으로 고무내 탄소-탄소 이중결합당 약 0.1-10.0 몰당량의 SiH, 더 바람직하게는 열가소성 탄성중합체의 고무 성분내 탄소-탄소 이중결합당 약 0.5-5.0 몰당량의 SiH일 수 있다.

열가소성 수지

본 발명으로 제조되는 조성물에 유용한 열가소성 수지는 정질 폴리올레핀 단독중합체 및 공중합체를 포함한다. 이들은 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐등과 같이 C_{2-20} 을 가지는 모노올레핀 단량체 및 선형 및 환식 올레핀에서 유도된 공중합체로부터 제조되는데 프로필렌이 바람직하다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용될 때 폴리프로필렌은 프로필렌 단독중합체 및 공중합체 뿐만 아니라 약 1-20 중량%의 에틸렌 또는 C_{4-20} 의 올레핀 공단량체를 함유할 수 있는 폴리프로필렌의 리액터 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리프로필렌은 정질, 이소택틱 또는 신디오텍틱 폴리프로필렌일 수 있다. 시판되는 폴리올레핀을 본 발명의 실시에 사용할 수 있을 것이다. 고무, 실리콘 하이드라이드 및 하이드로실일화 촉매에 실질적으로 비활성인 기타의 열가소성 수지 또한 적당할 것이다. 열가소성 수지 배합물 또한 사용할 수 있을 것이다.

유용한 조성물을 제공하는 것으로 밝혀진 열가소성 수지의 양은 고무 및 수지(전체 중합체)의 중량을 기준으로 하여 일반적으로 약 5-90 중량%이다. 열가소성 수지 함량은 바람직하게는 총 중합체의 약 20-80 중량%가 될 것이다.

고무

본 발명 열가소성 탄성중합체를 제조하는데 유용한 불포화 고무에는 바람직하게는 하나 이상의 폴리엔, 통상적으로 디엔으로 공중합된(EPM 고무) 둘 이상의 모노올레핀의 비극성, 고무질 공중합체(EPR 고무)를 포함하는 모노올레핀 공중합체 고무가 포함된다. EPM은 에틸렌, 프로필렌 및 하나 이상의 컨주게이팅되지 않은 디엔(들)의 중합체이고 단량체는 특히 Ziegler-Natta 또는 메탈로센 촉매된 반응을 이용하여 중합시킬 수 있을 것이다. 일반적으로 EPM 고무는 (중합체의 중량을 기준으로 하여) 약 0.5-6 또는 10 중량%의 디엔을 가지며 에틸렌과 프로필렌에서 얻은 반복단위의 몰비는 25:75-75:25이다. 만족할 만한 컨주게이팅되지 않은 디엔에는 5-에틸리덴-2-노보넨(ENB); 1,4-헥사디엔(HD); 5-메틸-2-노보넨(MNB); 1,6-옥타디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 1,3-싸이클로펜타디엔; 1,4-싸이클로헥사디엔; 디싸이클로펜타디엔(DCPD); 5-비닐-2-노보넨(VNB) 등 또는 이들의 조합물이 포함된다.

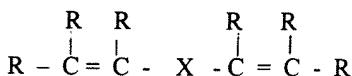
본 발명의 한 구체예에서, 디엔 단량체가 탄소-탄소 다중 결합 즉 말단 또는 펜던트 이중 결합과 같은 입체적으로 방해되지 않는 결합을 가지는 구조를 갖는 고무가 본 발명 하이드로실일화 경화 방법에서 경화 속도를 크게 개선시키는 것으로 나타났다. 예를 들어 1,4-헥사디엔 또는 ENB로부터의 구조와 같이 결합이 통상적으로 입체장애되지 않거나 용이하게 이성질화되어 입체적으로 장애되지 않는 이중 결합을 형성하고 차후 이것이 빠르게 하이드로실일화되는 구조가 이러한 구체예에 포함된다. 이러한 개선은 완전히 경화된 고무 성분이 바람직할 경우 특히 중요하다. 5-에틸리덴-2-노보넨, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,4-헥사디엔 및 5-비닐-2-노보넨으로 이루어지는 그룹에서 디엔 성분을 선택하는 고무를 사용하는 것이 바람직하다. 5-비닐-2-노보넨은 특히 이러한 고무의 디엔 성분으로서 특히 바람직하다.

부틸 고무 또한 본 발명 조성물에서 유용하다. 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용될 때 '부틸 고무'는 이소올레핀 및 컨주게이팅된 모노올레핀의 공중합체, 이소올레핀, 컨주게이팅된 모노올레핀 및 디비닐 방향족 단량체의 삼중합체 및 이러한 공중합체 및 삼중합체의 할로겐화된 유도체를 포함한다. 유용한 부틸 고무 공중합체는 주요량의 이소올레핀 및 소량의, 통상적으로 30% 미만의 컨주게이팅된 멀티올레핀을 포함한다. 바람직한 공중합체는 이소부틸렌과 같은 약 85-99.5 중량%의 C_{4-7} -이소올레핀 및 이소프렌, 부타디엔, 디메틸 부타디엔, 4-메틸-1,4-펜타디엔 및 피페릴렌과 같은 약 15-0.5 중량%의 C_{4-14} -멀티올레핀을 포함한다. 본 발명에 유용한 시판 부틸 고무는 이소부틸렌 및 소량의 이소프렌의 공중합체이다. 기타의 부틸 공중합체 및 삼중합체 고무는 미국 특히 제4,916,180호에 예시되어 있다. 클로로부틸 및 브로모부틸과 같은 부틸 고무의 할로겐화된 유도체와 마찬가지로 이소부틸렌/디비닐벤젠은 하이드로실일화 가교결합에 적당한 탄성중합체로서 특히 바람직하다.

방향족 디비닐 단량체로부터의 탄소 이중결합에 잔류하는 탄소는 가교결합에 대한 반응성이 크므로 이소부틸렌(이소올레핀) 및 방향족 디비닐 단량체를 포함하는 공중합체 및 삼중합체는 하이드로실일화 가교결합에 바람직한 탄성중합체로서 특히 바람직하다.

일반적으로 얻어지는 컨주게이팅된 디엔에서 유도된 잔류 이중결합을 가지는 것보다는 가교결합에 대하여 큰 반응성을 가지는 탄소 이중 결합의 탄소를 가지는 것들이 매우 바람직한 부틸 고무에 속한다. 이러한 이중 결합의 예는 이소부틸렌과의 공중합후 디비닐벤젠 단량체와 같은 방향족 디비닐 화합물로부터의 잔존하는 이중 결합이다.

최소한 이소올레핀 및 방향족 디비닐 단량체의 공중합체는 약 80-99.8 중량%의 C_{4-7} 이소올레핀(예를 들어 이소모노올레핀)으로부터의 반복단위, 약 0-19.8 중량%의 C_{4-14} 지방족 폴리엔(예를 들어 디엔)으로부터의 반복단위 및 약 0.2-5 중량%의 상기 지방족 폴리엔을 제외한 하기 구조식의 방향족 디비닐 화합물로부터의 반복단위를 포함한다.

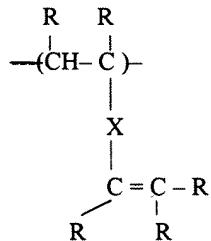


[식중, X는 방향족 핵체를 나타내고 동일하거나 상이할 수 있는 R은 수소원자 또는 C_{1-5} 의 알킬 그룹을 나타냄.

방향족 핵체인 X는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 피리딘 고리 및 모노 또는 폴리 알킬 치환된 형태로 나타내어지는 것들을 포함하는 흑증의 방향족 그룹일 수 있다. 바람직한 이소올레핀은 이소부틸렌이고 바람직한 폴리엔은 이소프렌이며 바람직한 방향족 디비닐 화합물은 디비닐벤젠이다. 미국 특허 제3,584,080호는 공중합체의 더 상세한 기술을 위하여 참고로 포함되어 있다. 바람직하게는 폴리엔으로부터의 반복단위는 공중합체의 약 0.1~5 중량%이다. 바람직하게는 방향족 디비닐 화합물로부터의 반복단위는 공중합체의 약 0.2~4 중량%(2000~40,000ppm), 더 바람직하게는 약 0.5~3 중량%(5000~30,000ppm)이다. 방향족 디비닐 화합물로부터의 불포화된 반복단위는 중합시 반응에서 대부분 소모되어 하이드로실일화 가교결합을 위한 불포화 단위로서 사용할 수 없음(예를 들어 이들은 포화된 단위로 전환됨)이 밝혀졌다.

따라서 바람직한 부틸 고무는 적어도 이소올레핀 및 방향족 디비닐 화합물의 공중합체를 포함한다. 잔여 불포화부분을 함유하는 방향족 디비닐 화합물로부터의 반복단위는 바람직하게는 약 50~5000ppm(부틸고무 총량을 기준으로 하여 0.005 내지 약 0.5 중량%임), 더 바람직하게는 약 200~2500ppm으로 존재한다. 이소올레핀으로부터의 반복단위는 바람직하게는 부틸 고무 공중합체내 반복단위 총량을 기준으로 하여 약 85~99.5 중량%이고 C₄₋₁₄의 멀티올레핀으로부터의 반복단위는 없거나 약 0.5~15 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 디비닐벤젠으로부터의 반복단위 퍼센트는 잔여 불포화부분이 없는 반복단위로 존재할 수 있을 것이다. 방향족 디비닐 화합물(예를 들어 디비닐벤젠)으로부터의 반복단위는 가교결합에 매우 민감하므로 때때로 이소부틸렌 및 방향족 디비닐 화합물의 공중합체를 전문단에서 기술한 종래의 부틸 고무로 회색시키는 것이 바람직하다. 이소부틸렌 및 디이소부틸렌의 공중합체의 시판에는 Bayer Corporation사의 Polysar Butyl XL 10000이다. 상기 Polysar Butyl XL 10000은 125°C에서 Mooney 정도 1+80 60~75이고 약 20~30 중량%의 중합체는 싸이클로헥산에 가용성이다. XL 10000은 약 2000ppm의 디비닐벤젠으로부터의 불포화 반복단위로 출발한다. 부틸 고무 또한 Bayer사 제품인 약 1500ppm의 디비닐벤젠으로부터의 불포화 반복단위를 가지고 Mooney 정도 59~75인 XL 68102 및 약 600ppm의 디비닐벤젠으로부터의 불포화 반복단위를 가지고 Mooney 정도 67~83인 XL 30102로서 시판된다. XL 68102 및 XL 30102로 표시되어지는 제품은 두 가지 상이한 부틸 고무의 배합물로 사료되어지며 하나는 디비닐벤젠으로부터의 반복단위를 가지며 하나는 이러한 반복단위가 없다(예를 들어 컨주게이팅된 디엔 및 이소부틸렌의 부틸 고무).

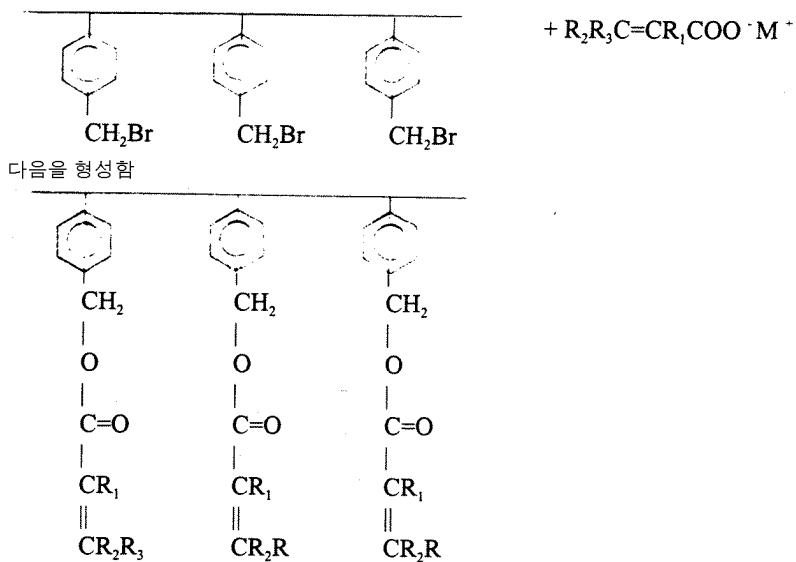
방향족 디비닐 화합물로부터의 불포화된 반복단위는 바람직하게는 다음 구조를 가질 것이다.



[식중, X 및 R은 앞서 정의한 바와 같음.]

이 반복단위를 자세히 조사한 결과 탄소 이중 결합의 탄소는 입체 장애가 거의 없고 중합체 주쇄에 대하여 유동성을 가지므로 하이드로실일화 가교결합제와의 반응을 용이하게 할 수 있을 것으로 밝혀졌다.

또 다른 바람직한 고무는 최소한 이소부틸렌 및 파라메틸스티렌의 아크릴 또는 알크아크릴 그룹 관능화된(관능 그룹을 가하여 개질시킨) 공중합체이다. 아크릴 또는 알크아크릴 그룹에 의하여 출원인은 아크릴 또는 알크아크릴 또는 이들의 조합물을 의미한다. 알크아크릴은 아크릴이 그 위에 C₁₋₅의 알킬 또는 알케닐 치환체, 바람직하게는 메틸 또는 에틸을 가질 수 있음을 표현하는 것으로 의도된다. 관능화 반응은 유럽 공개공보 제0 344 021호에 기술된 바와 같은 이소부틸렌 및 파라메틸 스티렌의 공중합체를 할로겐화(바람직하게는 브롬화)한 다음 브롬화된 중합체를 R₂R₃C=CR₁COO⁺M⁻과 반응시키는 것을 포함한다.



[식중, R_1 및 R_2 는 H 또는 C_{1-5} 의 알킬이고 R_3 는 H, C_{1-5} 의 알킬 또는 알케닐이며 M^- 는 H^+ , Na^+ , K^+ 등과 같은 카운터 이온임.]

중합체 사슬당 아크릴 또는 알크아크릴 그룹의 양은 의도하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 둘다 존재할 경우 아크릴 또는 알크아크릴 또는 이들의 조합물의 몰수는 반복 단위 총몰을 기준으로 하여 바람직하게는 약 0.1-5 몰%, 더 바람직하게는 약 0.3-1.5 몰%이다.

바람직하게는 이소부틸렌 및 파라메틸스티렌 공중합체는 최소한 이소부틸렌 및 파라메틸스티렌으로부터의 반복 단위를 포함한다. 기타 공중합가능한 단량체는 소량으로 존재할 수 있다. 이소부틸렌으로부터의 반복단위의 양은 바람직하게는 약 80-99 중량%, 더 바람직하게는 약 89-98 중량%이고 파라메틸스티렌으로부터의 반복단위의 양은 바람직하게는 약 1-20 중량%, 더 바람직하게는 약 1-10 중량%이다.

바람직한 구체예는 전체 고무 성분으로서 이소부틸렌 및 파라메틸스티렌의 관능화된 공중합체, 아크릴 또는 알크아크릴 그룹 또는 이들의 조합물을 사용하고 있으나 상기 공중합체와 아래 기술되는 고무의 배합물을 사용하는 것이 가능하다. 바람직하게는 공중합체와 기타 고무의 배합물에서 공중합체는 열가소성 가황물내 총 고무 중량의 대부분을 차지한다.

본 발명에 적당한 또 다른 고무는 천연고무이다. 천연고무의 주요 성분은 선형 중합체 시스-1,4-폴리이소프렌이다. 이것은 통상적으로 발연 시트 및 크레이프 형태로 시판된다. 합성 폴리이소프렌 또한 사용할 수 있는데 주요 중합체 사슬, 즉 1,2-사슬에 비닐 관능 펜던트를 가지는 합성 폴리이소프렌 탄성중합체가 특히 바람직하다.

폴리부타디엔 또한 하이드로실일화 경화에 적당한 탄성중합체이며 비닐 관능을 함유하는 폴리부타디엔이 가장 바람직하다.

단일한 올레핀 고무보다는 흑종의 상기 고무의 배합물 또한 사용할 수 있을 것이다.

본 발명 조성을 제조시, 고무의 양은 일반적으로 고무 및 열가소성 수지(전체 중합체)의 중량을 기준으로 하여 약 95-10 중량%이다. 고무 함량은 바람직하게는 총 중합체의 약 80-20 중량%가 될 것이다.

하이드로실일화 촉매

이전에는 고무의 탄소-탄소 결합으로 하이드로실일화 반응을 촉매할 흑종의 촉매 또는 제자리에서 촉매를 생성시킬 수 있는 촉매 전구체를 사용할 수 있는 것으로 이해하였다. 이러한 촉매는 팔라듐, 로듐, 플래티넘(이들 금속의 착물 포함)등과 같은 8족의 전이금속을 포함하였다. 미국 특히 제4,803,244호 및 유럽 출원 제651,009호에는 클로로플라틴산이 유용한 촉매로서 기술되어 있는데 상기 문헌들은 이 촉매를 고무의 중량을 기준으로 하여 각각 100만 중량부당 5-10,000 및 100-200,000부의 농도로 사용할 수 있을 것으로 기술하고 있다.

본 발명으로 반응 속도 및 가교결합 효율 둘다를 개선시키면서 현저히 낮은 농도의 플래티넘-함유 촉매를 사용할 수 있음이 발견되었다. 플래티넘 금속으로 표현되는 백만 중량부당 약 0.1-10, 20 또는 40부의 촉매 농도는 열가소성 수지 및 고무 배합물을 동적으로 가황처리시키는 방법에서 고무를 신속하고 완전하게 경화시키는데 효과적이다. 이를 저 촉매 농도는 주로 입체적으로 방해되지 않는 탄소-탄소 다중결합을 가지는 디엔-함유 고무와 조합할때 특히 효과적이다. 플래티넘 금속으로 표현되는 촉매 농도는 고무 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 4 또는 25 ppm이 특히 바람직하다.

본 발명 방법에 유용한 플래티넘-함유 촉매는 예를들어 미국 특히 제4,578,497호; 미국 특히 제3,220,972호 및 미국 특히 제2,823,218호(모두 본원에 참고문헌으로 포함되어 있음)에 기술되어 있다. 이들 촉매는 클로로플라틴산, 클로로플라틴산 헥사하이드레이트, 클로로플라틴산과 심디비닐테트라메틸디실록산의 착물, 디클로로-비스(트리페닐포스핀) 플래티넘(II), 시스-디클로로-비스(아세토니트릴) 플래티넘(II), 디카보닐디클로로플래티넘(II), 플래티넘 클로라이드 및 플래티넘 옥사이드를 포함한다. 미국 특히 제3,775,452호; 미국 특히 제3,814,730호; 및 미국 특히 제4,288,345호(모두 본원에 참고문헌으로 포함되어

있음)에 기술되어 있는 바와 같이 Karstedt's 촉매와 같은 0가 플래티넘 금속 착물이 특히 바람직하다.

촉매는 동적 가황처리 환경에서 가장 효과적으로 작동하도록 본래 열적으로 안정하거나 너무 빠른 반응 또는 촉매 분해를 막을 수 있도록 그 활성을 방해하는 것이 중요하다. 고온에서 플래티넘 촉매를 안정화시키기에 적당한 적절한 촉매 저해제는 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸싸이클로테트라실록산 및 비닐 환식 오량체와 같은 고급 유사체를 포함한다. 그러나, 165°C 이상의 온도에서 안정한 다른 올레핀 또한 유용하다. 여기에는 말레이이트, 푸마레이트 및 환식 오량체가 포함된다. 또한 반응 매질 내에 가용성인 상태로 있는 촉매를 사용하는 것이 본 발명에 특히 바람직하다.

첨가제

열가소성 탄성중합체는 하이드로실일화 경화시 또는 그 전후에 열가소성 수지, 고무 또는 그 배합물에 조성물내로 도입시킬 수 있는 종래의 첨가제를 함유할 수 있을 것이다. 이러한 첨가제의 예로는 산화방지제, 가공 보조제, 보강 및 비보강 총진재, 안료, 왁스, 고무 가공 오일, 증량제 오일, 블록킹방지제, 대전방지제, 자외선 안정화제, 가소제(에스테르 포함), 발포제, 난연제 및 고무 합성 업계에 공지된 기타 가공 조제가 있다. 이러한 첨가제는 최종 열가소성 탄성중합체 생성물내 고무 및 열가소성 수지의 중량을 기준으로 하여 약 0.1-300 중량%를 차지할 수 있을 것이다. 사용할 수 있는 총진재 및 증량제는 칼슘 카보네이트, 클레이, 실리카, 텔트, 티타늄 디옥사이드, 카본 블랙등과 같은 종래의 무기물을 포함한다. 하이드로실일화를 방해할 수 있는 첨가제, 총진재 또는 기타 화합물을 경화가 의도하는 수준에 이른 후 가하여야 한다.

증량제 오일

열가소성 탄성중합체에 사용되는 고무 가공 오일 또는 증량제 오일은 일반적으로 파라핀계, 나프텐계 또는 석유 분급물에서 유도된 방향족 오일이다. 그 형태는 조성물내 존재하는 특정 고무 또는 고무들과 함께 통상적으로 사용되는 것일 것이며 그 양은 고무 100부당 0 내지 몇백부가 될 수 있을 것이다. 오일 및 기타 첨가제가 촉매 저해제이거나 촉매의 활성을 저해하는 화합물을 전혀 함유하지 않거나 매우 저농도로 함유하는 것이 촉매 효율에 중요하다. 이들 화합물은 포스핀, 아민, 설파이드, 티올 또는 루이스 염기로 분류될 수 있는 기타의 화합물을 포함한다. 루이스 염기 또는 공여에 이용할 수 있는 한쌍의 전자를 가지는 기타의 화합물은 그 활성을 효과적으로 중성화하는 플래티넘 촉매와 반응할 것이다. 이러한 화합물의 존재는 열가소성 탄성중합체 조성물의 고무 성분의 동적 가황처리 공정에서 놀랄정도로 하이드로실일화 경화에 유해한 효과를 미침이 밝혀졌다. 황 또는 질소를 함유하는 화합물과 같이 루이스 염기의 화학적 반응성을 가지는 화합물의 농도를 각각 약 1000ppm 미만의 황 및 300ppm 미만의 질소를 제공하는 수준으로 또는 그 이하로 유지시킬 경우 열가소성 탄성중합체 생성물의 인장 강도 또는 고무의 경화상태에 영향을 주지 않고도 동적 가황처리에서 효율적인 경화를 촉진시키기에 필요한 플래티넘 촉매의 양은 통상적으로 약 4ppm 미만으로 실질적으로 감소할 수 있다. 황 및 질소의 농도는 약 500 및 200 ppm 이하인 것이 바람직하고 약 30ppm 미만의 황 및 약 100ppm 미만의 질소 농도가 가장 바람직하다. 황 및 질소 농도가 가장 바람직한 범위내일 경우 0.25ppm과 같은 낮은 촉매 농도에서도 탄성중합체의 총 경화가 일어날 수 있음이 밝혀졌다.

대부분의 고무 공업용 파라핀계 석유 오일은 조 오일 종류 스트림에서 유도된다. 일반적인 정제 역사는 주입 온도를 감소시키기 위한 몇몇 형태의 탈왁스, 방향족 화합물을 물리적으로 감소시키기 위한 용매 추출 및 방향족 구조를 화학적으로 개질시키기 위한 수처리 방법을 포함한다. 추출 및 수처리로써 포화탄화수소 구조물의 총농도가 증가하고 총 방향족 화합물, 황 및 질소-함유 화합물의 농도가 감소한다. 오일내 이들 화합물의 농도 감소 정도는 사용하는 정제 형태 및 강도 및 조 오일의 성질에 따라 달라진다. 백색 및 파라핀계 오일은 방향족 및 나프텐계 오일보다 더 광범위하게 처리하였으므로 더 저농도의 방향족, 황 및/또는 질소 화합물을 함유할 것이다. 그 복잡성으로 인하여 이들 화합물의 정확한 화학적 구조를 밝히는 것은 어렵다. 플래티넘 촉매되는 하이드로실일화를 방해하는 오일의 경향은 인, 주석, 비소, 알류미늄 및 철을 함유하는 화합물 뿐만 아니라 황 및 질소 화합물의 농도와 직접 관련이 있다.

가공

가소성 물질에 대한 고무의 양 및 고무의 경화도에 따라 동시-연속 모풀로지 또는 상 전이 또한 가능하나 열가소성 탄성중합체의 고무 성분은 일반적으로 연속적인 열가소성수지 매트릭스내에 작은, 즉 마이크로 사이즈의 입자로 존재한다. 고무는 바람직하게는 최소한 부분적으로, 바람직하게는 완전히 가교결합된다. 고무를 동적 가황처리 방법으로 가황처리시키는 것이 바람직하다. 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용될 때 '동적 가황처리'란 혼합물이 유동하는 온도에서 전단 조건하에 고무를 가황처리시키는, 열가소성 수지와 배합된 고무의 가황처리 또는 경화 방법을 의미한다. 따라서 고무는 상기 언급한 바와 같이 다른 모풀로지가 존재할 수 있을지라도 열가소성 수지 매트릭스내에 미세한 입자로서 가교결합됨과 동시에 분산된다. 동적 가황처리는 르 밀, Banbury 혼합기, Brabender 혼합기, 연속 혼합기, 혼합 압출기등과 같은 종래의 혼합 장치내에서 고온에서 열가소성 탄성중합체 성분을 혼합시킴으로써 일어난다. 동적 가황처리된 조성물의 독특한 특징은 고무 성분이 부분적으로 또는 완전히 경화된다는 사실에도 불구하고 압출, 사출성형 및 압축성형과 같은 종래의 플라스틱 가공 기법으로 조성물을 가공 및 재가공시킬 수 있다는 것이다.

본 명세서 및 청구의 범위에서 사용될 때 '완전히 가황처리된' 및 '완전히 경화된' 또는 '완전히 가교결합된' 이란 열가소성 탄성중합체 조성물은 별도로 하고 가교결합된 고무의 탄성 특성이 종래의 가황처리된 상태의 고무와 유사한 상태로 가황처리시킬 고무 성분을 경화 또는 가교결합시킨 것을 의미한다. 경화도는 젤 함량 또는 역으로 추출가능한 성분으로 기술할 수 있다. (가교결합 가능한 고무의 중량을 기준으로 하여) 퍼센트 젤로서 기술하는 젤 함량은 시험편을 실온에서 유기용매내에 48시간동안 담그고 건조시킨 잔기의 중량을 잰 다음 조성물에 대한 지식을 바탕으로 적당한 관계를 세워 불용성 종합체의 양을 측정하는 것을 포함하는 절차에 의하여 측정한다. 따라서, 처음 중량으로부터, 경화시킬 의도가 아닌 생성물의 고무 성분 뿐만 아니라 증량제 오일, 가소제 및 유기용매내 용해하는 조성물 성분과 같은 가황시킬 고무를 제외한 가용성 성분의 중량을 감하여 보정된 처음 및 최종 중량을 얻는다. 흑종의 불용성

풀리올레핀, 안료, 총진재등을 처음 및 최종 중량으로부터 감한다. 하이드로실일화에 의하여 경화될 수 있는 고무의 약 5% 미만, 바람직하게는 3% 미만이 고무용 용매에 의하여 열가소성 탄성중합체 생성물로부터 추출가능할 경우 완전히 경화되었다고 기술할 수 있다. 이와는 다르게, 경화도는 가교결합 밀도로 표현할 수 있을 것이다. 이들 기술 모두는 예를들어 미국 특허 제4,593,062호, 제5,100,947호 및 제5,157,081호(이들 모두 본원에 참고문헌으로 포함되어 있음)와 같이 업계에 공지되어 있다.

실시예에 기술한 바와 같이 본 발명 방법에 의한 열가소성 탄성중합체(가황물)의 제조에 다음 일반적 절차를 사용하였다. 열가소성 수지 및 오일 증량된 고무를 가열시킨 내부 혼합기에 하이드로실일화제 및 하이드로실일화 촉매와 함께 넣었다. 오일내 희석시킨 하이드로실일화 가교결합제 및 희석시킨 촉매 용액이 바람직할지라도 하이드로실일화제 및 촉매는 예를들어 오일내 용액 또는 순수한 성분으로 주입함으로써 촉촉의 적당한 기법으로 조성물내에 포함시킬 수 있다. 산화방지제, 자외선 안정화제 및 총진재 또한 오일내 슬러리로서 가할 수 있을 것이다. 배합 공정을 용이하게 하기 위하여 성분들의 매스터배춰 또한 제조할 수 있을 것이다. 열가소성 성분을 용융시키기에 충분한 온도로 혼합물을 가열하고 바란다면 혼합 토크 최대치가 가황처리가 일어났음을 지시할때까지 가공 오일을 가하여 혼합물을 저작하였다. 의도하는 정도의 가황처리가 일어날때까지 계속 혼합하였다.

하이드로실일화제 및 하이드로실일화 촉매를 가하는 순서가 중요한 것으로 밝혀졌다. 최대 촉매 효율은 배합물에 하이드로실일화제를 먼저 가한 다음 하이드로실일화 촉매를 가하였을때 얻어졌다. 이러한 순서로 가하였을때 경화도 뿐만 아니라 열가소성 탄성중합체 생성물의 기계적 특성이 개선되었다.

본 발명을 예시하나 한정하는 것은 아닌 다음 실시예를 참고로 하면 본 발명을 보다 잘 이해할 것이다. 실시예에서는 다음 테스트 방법을 사용하여 열가소성 탄성중합체 생성물의 특성을 측정하였다.

경도(Shore A)	- ASTM D 2240
극한 인장 강도(UTS - psi)	- ASTM D 412
극한 신장율(UE - %)	- ASTM D 412
100% 신장에서의 모듈러스	
(M1 또는 M3 - psi)	- ASTM D 412
인장고정(TS - %)	- ASTM D 412
오일 팽윤(OS - %)	- ASTM D 471
열 노화	- ASTM D 573

본 실시예에 따라 제조한 조성물에 사용되는 고무 성분들은 더 상세하게는 다음과 같다.

고무 'A'	- EPDM - 2.1% ENB; 52% 에틸렌
고무 'B'	- EPDM - 5% HD; 55% 에틸렌
고무 'F'	- EPDM - 3% VNB; 55% 에틸렌
고무 'G'	- EPDM - 5.5% ENB; 60% 에틸렌
고무 'K'	- EPDM - 1.1% VNB; 64% 에틸렌
고무 'L'	- EPDM - 0.7% VNB; 62.6% 에틸렌
고무 M	- Polysar사의 부틸 XL 10,000
고무 N	- Polysar사의 부틸 XL 30,102
폴리프로필렌 A	폴리프로필렌 MFI = 0.7
폴리프로필렌 B	호모폴리프로필렌 MFI = 20
증량제 오일 A	Sun Chemical사의 Sunpar 150M 585ppm 황, 164ppm 질소
증량제 오일 B	Sun Chemical사의 Sunpar LW 150M 15ppm 황, 103ppm 질소
증량제 오일 C	Lyondell사의 White Oil D-200 1.0ppm 황, 1.0ppm 질소

[실시예 1]

다양한 디엔 성분을 함유하는 EPDM 고무 및 폴리프로필렌 수지를 사용하여, 일반적으로 상술한 바와 같은 본발명의 방법을 사용하여 조성물을 제조하였다. 플라스틱 및 고무 성분을 180°C 하에서 폴리프로필렌이 용융될 때 까지 브래번더 혼합기 내에서 용융 혼합하였다. 실리콘 하이드라이드(알킬화된 메틸 하이드로겐 폴리실록산)을 상기 용융 혼합물에 한 방울씩 가한 후, 플라티늄 [플라티네이트(II)] 헥사클로로, 2,4,6,8-테트라에테닐-2,4,6,8-테트라메틸 싸이클로테트라실록산을 갖는 디하이드로겐 반응 생성물]을 함유하는 오일 화합물을 가하였다. 최대 토크가 도달될 때 까지 상기 배합물을 혼합하여, 고무를 동적 가황처리하였다. 생성물을 혼합기로 부터 제거한 후, 혼합기로 되돌려 추가분 동안 108°C 하에 분쇄하였다. 동적 가황처리의 생성물을 200°C 하에서 두께 60밀(mil)로 압축 성형하여 플라크(plaque)를 제조하고 압력하에 냉각시킨 후, 이 플라크를 사용하여 물리적 특성을 측정하였다. ASTM D

1566의 의해 정의되는 바와 같이, 생성물의 전부는 탄성을 가지며, 즉 모든것이 50%미만의 고정 인장값을 갖았다. 조성을 및 이들의 특성은 하기 표(1)에 나타내었다.

미국 특허 제4,803,244호의 실시예 1은, 플래티늄 촉매로 가교된 몇몇의 EPDM 고무와 비교하여 기재되어 있다. 이 비교 실시예(미국 특허 제4,803,244호의 실시예 1)에 있어서, 유사한 수지 및 고무 성분들이 하이드로실일화에 의해 동적 가황처리되지만, 35ppm 당량의 로듐 금속이 촉매로서 사용되었다.

[표 1]

조성물	I	미국 특허 제4,803,244호 의 실시예 1	II	III	IV
폴리프로필렌 A(부)	67	50	67	41	41
EPDM 고무 "A"(부)	100	100	--	--	--
EPDM 고무 "B"(부)	--	--	100	--	--
EPDM 고무 "F"(부)	--	--	--	100	--
EPDM 고무 "G"(부)	--	--	--	--	100
Si-H A (phr)	2.5	6.7	3	2.2	3
로듐 (ppm)	--	35	--	--	--
플래티늄 (ppm)	15	--	7.6	4	13
물리적 특성					
경도 (A/D)	93/40	88/26	39 D	69 A	63 A
UTS (psi)	2500	769	2210	1080	905
UE (%)	405	240	330	211	406
M1	1750	305	1510	636	408
TS (%)	22	43	24	--	--
겔 (%) (플라스틱 상에 대하여 보정됨)	95	15	92	99	90

조성물 3 및 4는 또한 130phr 파라핀 오일, 42phr 점토, 5phr 액스, 2phr ZnO을 함유하였다.

고무 A, B, F 및 G(2.1% ENB, 5% HD, 3% VNB, 및 5.5% ENB를 함유하는 EPDM 고무)의 하이드로실일화 가교 결합에 있어서 더 낮은 정도의 플래티늄 촉매를 사용하는 것이 (gel 함량을 통해 알 수 있는 바와 같이) 가교의 정도에 현저한 증가와 개선된 열가소성 엘라스토머의 인장 특성을 가져오는데, 이는 촉매로서 로듐을 사용하는 것과 비교된다.

[실시예 2]

증량제 오일의 효과를 연구하기 위해서, 조성물들을 폴리프로필렌 수지 및 EPDM 고무를 사용하는 상술한 바와 같은 일반적인 방법으로 제조하였다. 고무의마스터배치(master batch)를 상당히 적은 방향족 단편을 갖고 낮은 황 및 질소 농도를 갖는 3개의 다른 증량제 오일을 함유하여 제조하였다. 마스터배치 조성물은 100부의 고무, 100부의 증량제 오일, 42부의 점토, 2부의 아연산화물 및 5부의 액스이다. 폴리프로필렌(41부)을 고무 'K'의 상기 마스터배치에 가하여 주고, 폴리프로필렌이 용융될 때 까지 180°C 하에 브라벤더(Brabender) 혼합기내에서 혼합하였다. 실리콘 하이드라이드(3phr)을 상기 혼합물에 한방울씩 가한 후, 다양하게 플래티늄 촉매를 함유하는 오일 용액을 가하였다. 상기 고무를 최대 토크가 달성을 때 까지 상기 배합물을 혼합하여 동적 가황처리하였다. 경화후, 추가의 가공유(30부)를 가하였다. 생성물을 이 혼합기로 부터 재거하고, 혼합기로 되돌려 추가분 동안 180°C로 분쇄하였다. 200°C 하에서 생성물을 압축 성형하여 테스트 표본을 제조하였고, 오일 팽창(swell) 특성을 24시간 동안 125°C에서 IRM 903 오일을 사용하는, ASTM D471의 테스트 방법에 의해 측정하였다. 표본의 팽창% (또는 증량 증가량)으로 표현되는 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

Pt 촉매	증량제 오일 A			증량제 오일 B			증량제 오일 C		
	OS	S:Pt	N:Pt	OS	S:Pt	N:Pt	OS	S:Pt	N:Pt
0.25 ppm	339	14300	8942	-	-	-	119	24	55
0.5	285	7150	4471	105*	227	2808	92.3	12	23
1.0	222	3575	2236	86.4	114	1404	85.3	6	12
1.9	140	1882	1177	85.8	60	739	85.6	3.2	6
2.4	98	1490	932	93.4	48	585	-	-	-
* 두 테스트의 평균									

오일 내 상대적 팽창도는 가황된 고무의 가교 밀도, 즉 보다 큰 고무내의 가교 밀도가 보다 낮은 오일 팽

창 값을 나타낸다. 표 2의 데이터는, 보다 적은 양의 황 및 질소를 갖는, 촉매 내 플라티늄에 대한 황 또는 질소의 몰비가 낮은 증량제 오일을 사용하여 제조된 물질이 하이드로실일화에 의해 보다 효과적으로 가교결합되는 열가소성 엘라스토머 생성물을 생성시킨다는 것을 명백히 나타내고 있다. 상기 효과는 심지어 극도로 낮은 농도의 촉매에서 조차 나타난다.

[실시예 3]

하기 표 3은, 오일 내에 하이드로실일화 가교결합제를 미리 희석시켜 주는 것이 이롭다는 것을 나타내 준 것이다.

[표 3]

하이드로실릴화 가교결합제를 희석하는것의 효과

조성물	1 대초구	2 대초구	3	4	5	6
TPV마스터배치 (g)*	290	290	290	290	290	290
가교결합제가 부가된 오일 phr	--	--	1	3	3	9
가교결합제 phr	3	3	3	3	3	3
Pt 촉매 (ppm**)	6.2	6.6	7.5	6.2	6.2	6.9
마스터배치에 가해진 오일 phr	30	30	29	27	27	21
물리적 특성						
쇼어 A	55	54	54	55	54	55
TS%	8.5	8.5	8.0	6.0	6.0	7.0
UTS (psi)	805	770	680	902	800	680
M100 (psi)	325	310	320	392	350	380
M300 (psi)	669	620	620	792	720	--
UE%	444	460	360	378	360	260
OS%	172	161	159	123	117	119
겔 %	91.6	89.3	93.5	97.6	96.6	96.0

*(100부의 고무) 290g TPV 마스터배치는 100g의 고무와 등가량이다.

** Pt 촉매의 ppm은 고무의 kg/ Pt 금속DML의 mg이다.

포함된 TPV 마스터배치를 100중량부의 EPDM, 41부의 폴리프로필렌 A, 100부의 오일, 42부의 점토, 2부의 ZnO, 및 5부의 육스로 측정하였다. 이 마스터배치의 A 53.4g 부분을 표 3에 나타낸 바 대로 브래밴더 혼합기로 가공하였다.

EPDM은, 에틸리덴 노르보르네으로 부터의 약 3 - 3.5 중량%의 반복단위 및 비닐리덴 노르보르네으로 부터의 0.25 중량%의 반복단위를 포함하였다.

실시예 1 내지 6은, 농축된 하이드로실일화 가교결합제의 간단한 부가가 약 90%의 겔을 생성시키는 반면에 오일 내 미리 희석하는 것은 약 96%의 겔을 생성시키고 기타 다른 특성에 있어서도 바람직한 변화를 가져온다는 것을 나타낸다. 하이드로실일화 가교결합제가 오일 내 50% 또는 25%의 활성 용액으로 가하여진 조성물은 75%의 활성 용액으로 가해진 조성물 보다 더 큰 겔 함량을 갖았다.

[실시예 4]

하기 표 4는, 오실레이팅 디스크 유량계(oscillating disc rheometer)의 결과가 상이한 중합도(DP)의 하이드로실일화제(실리콘 하이드라이드)와 고무L 및 오일의 배합물의 하이드로실일화 가교결합으로 결과되어지는 것을 나타낸다. 고무는 100중량부로서 나타나며, 오일 또한 100중량부로 나타난다. 이 조성물은 전체 고무 당 플라티늄 금속으로서 표현되는, 필라델피아 근교 United Chemical Technology로 부터 얻은 촉매로서 0.75ppm의 플라티늄 및 2phr 실리콘 하이드라이드를 포함한다. 본 실시예의 결과는, 단지 고무 상과 관련될 뿐 플라스틱 상은 존재하지 않는다. 보다 작은 분자량 실리콘 하이드라이드 (DP6 및 DP8)을 사용하여 제조된 조성물은, 보다 짧은 TS1시간으로 표시된 바와 같이 보다 빠른 가교결합과 보다 높은 가교결합밀도, 보다 큰 분자량 실리콘 하이드라이드(DP42 및 DP54)와 비교하여 보다 큰 토크가 발생되는 것으로 나타난다. 본 실시예에 대한 조성물은, 시기상조의 가교결합을 방지하고자 70°C를 초과하지 않는 온도하에서 브랜더 혼합기 내에 고무 및 첨가제를 혼합함으로 제조되었다. 상기 오실레이팅 디스크 유량계를 200°C하에서 작동시켰다.

[표 4]

반응속도 및 전체 토크 상승에 미치는 실리콘 하이드라이드 중합도의 효과

실리콘 하이드라이드 중합도	TS1 (분)	TS2 (분)	토크 상승 (dN/M)
6	0.85	3.27	2.55
8	0.86	3.53	2.53
42	2.21	----	1.79
54	3.18	----	1.87

[실시예 5]

열가소성 가황물을 100부의 EPDM 고무 L, 41부의 폴리프로필렌, 100부의 오일, 42부의 점토, 및 (100만 중량부의 고무 당 플래티늄 금속 중량부로 표현되는) 0.75ppm의 플래티늄 촉매로 부터 제조하였는데, 여기의 모든 부는 중량부이다. 하이드로실일화 가교결합제의 양은, 100중량부의 고무 당 2중량부로 존재하는 DP42 가교결합제로서 동일 당량의 실리콘 하이드라이드 결합을 함유하는 양이다. 하기 표 5의 결과는 DP6 및 8 실리콘 하이드라이드로 부터 얻어지는 조성물이 오일팽창 테스트에 있어서 보다 낮은 중량 이득 및 또한 더 낮은 고정 압축을 가진다는 것을 나타내는 것이다. 상기의 두 테스트는, DP42 및 97 실리콘 하이드라이드 물질로 달성되는 것과 비교하여 일반적으로 DP6 및 8 실리콘 하이드라이드 물질로부터의 등가량의 반응성 Si-H 결합으로 가교결합이 더 많이 된다는 것을 나타내는 것이다. 실리콘 하이드라이드의 중합도 대 오일 팽창값을 또한 도 1에 도시하였다.

[표 5]

실리콘 하이드라이드의 중합도	쇼어 A 경도	UTS (psi)	M100 (psi)	UE%	오일 팽창 중량%	고정 압축 (compression set)
6	58	792	497	188	84	17
8	61	934	465	267	98	---
42	60	808	448	257	106	26
97	57	700	401	343	155	37

[실시예 6]

열가소성 가황물을 100부의 EPDM 고무 L, 50부의 폴리프로필렌 A, 168부의 오일, 42부의 점토, 및 0.9ppm의 플래티늄 촉매로 부터 제조하였다. 이 부는 중량부이다. 하기 표 6에 나타낸 바와 같이, 하이드로실일화제의 양 및 종류를 다양화하였다. 표 6에 있어서 물리적 특성 (쇼어 A, M100, UE, UTS 및 TS)는 많이 변하지 않은 반면, 오일 팽창 중량 수율, ESR, 및 ACR은 하이드로실일화 가교결합제 내의 중합도(DP)는 보다 낮게 개선되었다. ESR은 압출 표면 속도 테스트 ASME D 46.10이며, 여기서 낮은 값은 보다 부드러운 표면을 나타내는 것이다. ACR은 ASTM D 3835-96과 유사하며, 자동식 모세관 유량계가 된다. 보다 낮은 ACR 값은, 특정한 양의 TPV를 특정한 직경의 오리피스를 통하여 압출하는데 보다 적은 시간이 요구됨을 나타내는 것이다. 흑종의 제조에 대한 보다 낮은 ESR 및 ACR 값이 바람직하다. 역 사적으로 볼때, 한개 이상의 단단히 가교결합된 TPV의 고무 상, ESR 및 ACR 특성은 극적으로 악화되었다 (값이 증가함). 표 6에 보여지는 바와 같이, DP8 또는 DP42 가교결합제의 양이 증가하는 경우, ESR 및 ACR 값이 악화된다(증가한다). DP8 가교결합제 및 DP42 결합제로 제조된 조성물간의 비교를 통해, DP8 가교결합제로 부터 제조된 조성물에 대하여 오일 팽창값이 보다 낮다는 것을 알수 있다. DP8로 가교결합된 표본에 있어 보다 낮은 오일 팽창값은 TPV의 고무상에 있어서 보다 높은 가교결합 밀도를 나타내는 것이다. 결과적으로, 하나만이 DP8 가교결합된 표본에 있어 보다 높은 ACR 및 ESR값을 기대할 수 있었다. 예상외로 이는 발견되지 않았다. 사실상, DP8(2phr) 가교결합된 표본의 ACR 및 ESR 값은, DP8 가교결합된 표본이 보다 낮은 오일 팽창(보다 높은 가교결합 밀도)를 가졌음에도 불구하고 DP42(2phr)의 ACR 및 ESR 값 보다 약 30%가 더 낮았다.

[표 6]

	DP 42 2.0 phr	DP 42 1.5 phr	DP 42 1.0 phr	DP 8 2.0 phr	DP 8 1.5 phr	DP8 1.0 phr
쇼어A	66	69	70	67	68	70
M100 (psi)	346	378	354	381	345	331
UE%	593	505	534	540	516	561
UTS (psi)	782	741	644	835	713	649
TS%	13	13	15	10.5	13	15
오일팽창%	128	134	152	111	133	138
ESR	88	66	53	61	39	32
ACR	113	105	71	80	76	59

[실시예 7]

본 실시예는 디엔으로서의 5 비닐-2-노르보르넨, 30부의 폴리프로필렌 A, 115부의 오일, 10부의 점토, 플래티늄 촉매의 형태로 0.89ppm의 플래티늄 및 2, 2.5 또는 3phr의 DP42 또는 DP8 하이드로실일화 가교결합제와 함께 100부의 EPDM 고무 L을 포함하는 높은 고무 함량의 TPV이다. 물리적 특성은 DP8 하이드로실일화 가교결합제가 DP42 물질 보다 중량 베이스에 보다 효과가 있다는 것을 나타내는 것이다. 쇼어A 값은 일반적으로 보다 높고, M100은 보다 높으며, UE는 보다 낮고, 고정 인장률(tension set)은 동일하거나 낮으며, 고정 압축률은 보다 낮다. 보다 현저한 개선점은 ESR 및 ACR에 있어 나타난다. ESR에 있어서의 개선점은, 보다 높은 탄성 화합물이 표면 부드러움의 희생 없이도 DP8 가교결합제를 사용하여 제조될 수 있다는 것을 나타낸다. ACR에 있어서의 개선점은, DP8로 가교결합된 조성물이 등가량의 고무와 보다 빠르게 압출되는 것이다.

[표 7]

	DP42 2 phr	DP8 2 phr	DP8 2.5 phr	DP8 3 phr
쇼어 A	58	60	59	58
M100 (psi)	259	280	276	277
UE%	462	426	398	418
UTS (psi)	814	814	773	839
TS%	10	10	10	8.75
고정 압축률%	26.6	23	25	25.2
ESR	113	54	67	67
ACR	490	392	462	457

[실시예 8]

이소부틸렌 및 디비닐벤젠(부틸 고무 M&N)의 공중합체는 하기 표 8에 있어서 종합도(DP) 6을 갖는 하이드로실일화 가교결합으로 가교결합되었다. DP42의 하이드로실일화 가교결합제를 사용하는 대조구(7)은 비교 목적으로 포함되었다.

조성을 7에 대한 조성을 8-11의 비교는, 조성을 8-11의 DP 6 하이드로실일화 가교결합제가 조성을 7의 DP-42 하이드로실일화 가교결합제 보다 더 효과적이라는 것을 나타내는 것이다. 추가적으로, 하이드로실일화 가교결합제 및 하이드로실일화 촉매의 양은 각각 2/3 및 1/2의 요소로 조성을 9, 10 및 11에서 점차적으로 감소되었다. 조성을 12는, 폴리프로필렌의 상대적인 양이 증가되었기 때문에 물리적 특성이 변화되어 보다 딱딱해지고 덜 탄성을 갖는 조성물이 되었다. 조성을 13은 부틸 고무 M 대신에 부틸 고무 N의 치환으로 인해 물리적 특성의 변화를 가져왔다. 부틸 고무 M은 폴리사르(Polysar)사로 부터 입수한 부틸 XL 10,000이고, 부틸 고무 N은 폴리사르사로 부터 입수한 부틸 XL 30,102이다. 촉매는 파라핀 오일 내 1중량%의 활성으로 희석시킨 Dow-Corning사로 부터 입수한 PC-085이다. 폴리부텐 오일은 Exxon사로 부터 입수한 Parapol 4500이다.

[표 8]

오르가노실록산 경화된 부틸 TPV							
조성물	7	8	9	10	11	12	13
부틸 고무 M	50.00g	50.00	50.25	50.51	50.76	34.01	
부틸 고무 N							50.25
폴리프로필렌 B	22.50	22.50	22.61	22.73	22.84	30.61	22.61
Si-H DP= 42	1.50						
Si-H DI =6		1.50	1.01	1.01	0.51	0.68	1.01
촉매	1.00	1.00	1.01	0.51	0.51	0.68	1.01
(폴리부텐) 오일	25.00	25.00	25.13	25.25	25.38	34.01	25.13
전체	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00
물리적 특성							
경도 A, 5초	67	74	74	73	68	87	74
UE %	271	322	252	327	313	249	283
UTS, psi	519	1099	887	1026	668	1172	496
M-100, psi	342	484	486	451	358	830	415
pli	---	---	---	---	---	104	129
고정 인장을, %	20	13	13	15	15	25	36
고정 압축을 22, 70C	39	27	28	29	32	43	70

본 발명의 바람직한 구체예 및 가장 적당한 방법은 특허법에 부합하도록 기재되었으며, 본 발명의 범위는 본원에 한정되는 것이 아니라, 첨부된 청구의 범위에 의해 한정된다.

발명의 효과

본 발명은 종합도가 낮은(즉 30 이하) 하이드로실일화 가교결합제를 사용하거나 하이드로실일화 가교결합제를 열가소성 가황물(TPV) 또는 이의 조합물에 가하기 전에 오일내에서 희석시켜 TPV내 고무의 하이드로실일화 가교결합을 개선시킬 수 있는 방법의 발명에 기초한다. 상기의 조합으로써 탄성중합체는 완전히 가황처리된 상태로 빠르게 가교결합시키면서 경화를 위하여 예상밖으로 낮은 농도의 하이드로실일화 가교결합제 및 촉매의 농도를 요하게 된다. 본 발명은 우수한 기계적 특성을 가지는 조성물을 얻기 위하여 상용화제를 필요로 하지 않는다.

본 발명의 또 다른 구체예에서는, 열가소성 탄성중합체내 잔존 실리콘 하이드라이드 관능과 반응하는 첨가제를 본 공정에 포함시킨다. 이로써 장기간 열 노화 특성이 더욱 개선된 조성물이 얻어진다.

개선된 방법으로 제조된 조성물은 특히 성형 또는 압출이 포함되고 열가소성 및 탄성중합체 특성을 조합시키는 것이 이로울 경우 여러가지 용도의 열경화성 고무 화합물에 대한 대체물로 유용하다. 일반적인 용도는 자동차 언더후드 부품, 공업용 및 건축 자재, 기계적 고무 제품, 호스, 투브 및 개스킷과 같은 부품, 전기 용품 및 가정용품과 같은 성형제품을 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- 열가소성 수지 및 고무를 용융 상태로 배합하여 이의 배합물을 얻는 단계,
 - 상기 열가소성 수지, 상기 고무 또는 이의 배합물에 오일내에서 희석시킨 하이드로실일화 가교결합제를 가하는 단계,
 - 상기 열가소성 수지, 상기 고무 또는 이의 배합물에 하이드로실일화 촉매를 가하는 단계,
 - 상기 배합물에서 상기 고무를 상기 하이드로실일화 가교결합제로 가교결합시키는 단계
- 를 포함하는 열가소성 가황물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제를 약 20-80 중량%의 오일내 하이드로실일화 가교결합제 배합물 형태로 가하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고무가 5-비닐-2-노보넨으로부터의 반복단위를 포함하는 EPDM 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제를 약 40-60 중량%의 오일 용액내 하이드로실일화 가교결합제의 형태로 가하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제가 약 2-20의 중합도를 가지는 방법.

청구항 6

a) 가교결합된 고무와 배합시킨 열가소성 수지

b) 임의로 충진재, 증량제 오일 및 가소제

c) 하이드로실일화 촉매 존재하에 고무내 탄소 이중 결합의 탄소와 반응한 중합도 20 이하의 하이드로실일화 가교결합제의 반응 생성물인 가교결합을 포함하는 가교결합된 고무

를 포함하는 열가소성 가황물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고무가 EPDM 고무를 포함하는 열가소성 가황물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제가 약 3-15의 중합도를 가지는 열가소성 가황물.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 고무가 입체 장애되지 않는 탄소 이중 결합에 잔존 탄소를 가지는 열가소성 가황물.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 고무가 방향족 디비닐 화합물 및 이소부틸렌으로부터의 반복단위를 최소한 함유하는 공중합체를 포함하는 열가소성 가황물.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 고무가 이소부틸렌 및 파라-메틸스티렌을 공중합시킴으로써 아크릴 또는 알크아크릴 관능화된 공중합체를 포함하는 열가소성 가황물.

청구항 12

a) 용융된 열가소성 수지 및 고무를 혼합시키는 단계

b) 상기 용융된 열가소성 수지, 상기 고무 또는 이들의 조합물에 하이드로실일화 가교결합제(중합도 약 20 이하) 및 하이드로실일화 촉매를 가하는 단계 및

c) 상기 고무를 상기 하이드로실일화 가교결합제로 가교결합시키는 단계

를 포함하는, 열가소성 상 존재하에 하이드로실일화 가교결합을 통하여 고무를 동적으로 가황처리하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 고무가 EPDM 고무를 포함하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 고무가 입체적으로 장애되지 않는 탄소 이중결합에 잔존 탄소를 가지는 방법.

청구항 15

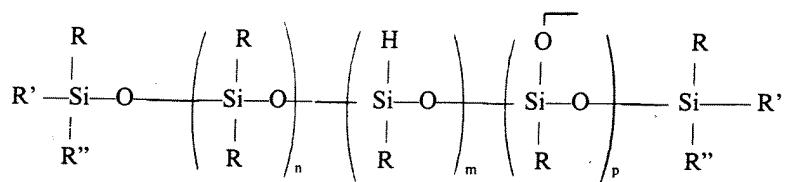
제12항에 있어서, 상기 고무가 최소한 이소부틸렌 및 방향족 디비닐 화합물을 중합시켜 얻은 공중합체 또는 펜던트 아크릴 및/또는 알크아크릴 그룹으로 관능화시킨 파라-메틸스티렌 및 이소부틸렌을 중합시켜 얻은 공중합체를 포함하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제가 약 3-15의 중합도를 가지는 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 하이드로실일화 가교결합제가 다음 구조식을 가지는 방법.



청구항 18

제17항에 있어서, p가 0인 방법.

도면

도면1

