



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월12일

(11) 등록번호 10-1818240

(24) 등록일자 2018년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/07 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
C08L 9/04 (2006.01) *C09D 109/04* (2006.01)
C09D 133/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0114884
(22) 출원일자 2010년11월18일
심사청구일자 2015년08월07일
(65) 공개번호 10-2011-0055455
(43) 공개일자 2011년05월25일
(30) 우선권주장
09176534.7 2009년11월19일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006241404 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
아란세오 도이치란트 게엠베하
독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2
(72) 발명자
소테만, 마티아스
독일 데-51503 뢰스라트 베르기슈 란드스트라쎄 89베
더프, 다니엘 고돈
독일 데-51373 레버쿠젠 알테 란드스트라쎄 140
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 관능화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의, 안정한 미립자 현탁액

(57) 요약

매우 낮은 유화제 함량 및 작은 입자직경을 갖는, 관능화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 신규한 안정한 수성 현탁액, 이것의 제조 방법, 기재 물질을 현탁액으로써 코팅함으로써 복합 물질을 제조하는데 있어서의 이것의 용도가 제공된다.

(72) 발명자

크뤼거, 라르스

독일 데-51373 레버쿠젠 쾰드위트켄베크 40

스타인, 시그런

독일 데-51375 레버쿠젠 하이든스트라쎄 15

(56) 선행기술조사문헌

US07183354 B2*

JP08100025 A

US5651995 A

W02005028546 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 1 중량부 이하의 유화제 함량을 갖는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 수성 현탁액으로서, 상기 현탁액 내의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 평균 입자 직경이, 동적 광 산란에 의해 측정 시, 0.01 내지 0.9 마이크로미터의 범위인 수성 현탁액.

청구항 2

제1항에 있어서, 레이저 회절(강도-가중값)을 통해 결정된 입자 직경 d_{50} 이 0.01 내지 0.9 마이크로미터의 범위인 수성 현탁액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 고체 농도가 5 내지 65 중량%인 수성 현탁액.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 100 중량부의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로, 0.5 중량부 이하의 유화제를 포함하는 수성 현탁액.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 공액화 디엔, 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴 및 하나 이상의 추가의 카르복실화된 공중합성 단량체로부터 유도된 반복 단위를 갖는 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 포함하고, 여기서 이러한 단량체는 단량체 분자 내에 하나 이상의 카르복시기를 갖거나 동일한반응계에서 반응하여 하나 이상의 카르복시기를 방출하고, 중합체 내로 도입된 디엔 단량체의 C=C 이중결합의 50 % 이상이 수소화된, 수성 현탁액.

청구항 6

(1) 우선 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 유기 용매에 용해시켜 유기상을 형성하고,

(2) 이어서 유기상을 pH가 6 이상인 수성상과 접촉시키고, 물을 유기 용매에 완전히 용해시키고, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 침전시켜 현탁액을 형성하고,

(3) 유기 용매를 완전히 또는 부분적으로 제거함

을 특징으로 하고,

선택된 침전 조건에서 임의의 비로 물과 완전히 혼합되는 하나 이상의 유기 용매를 사용하는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 수성 현탁액의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 사용되는, 단계(2)에서 유기상과 접촉하는 수성상의 pH가 3 이상이고, 단 단계(1)에서 수득된 유기상 내에는, 단계(2)에서 유기상과 수성상이 접촉할 때, 그 결과의 pH가 6 이상의 범위가 되게 하는 양의 염기가 존재하는 것인 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 선택된 침전 조건에서 임의의 비로 물과 완전히 혼합되는 하나 이상의 유기 용매를 사용하고, 이때 유기 용매로서 아세톤, 포름산, 아세트산, 테트라히드로푸란, 디옥산 또는 상기 용매들 중 둘

이상의 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 유기상(즉, 용매와 니트릴 고무 전체) 내의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 농도가 0.1 내지 30 중량%의 범위인 방법.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 용해를, 대기압에서, 0 내지 200 °C의 범위에서 수행하는 방법.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서, 단계(2)에서 수성상을 첨가하기 전의 유기상의 온도가, 침전 공정이 수행되는 압력에서, 0°C 초과 및 유기 용매의 비등점 미만인 방법.

청구항 12

제6항 또는 제7항에 있어서, 하나 이상의 염기성 물질을 첨가함으로써 수성상의 pH를 설정하는 방법.

청구항 13

제6항 또는 제7항에 있어서, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 포함하는 유기상 대 수성상의 질량비가 50:1 내지 1:1인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 수성 현탁액을 기재 물질과 접촉시킴으로써, 기재 물질을 코팅하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 현탁액을, 수지 및/또는 경화제를 포함하는 혼합물도 포함하는 결합제 조성물의 형태로 사용하는 방법.

청구항 16

(a) 제1항 또는 제2항에 따른 수성 현탁액, 및

(b) 수지 및/또는 경화제를 포함하는 혼합물

을 포함하는 결합제 조성물.

청구항 17

제14항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 코팅된 기재 물질.

청구항 18

제17항에 따른 코팅된 기재 물질을 하나 이상의 기타 고무와 보조제의 혼합물 내에 파묻고 가황시키는 것을 특징으로 하는, 복합 물질의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 복합 물질.

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 관능화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 신규한 안정한 미립자 수성 현탁액, 이것의 제조 방법, 및 현탁액의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 니트릴 고무("NBR")는 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴, 하나 이상의 공액화 디엔 및 경우에 따라서는 하나 이상의 기타 공중합성 단량체를 갖는 공중합체 또는 삼원공중합체인 고무이다. 수소화된 니트릴 고무("HNBR")는 중합체 내로 도입된 디엔 단위의 C=C 이중결합이 완전히 또는 부분적으로 선택적으로 수소화된 상응하는 니트릴 고무이다.

[0003] NBR과 HNBR 둘 다는 수년간 특수 탄성중합체 분야에서 견고한 자리를 차지해 왔다. 이것은, 탁월한 내열성, 우수한 내열성, 오존 및 화학약품에 대한 뛰어난 내성의 형태의 탁월한 성질 프로파일을 갖고, 마지막 내성은 NBR보다는 HNBR이 훨씬 더 뛰어나다. 더욱이, 이것들은 매우 우수한 기계적 성질 및 우수한 성능 특성을 갖는다. 따라서 이것들은 매우 다양한 응용 분야에서 널리 사용되며, 예를 들면 자동차 분야에서의 가스켓, 호스, 드라이브 벨트 및 댐핑 요소의 제조에서 사용되며, 석유 생산 분야에서 고정자, 시추공 씰 및 밸브 씰을 위해서 사용되고, 또한 전자 산업에서 수많은 부품을 위해서 사용되고, 기계 공학 및 조선술에서도 사용된다. 매우 다양한 상업적으로 입수가 가능한 유형들이 존재하며, 이것들은, 응용 분야에 따라서는, 상이한 단량체, 분자량 및 다분산도 및 기계적 성질 및 물리적 성질을 가짐을 특징으로 한다. 특히 표준 유형 뿐만 아니라, 특수한 터모노머(termonomer)를 함유하거나 특정한 관능기를 갖는 특수한 유형에 대한 수요가 점점 많아지고 있다.

[0004] 니트릴 고무의 산업적 제조 공정은, 거의 전적으로, 비교적 다량의 유화제의 존재 하에서 수행되는, 유화 중합이라고 공지된 공정을 통해서만 진행된다. 중합 공정 후, 결과로서 생기는, 존재하는 유화제에 의해 안정화된, 고체 중합체 입자의 수중 현탁액인 NBR 라텍스를, 염 또는 산을 사용하는 제 1 단계에서 응고시킨 후, 고체 NBR을 단리한다. HNBR을 제공하도록 NBR의 수소화를 진행시키고자 할 때에는, 상기 수소화 공정에서도 마찬가지로, 예를 들면 금속의 형태를 갖거나 금속 화합물의 형태를 갖는, 로듐, 루테튬 또는 티타늄 또는 대안적으로 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 기재로 하는 균질 또는 불균질 수소화 촉매를 사용하는 공지된 종래 기술 방법을 사용한다. 산업에서, 상기 수소화를 종종 균질상, 즉 유기 용매 중에서 수행한다.

[0005] V-벨트, 튜브가 있는 벨트 및 컨베이어 벨트의 제조에 있어서의 HNBR의 용도가 공지되어 있다. 이러한 물품들은 섬유로 만들어진 기재 물질(예를 들면 폴리아미드 직물, 폴리에스테르 직물, 유리 코드, 방향족 폴리아미드 코드 등)과 다수의 고무 층들의 조합으로 이루어진다. 유사한 구조를 갖는 기타 고무 물품, 예를 들면 멤브레인, 호스, 컨테이너, 벌룬 및 타이어가 존재한다. 모든 경우에, 기재 물질의 표면과 고무 사이의 결합을, 이러한 결합이 복합 시스템 내의 취약 지점이 아니도록 디자인하는 것이 중요하다. 따라서 타이어 제조에 사용되는 기재 물질을 포함하여, 오늘날 사용되는 대부분의 기재 물질은, 우선 라텍스로써 처리되며, 따라서 이것에 대한 수요는 점점 많아지고 있다. 여기서 매우 특히 중요한 인자는, 기재 물질의 표면에 대한 고무의 우수한 부착이다. 이러한 라텍스는 적당한 고체 고무 입자의 수중 현탁액이다. 이것은 종종, 수지/경화제도 포함하는, 문헌에 "RFL 침지액(dip)"("레조르시놀-포름알데히드-라텍스 침지액")이라고 공지된 결합제 조성물에서 사용된다(예를 들면 EP-A-0 381 457을 참고).

[0006] US-A-4,452,950에는 라텍스의 형태로 존재하는 중합체 내의 탄소 이중결합을 수소화시키는 공정이 기술되어 있다. 수소화 공정에서는 산화제, 히드라진 또는 히드라진 수화물의 형태의 환원제 및 금속 이온 억제제가 사용된다. 예를 들면, 수성 유화 중합을 통해 수득된 NBR 라텍스를 사용할 수 있고, 이것을 사전 응고 및 유기 용매 없이 사용하는 것이 바람직하다(3 번째 칼럼 8 내지 11 번째 줄). 따라서 이러한 라텍스는 유화제-안정화된 NBR 입자의 수중 현탁액이다. 따라서 수소화 공정은 상응하게 HNBR 라텍스를 제공한다. 실시예는 달성가능한 수소화도가 82 % 이하라는 것, 즉 18 % 이상의 이중결합이 보존된다는 것을 보여준다. 수소화도가 비교적 낮은 이유는, 변환율이 높아질수록 겔 함량이 현저하게 높아지기 때문이다. 라텍스 내의 겔 입자는 이로부터 제조된 고무 생성물의 기계적 성질을 약화시킨다. NBR 유화 중합 공정은 유화제의 존재 하에서 수행되기 때문에, 결과로서 생기는 HNBR 라텍스는 필연적으로 유화제도 포함할 수 밖에 없는데, 이것에 수반된 단점이 그 다음 하기 단락에 기술되어 있다. 따라서 이렇게 제조된 HNBR 라텍스는 모든 요건을 충족시키지는 않는다.

[0007] 라텍스, 즉 수성상 중의 고체 고무 입자의 현탁액의 제조 공정에서는 전단 공정도 사용된다. 여기서는, 액체 유기상 형태의 중합체의 유기 용액을, 높은 전단 속도를 사용하여, 수성상과 접촉시킨다. 여기서 유화제 또는 유화제와 기타 보조제의 혼합물은, 유화 효과를 개선하기 위해서, 수성상에만 존재하거나 두 가지 상 모두에 존

제한다. 탈거, 감압 또는 기타 증류 방법을 사용하여, 상기 방법에 의해 수득된 유화액으로부터 용매를 제거하며, 따라서 이렇게 제조된 현탁액은 초기에 비교적 낮은 농도를 갖는다(문헌에서 때때로 사용되는 또다른 용어로는 "씬(thin) 라텍스"). 이러한 현탁액을, 예를 들면 추가의 증류, 원심분리 또는 크리밍(creaming) 공정을 통해 원하는 최종 농도로 만든다. 그러나, 이러한 유형의 유화 공정에는 높은 전단 속도가 수반되는데, 왜냐하면 이것이 안정한 미립자 유화액(및 농축 후의 상응하는 현탁액)을 수득하는 유일한 방법이기 때문인데, 산업에서의 이것의 사용은 장치 및 에너지의 측면에서 매우 자원-집약적이다. 게다가 비교적 다량의 유화제가 필요하다. 이는 불리한 점인데 왜냐하면 후자는 배합된 고무 물질 내에 수용성 성분의 형태로서 잔류할 수 있지만 동시에 가황되지 않기 때문이며, 따라서 그 결과 완성된 고무 성분의 기계적 성질이 손상될 수 있다. 이로 인해, 고무 성분을 제조하는데 사용된 성형틀 내에서 오염물의 원치 않는 케이크 형성이 초래될 수도 있다. 또다른 특별한 단점은, 유화제의 잔사가, 이것의 계면활성제 성질 때문에, 기재 물질 및 특히 강화 섬유에 대한 HNBR의 부착에 나쁜 영향을 미칠 수 있다는 것이다.

[0008]

EP-A-0 240 697에는 고도로 포화된 니트릴 고무 라텍스의 유사한 제조 공정이 기술되어 있다. 사용되는 고도로 포화된 니트릴 고무는 α , β -불포화 니트릴의 반복 단위 및 공액화 디엔의 반복 단위를 갖는 공중합체를 포함하고, 하나 이상의 공중합성 터모노머의 추가의 반복 단위를 갖는 상응하는 삼원공중합체도 사용된다. 수-혼화성이 아닌 불활성 용매 중의, 120 이하의 요오드가를 갖는 고도로 포화된 니트릴 고무의 용액을, 유화제-함유 물에 첨가한다. 기계적 유화, 즉 에너지의 투입에 의해 달성되는 유화를 사용하여, 액체-액체 유화액인 수중유적형 유화액을 형성한다. 이어서 통상적인 증류 방법(증기를 사용한 탈거 또는 "증기 탈거")을 통해 유화액으로부터 용매를 제거하고, 잔여 수성상을 농축시킨다. 그러면 고무 분자는 수중 유화제 분자를 통해 안정화된 상태로 존재하게 되고, 이는 고체-액체 시스템이다. 수성상은, 고무 입자의 표면 상에 흡착된, 고무 입자를 안정화시키는데 필요한 일정량의 유화제와 함께, 추가의 과량의 유화제를 포함할 수 있다. 이어서 원심분리를 사용하여 라텍스로부터 물을 제거하며, 이러한 물 내에 존재 하는 상기 과량의 유화제의 농도는 라텍스 내에 잔류한 물 내의 농도와 동일하다. 따라서 원심분리 공정에 의해서, 고무의 표면 상에 흡착되지 않아서 물 내에서 고무 입자를 안정화시키는데 필요하지 않은 유화제 부분만이 제거된다. 따라서, 원심분리 공정에 의해서 실제로 제거될 수 있는 유화제의 최대량은 제한된다. 더욱 더 많은 양의 유화제를 원심분리 또는 기타 방법을 통해 라텍스로부터 제거하려는 추가의 시도들 한다면, 그 결과 고무가 응고될 것일 것이며, 따라서 1 마이크로미터를 훨씬 초과하는 평균 직경을 갖는 입자가 수득될 것이다. 라텍스를 제조하기 위한, EP-A-0 240 697에서 제시된 이러한 고전적인 방법은, 단지 매우 낮은 유화제 함량을 가질 뿐이지만 그럼에도 불구하고 안정한 현탁액을 형성하는 미립자 고무의 제조를 허용하지 않는다. EP-A-0 240 697에는, 안정한 라텍스를 수득하기 위해서, 100 중량부의 HNBR을 기준으로 1 내지 20 중량부의 유화제를 사용하고, pH를 8 내지 13으로 설정할 필요가 있다고 되어 있다. 실시예 2에서, 유화제 농도는, 고무를 기준으로, 5 %이다. 라텍스 제조에 사용된 포화 니트릴 고무의 용액은, 임의로 추가로 희석된 후에 수소화 공정의 종결 시점에서 수득된 용액일 수 있거나, 미리 단리된 고체 HNBR을 용매에 용해시킴으로써 수득된 용액일 수도 있다. EP-A-0 240 697의 예에서는 톨루엔과 디클로로에탄으로 이루어진 용매 혼합물 또는 시클로헥산과 메틸 에틸 케톤으로 만들어진 용매 혼합물을 사용한다. 상기 문헌에서는 원칙적으로 용매로서, 방향족 용매, 예를 들면 벤젠, 톨루엔 및 자일렌, 할로젠화 탄화수소, 예를 들면 디클로로에탄 및 클로로포름, 또는 케톤, 예를 들면 메틸 에틸 케톤 및 아세톤, 및 테트라히드로푸란(THF)이 언급된다. 그러나 자체 연구에 따르면, EP-A-0 240 697에 기술된 공정을 위해 아세톤 또는 THF를 사용할 수가 없는데, 왜냐하면 두 용매 모두 임의의 비율로 물에 용해될 수 있어서, 그 자체로는 유화액을 형성할 수 없기 때문이며, 따라서 EP-A-0 240 697의 공정의 전체 원리는 적용불가능하다. 사용된 유화제는, 경우에 따라서는 비이온성 유화제와 조합된, 음이온성 유화제를 포함한다. 적당한 양의 유화제를 통해 라텍스 내에서 안정화된 현탁된 고무 입자의 크기(즉 직경)는 사용된 유화 조건, 즉 물의 양 및 유화제의 양, 및 투입된 (즉 교반 속도의 형태의) 에너지의 양에 의해 결정되며, 0.05 내지 5 μm 로서 언급된다. 이것은 현탁액 중의 유화제-안정화된 중합체 입자라는 것이 중요하다. HNBR은 겔을 전혀 함유하지 않거나 매우 조금만 함유한다. 실시예에서의 실험 설명에는 약 45 %의 고체 함량(고무), 9 내지 9.5의 범위의 pH, 전자 현미경에 의해 결정된 0.32 내지 0.61 μm 의 평균 입자 직경을 갖는 유화제-안정화된 라텍스가 포함된다. 상기 공정의 또다른 단점은, 기계적 유화 공정을 사용할 때, 입자 크기 분포가 필연적으로 넓을 수 밖에 없다는 것이다. 더욱이, 입자로부터 물질의 교환은 상계면에서 유화제에 의해 억제되고, 이로써, 증발 또는 증류에 의한 통상적인 농축 공정을 사용하여 입자 내에 보유된 용매를 제거하기란 더욱 더 어려워진다. 유화제 함량 때문에, 농축 공정 동안에 발포가 일어나기 쉽고, 이로써 실제 조건에서, 특히 산업적 조건에서 용매 제거를 달성하기가 더욱 어려워진다. 마지막으로, 원심분리 단계도 문제가 있다. EP-A-0 240 697에서는 과량의 유화제를 제거하고 라텍스를 농축시키는데에는 분당 3000 회에서 15분이 필요하다고 되어 있지만, 이는 산업적-규모의 생산에서는 상당한 장애물이 된다. 원심

분리를 사용하여 라텍스를 농축시킬 수 있다는 사실도, 침강이라는 측면에서, 필연적으로 제한된 저장 안정성을 수반할 수 밖에 없다. 상기에서 기술된 바와 같이, 유화제를 완전히 제거할 수는 없을 것이다. 그러나 유화제 잔사는 상기에서 기술된 바와 같이 불리하게 작용한다.

[0009] EP-A-0 704 459에 기술된 공정은, 수성 유화제-안정화된 HNBR 라텍스를 제조하기 위한 EP-A-0 240 697에 기술된 공정과 원칙적으로 동일한데, 상기 문헌에서 사용된 용어는 "유화액의 상 반전(phase reversal)"이다. 다시 EP-A-0 285 094에 따르면, HNBR의 유기 용액을, 유화제-함유 수성상과 혼합하여 액체-액체 수중유적형 유화액을 수득하고, 이어서 용매를 제거함으로써, 유화제-함유 HNBR 수중 현탁액을 수득함으로써, HNBR 공중합체 또는 삼원공중합체 라텍스의 제조를 달성한다. 안정한 현탁액을 수득하기 위해서는, 격렬한 교반에 의한 높은 수준의 에너지 투입을 통해 유화 공정을 수행해야 한다. 추가의 후처리 방법은 EP-A-0 240 697의 것과 동일하다. 수득된 라텍스는 약 45 중량%의 고체 함량 및 9 내지 9.5의 pH를 갖는다. EP-A-0 704 459와 EP-A-0 285 094 중 어떤 것도, 비교적 다량의 유화제를 사용하지 않고서도, 적당한 안정성을 갖고 응집하지 않는 미립자 HNBR 라텍스를 제조하는 가능성에 대한 임의의 교시 또는 정보를 제공하지 않는다.

[0010] EP-A-0 252 264에는 기재 물질을 코팅하기 위한 HNBR 라텍스의 제조 공정이 개시되어 있다. 여기서는, HNBR 중합체를 우선, 낮은 수-용해도를 갖고 물과 공비물을 형성하고 50 % 초과 용매 함량을 갖거나 95 °C 미만의 비등점을 갖는 유기 용매 또는 용매 혼합물에 용해시킨다. 언급된 유기 용매는 3-클로로톨루엔, 디이소부틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 메틸이소프로필 케톤이다. 결과로서 생기는 유기상을, 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 유화제 또는 메틸셀룰로스를 사용하여 그 자체로 공지된 기술을 사용하여 물에 유화시킨다. 이어서 증류와 같은 공지된 방법을 사용하여 유기 용매를 제거한다. 예를 들면, 이러한 방법을 사용하여, 19 % 이하의 고체 함량 및 480 μm의 평균 입자 크기를 갖는 라텍스를 수득할 수 있다(실시예 2). 그러나, 이러한 유형의 입자 크기는 보다 좁은 개념의 "라텍스"라는 용어를 설명하기에는 너무 크다. 따라서 이러한 라텍스는 기재 물질의 산업적 코팅을 위한 침지액을 위한 성분으로서 부적합하다. 상기 공정은 EP-A-0 240 697의 공정과 동일한 유화액-함량 문제를 갖는다.

[0011] EP-A-0 863 173에는 0.1 내지 50.0 μm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2 μm의 중합체 입자 크기(문헌[J. Coll. Polym. Sci., 267(1989), 1113]에 따라 초원심분리에 의해 결정된 d₅₀)를 갖는, 안정한 미립자 유화제-안정화된 중합체 현탁액의 제조 공정이 개시되어 있다. 여기서는, 유중수적형 유화액을 우선 전단에 노출시킴으로써 수중유적형 유화액으로 변환시킨다(상 반전). 사용된 유중수적형 유화액은, 중합체가 용해된 수-비혼화성 유기 용매의 유기상, 및 수성상으로 이루어진다. 상기 공정이 성공적으로 수행된다면, 유기상의 비점도는 1.0 내지 20 000 mPa × s(25 °C에서 측정됨)의 범위이고, 유기상과 수성상 사이의 표면장력은 0.01 내지 30 mN/m이고, 유기상에 유화된 물의 입자 크기는 0.2 내지 50 μm이고, 유기상 대 수성상의 부피비는 80:20 내지 20:80의 범위인 것이 필수적이다. 게다가 전단을 cm² 당 1 × 10³ 내지 1 × 10⁸ 와트의 비 전단 속도로 가해야 한다. 이러한 전단 공정에서 사용될 수 있는 중합체의 목록은 매우 다양한데, 특히 그 중에서 선택가능한 하나가 수소화된 니트릴 고무이다. 역시, 유화제를 사용하는 것이 이러한 상-반전 공정을 위한 요건으로서 기술되어 있고, 실시예에서는 중합체 100 중량부당 4.7 중량부가 사용된다. 유기 용매를 통상적으로는 예를 들면 증류, 감압, 역삼투압, 사이클론 탈휘발화 또는 노즐을 통한 분무를 통해 제거한다. EP-A-0 863 173에서는 부틸 고무 및 할로젠화 부틸 고무가 강조된다. 이러한 경우에, 특정 전단 공정을 통해서, 0.28 내지 1.9 μm의 평균 고무 입자 크기를 갖는 라텍스가 제조될 수 있다.

[0012] 상기에서 언급된 종래 기술의 문헌들이 공통적으로 갖는 단점은, 결과로서 생기는 라텍스가 비교적 다량의 유화물을 포함하고 있다는 것이다. 상기 유화제는 실제 NBR 유화 중합 공정에서 유래되거나, 라텍스의 제조 공정에서 중간 단계로서 수중유적형 유화액을 안정화시키기 위해서 라텍스의 제조 공정 동안에 개별적으로 첨가된다. 유화제 없이는 안정한 수중유적형 유화액을 달성할 수가 없다, 즉 액체 "오일"상(용매 중 고무)의 안정성을 달성하기 위해서는 유화제가 필요하다. 상기 시점에서, 고무는 아직은 고체의 형태로 존재하지 않는다. 유화제가 없으면, 결과로서 생기는 액체는 즉시 재응집되고, 증발에 의한 농축 공정 후 미립자 현탁액을 달성할 수가 없다. 유화제의 존재로 인한 단점은 상기에서 상세하게 기술된 바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 종래 기술로부터 출발하여, 본 발명의 목적은 특히, 유화제 함량이 최소화된, 높은 고체 농도를 갖는 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 포함하는, 그럼에도 불구하고 안정한, 미립자 수성 현탁액을 제공하는

것에 있다. 게다가 이중결합의 함량은 넓은 범위에서 조절될 수 있어야 하는데, 특히 5 % 미만의 함량이 달성 가능해야 한다. 미립자 현탁액은 가능한 한 겔을 포함해서는 안 된다. 본 발명의 또다른 목적은 단순하면서도 장치의 측면에서 주요 자원을 필요로 하지 않는 공정을 통해 이러한 현탁액을 제조할 수 있게 하는 것이었다.

과제의 해결 수단

[0014] 놀랍게도, 6 이상의 pH를 갖는 수성상을 첨가함으로써 특정한 카르복시-관능화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 유기 용액으로부터 침전시키면, 안정한 미립자 수성 현탁액을 수득할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 종래 기술과 대조적으로, 여기에는 어떠한 유화제의 첨가도 필요하지 않다. 따라서 상기 현탁액은 매우 낮은 유화제 함량을 갖거나 유화제를 사실상 갖지 않음을 특징으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 따라서, 본 발명은, 현탁액 내의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 평균 입자 직경이, 동적 광 산란에 의해 측정 시, 0.01 내지 0.9 마이크로미터의 범위인, 100 중량부의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 1 중량부 이하의 유화제 함량을 가짐을 특징으로 하는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 수성 현탁액을 제공한다.

[0016] 동적 광 산란은 광자 상관 분광법이라고도 지칭된다. 본 발명에 따른 현탁액 내의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의, (동적 광 산란에 의해 결정된) 평균 입자 직경이 0.05 내지 0.8 마이크로미터의 범위, 특히 바람직하게는 0.08 내지 0.5 마이크로미터의 범위인 것이 바람직하다.

[0017] 동적 광 산란 방법의 대안으로서, 본 발명에 따른 현탁액 내에 존재하는 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 입자의 직경을 결정하기 위해 레이저 회절 방법을 사용할 수도 있다. 여기서 입자 직경은 d_x 값(여기서 x 는 100 이하임)으로서 그 자체로 공지된 형태로서 결정된다. 여기서 평가 방법은 강도에 가중값이 주어진다. 레이저 회절에 의해 결정되고 d_x 값으로서 언급되는 입자 직경이 y 마이크로미터일 때, 이는 입자의 $x\%$ 의 직경이 y 마이크로미터이거나 더 작다는 것을 의미한다. 이러한 정의의 취지에서, 본 발명은 0.01 마이크로미터의 입자 직경 d_{50} (입자의 50 %의 직경이 0.01 마이크로미터 이하임을 의미)을 갖는 현탁액으로부터 0.9 마이크로미터의 입자 직경 d_{50} (입자의 50 %의 직경이 0.9 마이크로미터 이하임을 의미)을 갖는 현탁액까지 연장되는 현탁액 범위를 포함한다.

[0018] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무에 대한, 본 발명에 따른 현탁액의 고체 농도는, 통상적으로 5 내지 65 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 55 중량%, 특히 25 내지 51 중량%이다. 게다가 겔 함량은 사실상 없다.

[0019] 본 발명에 따른 현탁액의 pH는 통상적으로 4 이상, 바람직하게는 6 이상, 매우 특히 바람직하게는 8 이상이다. 게다가 본 발명에 따른 현탁액의 pH는 14 이하, 바람직하게는 13 이하, 특히 바람직하게는 12 이하이다. 따라서 현탁액의 pH는 통상적으로는 4 내지 14, 바람직하게는 6 내지 12, 특히 바람직하게는 8 내지 12의 범위이다.

[0020] "라텍스"라고도 지칭될 수 있는 현탁액은, 100 중량부의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로, 바람직하게는 0.5 중량부 이하, 특히 바람직하게는 0.09 중량부 미만의 유화제를 포함한다. 따라서 이것들은 단지 매우 소량의 유화제를 포함하거나 유화제를 사실상 전혀 포함하지 않음을 특징으로 한다. 유화제가 상기에서 언급된 1 중량부의 제한값에 따라 현탁액 내에 여전히 존재한다면, 그 유화제는 예를 들면, 통상적으로 유화 중합 공정의 형태를 취하는, 실제의 카르복실화된 니트릴 고무의 제조 공정으로부터 유래된 것이고, 여기서 후처리/정제 방법에 따라 특정한 양의 유화제는 부수적으로 하부스트림 단계, 즉 수소화 공정을 통해 이동하여 생성물 내에서 발견된다. 그러나, 본 발명에 따른 공정은, 본 발명에 따른 공정에 의한 매우 미세한 미립자의 안정한 현탁액의 제조 공정 동안에, 임의의 유화제를 침전 공정 동안에 첨가할 필요가 확실히 없고: 유화제를 첨가하지 않아도, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 침전으로 인해 원하는 안정한 현탁액이 제조된다는 점에서, 기술된 종래 기술의 공정보다 확실히 더 탁월하다. 높은 고체 농도를 갖는 현탁액은 수개월의 기간 동안에 분리 내성 및 응집 내성을 갖는다는 사실로부터, 뛰어난 안정성을 알 수 있다. 상기 분리 내성을 예를 들면, 포물레이션 에스에이(Formulation SA)의 터비스칸(TURBISCAN) ma 2000을 사용하여, 본 발명에 따른 현탁액으로부터의 광의 후방산란(backscattering)을 사용하여 결정할 수 있고: 여기서 장기 측 상에 표시된 후방산란된 광의 구성비율의 감소분은 너무 작아서 무시할만한 것으로 간주될 수 있다. 응집 내성을 광자 상관 분광법을 사용하여 결정할 수 있고: 여기서 평균 입자 직경은,

심지어는 현탁액을 장기 저장하는 경우에서 조차도, 변하지 않는다는 것이 밝혀졌다.

- [0021] 본 발명은
- [0022] (1) 우선 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 유기 용매에 용해시켜 유기상을 형성하고,
- [0023] (2) 이어서 유기상을, 6 이상의 pH를 갖는 수성상과 접촉시키고, 물을 유기 용매에 완전히 또는 부분적으로 용해시켜, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 침전시켜, 현탁액을 형성하고,
- [0024] (3) 유기 용매를 완전히 또는 부분적으로 제거함
- [0025] 을 특징으로 하는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 수성 현탁액의 제조 공정을 제공한다.
- [0026] 본 발명에 따른 공정에서는 하나 이상의 유기 용매를 사용한다. 단계(2)에서 사용된 물이 침전 공정을 위해 선택된 압력 및 온도 조건에서 완전히 또는 부분적으로 용매에 용해되는 것이 중요하다. 침전 공정의 조건에서, 사용된 용매의 총량을 기준으로, 10 중량% 이상의 물을 용매에 용해시키는 유기 용매를 사용하는 것이 유리하다고 밝혀졌다. 선택된 침전 조건(온도 및 압력)에서 임의의 비로 물과 완전히 혼합되는 하나 이상의 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 유기 용매의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 포름산, 아세트산, 테트라히드로푸란, 디옥산 또는 상기 용매들 중 둘 이상의 혼합물이다. 아세톤 및 테트라히드로푸란이 바람직하다.
- [0027] 본 발명에 따른 공정의 단계(1)에서, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 유기 용매에 용해시켜 "유기상"을 형성한다. 이는 전형적으로 완전 용해이다. 유기상(즉 용매와 니트릴 고무 전체) 내의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 농도는 통상적으로 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 내지 18 중량%이다.
- [0028] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 직접 전량의 유기 용매에 직접 용해시키거나, 우선 비교적 소량의 용매에, 즉 보다 높은 농도가 되게 용해시킨 후, 용매를 추가로 첨가함으로써 희석시킴으로써, 유기상의 제조를 달성한다. 용해 공정을, 대기압에서, 0 내지 200 °C의 범위, 바람직하게는 10 °C 및 사용된 용매의 비등점의 범위의 온도에서 수행한다.
- [0029] 결과로서 생기는 유기상은 때때로 소량의 물 및 염기성 물질을 포함한다. 이것들은 예를 들면 카르복실화된 니트릴 고무의 중합 및 후처리 공정으로부터 유래되며, 수소화 공정을 통해 잔류할 수도 있다. 게다가 상기 소량의 물 또는 염기성 물질은 사용된 용매에 의해 유기상 내로 비발동반될 수도 있는데, 이는 특히 용매가 재순환될 때 그러하다. 소량의 물 및 염기성 물질이 존재할 때, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무는 여전히 유기 용매에 가용성인 것이 유리하다고 밝혀졌다. 고무의 용해를 위해 사용된 용매 내의 물의 잔여량은 바람직하게는 7 중량% 미만, 특히 바람직하게는 2 중량% 미만이다. 용매가 물과 공비물을 형성하는 경우, 및 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무가 공비물에 가용성인 경우, 후속적인 용매의 후처리를 용이하게 하기 위해서는, 용매와 물의 공비적 혼합물, 또는 공비적 혼합물의 비등점과 단지 약간 상이한(+/- 2 °C) 비등점을 갖는 용매와 물의 혼합물의 형태의 유기상을 사용하는 것이 바람직하다. THF가 용매로서 사용되는 경우, THF/물 공비물은, 증류 공정이 수행된 압력에 따라, 6 중량% 이하의 물을 포함한다. 신선한 용매가 사용되는 경우, 이것은 일반적으로 임의의 염기성 물질을 포함하지 않는다. 본 발명에 따른 공정의 이전의 실행으로부터 재순환된 용매가 사용되는 경우, 분리 단계 동안에 제거되지 않은 잔여 함량의 잔존 염기가, 바람직하게는 0.1 mol/ℓ 미만, 특히 바람직하게는 0.01 mol/ℓ 미만의 농도로 존재할 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서는, 모든 염기성 성분을 중합체 용액에 첨가하고 중성 물을 침전 공정에서 사용할 수도 있다.
- [0030] 단계(2)에서는, 용해된 형태의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 포함하는 유기상을, 6 이상의 pH를 갖는 수성상과 접촉시켜, 여기서 물을 용매에 완전히 또는 부분적으로 용해시켜, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 침전시키고 현탁액을 형성한다.
- [0031] 수성상을 첨가하기 전의 유기상의 온도는, 침전 공정이 수행되는 압력에서, 통상적으로 0 °C 초과 및 유기 용매의 비등점 미만이다. 10 내지 50 °C의 범위가 바람직하다. 침전 공정을 원칙적으로 임의의 압력에서 수행할 수 있지만 대기압에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0032] 또다른 바람직한 변형양태에서는, 수성상을 수증기 상과 혼합할 수도 있다. 상기 조건에서는, 용매의 일부가 침

전 공정 동안에 직접 증발하고 물이 응축되어 후속 후처리가 단순화된다. 이어서 침전 공정을 노즐 내에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따른 공정의 실행을 위해 중요한 인자는 침전 공정에 사용되는 수성상의 pH가 6 이상, 바람직하게는 7 내지 14의 범위, 특히 바람직하게는 9 내지 13의 범위라는 것이다.

[0034] 수성상의 pH는 통상적으로 하나 이상의 염기성 물질, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산리튬, 암모니아, 1차, 2차 또는 3차 지방족 또는 방향족 아민, 특히 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기를 갖는 1차 지방족 아민, 특히 메틸아민 및 에틸아민, 동일하거나 상이한 측쇄 길이를 갖는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기를 갖는 2차 지방족 아민, 특히 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 메틸에틸아민, 메틸프로필아민, 에틸프로필아민 또는 디이소프로필아민, 또는 동일하거나 상이한 측쇄 길이를 갖는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 잔기를 갖는 3차 지방족 아민, 특히 트리프로필아민, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 디메틸에틸아민 또는 메틸에틸프로필아민, 또는 이것들의 유도체의 첨가를 통해 설정된다.

[0035] 게다가 또다른 가능성은, 염기성 물질(들)을, 라텍스의 임계 응고 농도 미만의 농도의 무기 1가, 2가 또는 3가 염, 예를 들면 염화나트륨, 염화칼슘 또는 염화알루미늄과 혼합하는 것이다. 수성상 내의 이러한 유형의 염의 농도는 0.1 mol/ℓ 미만인 것이 바람직하다. 원하는 pH를 달성하기 위해서는, 산, 예를 들면 무기 산, 바람직하게는 염산, 황산, 인산 또는 질산, 또는 유기 산, 바람직하게는 포름산, 아세트산 또는 프로피온산, 또는 이것의 염을 첨가할 수 있다.

[0036] 해당 분야의 숙련자라면, pH를 상기에서 언급된 범위 내로 설정하는데 필요한 산-염기 평형 법칙을 알 것이다. 아민을 바람직하게 사용하는 경우, 0.0001 내지 5.6 mol/ℓ, 바람직하게는 0.001 내지 1.2 mol/ℓ, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.5 mol/ℓ의 수성상 내 염기의 농도를 사용하는 것이 권장된다.

[0037] 사용되는 물의 품질은 일반적으로 사용가능한 정도일 수 있거나, 비교적 낮은 이온 함량을 갖는 물도 사용될 수 있으며; 낮은 이온 함량을 갖는 물을 사용하는 것이 바람직하고, 탈이온수가 특히 바람직하다.

[0038] 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 공정의 절차에서, 사용된, 단계(2)에서 유기상과 접촉되는 수성상은 상기에서 언급된 염기성 pH를 갖지 않지만, 그 대신에, 단계(2)에서 유기상과 무기상이 접촉할 때, 유기상이 6 이상, 바람직하게는 7 내지 14, 특히 바람직하게는 9 내지 13의 범위의 pH를 제공하기에 충분한 양의 염기를 포함하는 정도로, 수성상이 3 이상, 바람직하게는 4 내지 8, 특히 바람직하게는 5 내지 8의 pH를 가질 수 있다. 유기상 내의 염기의 양은, 상기의 보다 이전의 단락에서 기술된 바와 같이, 카르복실화된 니트릴 고무의 중합 및 후처리 공정으로부터 유래되거나, 재순환된 용매의 사용으로부터 유래될 수 있다. 따라서 이러한 대안적인 실시양태에서는, 개별적으로 염기를 수성상에 첨가하지 않아도 된다.

[0039] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 용해를 통상적인 용기 또는 반응기에서 수행할 수 있다. 한 바람직한 양태는 해당 분야의 숙련자에게 공지된 통상적인 교반기 장치가 장착된 교반 컨테이너, 예를 들면 블레이드 교반기, 예를 들면 교차-블레이드 교반기 및 경사/블레이드 교반기, 프로펠러 교반기, 게이트 교반기 및 임펠러 교반기에 의해 제공된다. 교반 컨테이너는 배플을 가질 수 있다.

[0040] 이어서 상기 유기상을 수성상과 접촉시키고, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 침전시키고, 본 발명에 따른 현탁액을 형성한다.

[0041] 이러한 침전 공정 동안에는, 침전제, 이 경우에는 언급된 pH를 갖는 물을 첨가함으로써, 니트릴 고무를, 완전히 또는 부분적으로 불용성인 고체의 형태로서, 유기상으로부터 분리한다. 여기서 다양한 공정-기술 변형양태가 사용될 수 있다. 침전 공정의 한 바람직한 변형양태는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 유기 용액을 포함하는 교반 컨테이너 내로 수성상을 흘려보내는 것이다. 첨가를 바람직하게는, 팁(tip) 공급을 통해, 100 초 미만, 특히 바람직하게는 30 초 미만의 최소 시간 내에 수행한다. 교반 컨테이너는 해당 분야의 숙련자에게 공지된 통상적인 교반기 장치를 갖는다. 다만 교반기, 예를 들면 다만 경사-블레이드 교반기 또는 다만 MIG 교반기가 바람직하다. 교반 컨테이너에서의 전력 소비량은 바람직하게는 3 내지 0.001 W/ℓ, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.01 W/ℓ이다. 교반 컨테이너는 통상적으로 교반기 장치 뿐만 아니라 배플도 포함한다. 침전 공정에 필요한 시간은 첨가 시간과 혼합 시간의 총합이다. 산업적으로 작동되는 교반 탱크를 위한 혼합 시간은, 해당 분야의 숙련자들이 알고 있듯이, 전형적으로 짧고, 100 초 이하의 범위이다. 부피를 기준으로 하는 비 에너지 소비량을, 침전 공정에 필요한 시간과 전력 소비량을 곱함으로써 계산한다. 따라서 침전 공정을 위한 에너지 소비량은, 상기 숫자 데이터로부터 계산될 수 있는 바와 같이, 바람직하게는 6 *

10^5 J/m^3 미만, 특히 바람직하게는 $3.3 * 10^4 \text{ J/m}^3$ 미만이다.

- [0042] 침전 공정의 또다른 바람직한 변형양태에서는, 유기상을 수성상과 연속적으로 접촉시킨다. 여기서는 혼합 노즐을 사용하는 것이 특히 바람직하며, 또다른 바람직한 변형양태는 고정식 혼합기를 사용하여 작동된다. 또다른 바람직한 변형양태에서, 혼합 노즐과 고정식 혼합기는 직렬로 연결된다. 혼합 노즐 및 고정식 혼합기는 해당 분야의 숙련자에게 공지되어 있고 종래 기술에 따라 디자인될 수 있다. 혼합 노즐 및 고정식 혼합기에서의 압력 손실분은 바람직하게는 10 bar 미만, 특히 바람직하게는 1 bar 미만, 매우 특히 바람직하게는 100 mbar 미만이다. 부피를 기준으로 하는 비 에너지 소비량은, 해당 분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이, 압력 손실분으로부터 직접 계산될 수 있고, 따라서 바람직하게는 10^6 J/m^3 미만, 특히 바람직하게는 10^5 J/m^3 미만, 매우 특히 바람직하게는 10^4 J/m^3 미만이다. 해당 분야에 공지된 기타 혼합 장치를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 연속식으로 작동되는 교반 탱크 또는 회전자-고정자 시스템이 있을 수 있다. 침전 공정을 위한 연속식으로 작동되는 교반 탱크의 경우, 두 성분들의 공급은 예를 들면 연속적이거나 펄스화될 수 있다.
- [0043] 원칙적으로, 낮은 에너지 소비량을 갖는 산업적 공정이 바람직한데, 왜냐하면 이러한 공정은 에너지를 절약하고, 덜 복잡하고 비용이 덜 드는 장치를 필요로 하기 때문이다.
- [0044] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 포함하는 유기 용매의 질량 대 수성상의 질량비는 통상적으로 50:1 내지 1:1, 바람직하게는 30:1 내지 3:1, 특히 바람직하게는 15:1 내지 4:1이다.
- [0045] 단계(2)에서의 침전 공정의 개별적인 경우에서, 침전 조건에 따라, 적은 구성비율의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무가 5 마이크로미터 초과 입자 직경을 갖는 비교적 굵은 입자 형태로 제조될 수 있다. 그러나, 이러한 굵은 입자의 분율은, 침전된 입자의 총량을 기준으로, 통상적으로 2 % 이하이고, 종종 이보다도 훨씬 더 낮다. 상기 굵은 입자 분획을 침강, 경사분리 또는 여과를 통해 제거하는 것이 권장할만하다. 이것을 채용해시키고 단계(1)에서 침전 공정으로 복귀시킬 수 있다.
- [0046] 그 다음 단계에서는, 유기 용매를, 단계(2)에서 수득된 현탁액으로부터 완전히 또는 부분적으로 제거한다. 단계(3) 이후에 존재하는 본 발명에 따른 미립자 현탁액이, 전체 현탁액을 기준으로, 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 용매를 보유하는 것이 유리하다고 밝혀졌다.
- [0047] 원하는 농도를 설정하기 위해서, 용매-제거 공정과 동시에 또는 이후에, 임의로, 추가의 단계에서, 특정 분량의 물을 제거하거나, 염기성 물질을 완전히 또는 어느 정도 제거할 수 있다.
- [0048] 단계(3) 이후에, 고무는, 동적 광 산란에 의해 결정시 0.05 내지 0.9 마이크로미터의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 미립자 현탁액의 형태로 존재한다. 굵은 입자 분획의 사전 제거가 수행되는 정도로, 상기 굵은 입자 분획이 제거될 때까지는 평균 입자 직경의 결정을 연기한다. 5 마이크로미터 이상의 직경을 갖는 굵은 입자를 제거하는 것이 유리하다고 밝혀졌다.
- [0049] 용매를 제거하는 방법 및 임의의 추가의 농축 공정의 예에서, 침전 공정을 통해 수득된 현탁액을 증발시킴으로써 농축시킬 수 있다. 이를 위해서, 현탁액을 승온 및/또는 감압에 노출시키는 것이 바람직하다. 온도는 바람직하게는 30 내지 100 °C의 범위이고, 압력은 바람직하게는 20 내지 1000 mbar(절대압력)의 범위이다. 증발 농축 공정을 해당 분야의 숙련자에게 공지된 장치, 예를 들면 교반 컨테이너, 낙하막 증발기, 순환 증발기 또는 증류 칼럼에서 수행한다. 교반 탱크가 바람직하다. 낮은 에너지를 갖는 적합한 코팅, 예를 들면 플루오로중합체, 예를 들면 PTFE 또는 PVDF를 통해, 장치의 주어진 표면 및 배관에 대한 현탁액의 임의의 부착을 최소화시킬 수 있다.
- [0050] 교반 탱크에서의 증발을 통한 한 바람직한 농축 방법은, 하기에서 "배치(batch)", "공급 배치(fed batch)" 및 "콘티(conti)"라고 지칭된 다양한 변형양태를 갖는다.
- [0051] "배치" 변형양태에서는, 현탁액은 증발 농축의 개시 시점에서의 교반 탱크 내의 최초 충전물로서 작용하며, 원하는 물 및 잔여 용매의 농도에 도달될 때까지, 압력을 단계식 또는 연속식으로 감소시키고/시키거나 온도를 단계식 또는 연속식으로 상승시키면서 이러한 공정을 진행한다. 침전 공정을 교반 컨테이너에서 수행하는 경우, 증발 농축 공정을 유리하게는 동일한 교반 컨테이너에서 수행할 수 있다. 이러한 변형양태에서 현탁액의 양은 출발 물질에 대해 매우 작기 때문에, 교반 컨테이너 내의 총 부피의 50 내지 90 %가 증발될 때 증발 농축 공정을 종결하고 이러한 공정을 또다른 교반 컨테이너에서 계속하는 것이 유리할 수 있다. 다양한 배치로부터의 현탁액들을 합하고, 동일하거나 또다른 교반 컨테이너에서 증발 농축 공정을 계속하는 것도 때때로 권장할만할 수

있다.

- [0052] "공급 배치" 변형양태에서는, 침전 공정으로부터의 현탁액을 우선 교반 컨테이너에 충전시키고, 증발 농축 공정을 개시한다. 침전 공정으로부터의 신선한 현탁액을 도입시키는데, 현탁액의 양은 증발에 의해 제거되는 용매와 물의 양과 동일하기 때문에, 교반 컨테이너 내의 충전 수준은 거의 동일하게 유지된다. 종결 무렵에, 침전 공정으로부터의 신선한 현탁액의 도입을 종결시키고, 증발 농축 공정의 나머지 부분을 수행한다. 여기서 현탁액은, 연속식 침전 공정으로부터, 또는 예를 들면 교반 탱크에서의 배치식 침전 공정으로부터 도입될 수 있다.
- [0053] "배치" 또는 "콘터" 변형양태의 한 바람직한 실시양태에서는, 보다 우수한 열 투입을 달성하여 증발 농축 공정에 필요한 시간을 단축시키기 위해서, 컨테이너 내용물의 스트림을 컨테이너로부터 제거하고, 열교환기를 사용하여 가열하고, 컨테이너로 복귀시킨다.
- [0054] "배치" 또는 "콘터" 변형양태의 또다른 바람직한 실시양태에서는, 마찬가지로 컨테이너 내용물의 스트림을 컨테이너로부터 제거하고, 이어서 두 가지의 상을 갖고서 작동되는 열교환기, 예를 들면 낙하막 증발기, 다수의 상을 갖고서 작동되는 나선형 튜브, 다수의 상을 갖고서 작동되는 튜브-번들 열교환기, 또는 박막 증발기를 사용하여, 에너지를, 열 형태로서, 또는 박막 증발기의 경우에는, 열 및 기계적 에너지의 형태로서 상기 스트림 내로 투입시키고, 용매의 일부를 기체 형태로서 증발을 통해 제거한다.
- [0055] "콘터" 변형양태에서는, 본질적으로 연속적인 현탁액의 스트림을 교반 컨테이너에 도입시킨다. "본질적으로 연속적인"이란, 스트림이 특정한 시간 동안에는 끊길 수 있음을 의미한다. 용매 및 물을 증발을 통해 지속적으로 제거한다. 배출 스트림이 교반 컨테이너로부터 제거되며, 따라서 컨테이너의 충전 수준은, 일단 임의의 충전 절차가 종결되면, 어떻게든 더 변하지는 않는다. 증발 농축 공정을 위해 사용된 탱크 내에서의 압력 및 온도에 따라, 이러한 공정으로부터 수득된 현탁액은 특정량의 용매를 보유하기 때문에, 그 이후에 "공급 배치" 또는 "배치" 증발 농축 공정을 수행하는 것이 유리하다.
- [0056] 현탁액의 안정성을 이유로, 유리한 것으로 밝혀진 증발 농축 공정은, 전체 공정에 걸쳐 현탁액의 pH가 6 내지 13, 특히 바람직하게는 8 내지 13의 범위 내에서 유지되는 공정이다. 사용된 염기에 따라, 요구되는 pH를 유지하기 위해서, 증발 농축 공정 이전, 동안 및/또는 이후에 현탁액에 염기 또는 산을 첨가하는 것이 권장할만할 수 있다. 사용될 수 있는 염기는 예를 들면 상기에서 수성상의 제조에 대해서 언급된 것과 동일한 아민, 및 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 인산나트륨, 인산칼륨 및 인산리튬이다. 사용될 수 있는 산은 예를 들면, 염산, 아세트산, 포름산, 황산 또는 인산이다. 염산이 바람직하다.
- [0057] 또다른 바람직한 농축 방법에서는, 중합체성 결합제, 예를 들면 알긴산염을 현탁액에 첨가하고, 이어서 원심분리 또는 중력 하에서의 침강을 통해 분리를 수행하고, 이어서 농축물 형태로서 재분산시킨다.
- [0058] 또다른 바람직한 농축 방법은 침전 공정 이후에 현탁액에 침전제를 첨가함을 통한 추출을 포함한다. 상기 추출제는 바람직하게는 하기 조건을 충족시켜야 한다: (i) 물과 비혼화성일 것, (ii) 용매에 가용성일 것, (iii) 고무를 위한 용매가 아닐 것, 및 (iv) 물에 대해 충분한 밀도차를 가질 것. 그리고 특히 바람직하게는 하기의 추가의 조건을 충족시켜야 한다: (v) 용매의 증기압보다 높은 증기압을 가질 것, 및 (vi) 될 수 있는 한 용매와 공비물을 형성하지 않을 것. 바람직한 추출제는 6 개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 10 개 이상의 탄소 원자를 갖는 선형, 고리형 또는 분지형 알칸이다. 헥사데칸이 특히 바람직하다. 침전된 중합체 입자와 추출제의 접촉을 바람직하게는 해당 분야의 숙련자에게 공지된 혼합 장치, 예를 들면 교반 컨테이너에서 수행한다. 그 결과 용매의 많은 부분이 추출제상으로 이동하는 반면에, 카르복실화된 니트릴 고무의 현탁액은 잔여 수성상 내에 잔류한다. 이어서 공지된 장치, 예를 들면 액적의 침강을 개선하는 내부장치를 가질 수 있는 침강기 또는 원심분리기에서 상분리를 수행한다.
- [0059] 원하는 고체 농도에 도달될 때까지 본 발명에 따른 현탁액을 농축시킨다. 본 발명에 따른 현탁액 내의 고체의 농도는 통상적으로 10 내지 65 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 55 중량%, 특히 25 내지 51 중량%이다.
- [0060] 증발 및/또는 추출을 통한 농축 공정은, 본 발명에 따른 현탁액 뿐만 아니라, 침전 공정으로부터 제거된 용매, 때때로, 사용될 수 있는 임의의 추출 공정으로부터의 기타 용매, 분리된 물 및 때때로 휘발성 염기도 제공한다. 본 발명에 따른 공정의 비용-효과를 증가시키기 위해서는, 상기 물질들을 서로 분리하고 이것들을 재순환시키는 것이 유리하다고 밝혀졌다. 분리 공정을 바람직하게는 하나 이상의 증류 칼럼에서 수행하며, 이것들을 배치식으로 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 이러한 증류 칼럼들은 해당 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 종래

기술에 따라 디자인될 수 있다. 단계(2)에서의 침전 공정으로부터 나온 용매 및 추출 공정을 위해 사용될 수 있는 용매를, 각각, 고무를 위한 용매의 형태 및 추출제의 형태로서 공정으로 재도입시킨다. 유기 용매가 물과 공비물을 형성하는 경우, 또는 공비물이, 물, 용매 및 추출제를 포함하는, 생성될 수 있는 임의의 3성분 혼합물을 형성하는 경우, 해당 분야의 숙련자에게 공지된, 공비물의 분리를 위한 방법, 예를 들면 두 상이한 압력 수준에서의 증류를 사용해야 한다.

[0061] 바람직하게 아민을 염기성 물질로서 사용하는 경우, 아민을 용매로부터 분리하는 추가의 분리 단계를 수행하는 것이 때때로 권장할만하다. 이를 마찬가지로 증류 칼럼에서 수행할 수 있다. 상기 증류 칼럼을, 예를 들면 분할된 칼럼에서는, 물 및 용매를 분리하기 위한 기타 증류 칼럼과 조합하여, 단일 칼럼을 형성할 수 있다. 산 관능기를 사용하여, 아민을 증기 스트림으로부터 또는 용매로부터 제거할 수도 있다. 예를 들면, 산성 액체(예를 들면 황산)로써 세척하거나 이온교환기를 사용하거나 산성 화합물을 사용하여 침전시킴으로써, 이를 달성할 수 있다.

[0062] 물의 비등점보다 낮은 비등점을 갖고 완전히 해리된 형태로는 존재하지 않는 염기를 사용하는 경우, 바람직하게는 농축 공정 동안에, 보다 강한 염기, 예를 들면 수산화나트륨 용액을 사용함으로써 상기 염기를 대체하여 염기 교환을 달성할 수 있다.

[0063] <카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무>

[0064] 수성 현탁액 내에 존재하는 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무는 하나 이상의 공액화 디엔, 하나 이상의 α, β -불포화 니트릴 및 하나 이상의 추가의 카르복실화된 공중합성 터모노머로부터 유도된 반복 단위를 갖는 고무이고, 여기서 중합체 내로 도입된 디엔 단량체의 C=C 이중결합의 50 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상, 특히 바람직하게는 80 내지 100 %, 특히 90 내지 100 %가 수소화된다.

[0065] 공액화 디엔은 임의의 유형일 수 있다. (C_4-C_6) -공액화 디엔을 사용하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이것들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이것들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 매우 특히 바람직하다.

[0066] 사용되는 α, β -불포화 니트릴은 임의의 공지된 α, β -불포화 니트릴을 포함할 수 있고, (C_3-C_5) - α, β -불포화 니트릴, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이것들의 혼합물이 바람직하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0067] "카르복시-함유 터모노머"란 단량체 분자 내에 하나 이상의 카르복시기를 포함하는 단량체이거나 동일반응계에서 반응해서 하나 이상의 카르복시기를 방출할 수 있는 단량체를 의미한다.

[0068] 사용될 수 있는 카르복시-함유 공중합성 터모노머는 예를 들면 α, β -불포화 모노카르복실산, 이것의 에스테르 또는 아마이드, α, β -불포화 디카르복실산, 이것의 모노에스테르 또는 디에스테르 또는 상응하는 무수물 또는 아마이드를 포함한다.

[0069] 또한, 하나 이상의 (C_4-C_6) 공액화 디엔, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이것들의 혼합물의 반복 단위, 하나 이상의 (C_3-C_5) - α, β -불포화 니트릴, 바람직하게는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이것의 혼합물의 반복 단위, 및 α, β -불포화 모노카르복실산, 이것의 에스테르, 이것의 아마이드, α, β -불포화 디카르복실산, 이것의 모노에스테르 또는 디에스테르, 또는 이것의 상응하는 무수물 또는 아마이드 중에서 선택된 하나 이상의 기타 카르복실화된 공중합성 단량체의 반복 단위를 포함하는, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 수성 현탁액이 바람직하다.

[0070] 사용될 수 있는 바람직한 α, β -불포화 모노카르복실산은 아크릴산 및 메타크릴산이다. α, β -불포화 모노카르복실산의 에스테르, 바람직하게는 이것의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 사용할 수도 있다. α, β -불포화 모노카르복실산의 알킬 에스테르, 특히 C_1-C_{18} 알킬 에스테르가 바람직하고, 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 특히 C_1-C_{18} 알킬 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. α, β -불포화 모노카르복실산의 알콕시알킬 에스테르도 바람직하고, 아크릴산 또는 메타크릴산의 알콕시알킬 에스테르, 특히 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_2-C_{12} 알콕시알킬 에스테르, 매우 특히 바람직하게는 메톡시메틸 아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트

가 특히 바람직하다. 알킬 에스테르와, 예를 들면 상기에서 언급된 것들과, 예를 들면 상기에서 언급된 형태의, 알콕시알킬 에스테르의 혼합물을 사용할 수도 있다. 시아노알킬기 내에 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 시아노알킬 아크릴레이트 및 시아노알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 α -시아노에틸 아크릴레이트, β -시아노에틸 아크릴레이트 및 시아노부틸 메타크릴레이트를 사용할 수도 있다. 히드록시알킬기의 C 원자의 개수가 1 내지 12인 히드록시알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 3-히드록시프로필 아크릴레이트를 사용할 수도 있다. 플루오르-치환된 벤질-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 바람직하게는 플루오로벤질 아크릴레이트 및 플루오로벤질 메타크릴레이트를 사용할 수도 있다. 플루오로알킬-함유 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 바람직하게는 트리플루오로에틸 아크릴레이트 및 테트라플루오로프로필 메타크릴레이트를 사용할 수도 있다. 아미노-함유 α , β -불포화 카르복실산 에스테르, 예를 들면 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 아크릴레이트도 사용할 수 있다.

- [0071] 사용될 수 있는 기타 공중합성 단량체는 α , β -불포화 디카르복실산, 바람직하게는 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 및 메사콘산, 또는 α , β -불포화 디카르복실산 무수물, 바람직하게는 말레산 무수물, 푸마르산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 및 메사콘산 무수물이다.
- [0072] 예를 들면 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬, 특히 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 3차-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실, 시클로알킬, 바람직하게는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, 특히 바람직하게는 C_6 - C_{12} 시클로알킬, 알킬시클로알킬, 바람직하게는 C_6 - C_{12} 알킬시클로알킬, 특히 바람직하게는 C_7 - C_{10} 알킬시클로알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6 - C_{14} 아릴, 모노에스테르 또는 디에스테르의 형태의, α , β -불포화 디카르복실산의 모노에스테르 또는 디에스테르를 사용할 수도 있고, 디에스테르의 경우에는 이것들은 혼합된 에스테르일 수도 있다.
- [0073] α , β -불포화 디카르복실산 모노에스테르의 예는
- [0074] - 말레산의 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노프로필 말레에이트 및 모노-n-부틸 말레에이트;
- [0075] - 말레산의 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트 및 모노시클로헵틸 말레에이트;
- [0076] - 말레산의 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트;
- [0077] - 말레산의 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 말레에이트;
- [0078] - 말레산의 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 말레에이트;
- [0079] - 푸마르산의 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노프로필 푸마레이트 및 모노-n-부틸 푸마레이트;
- [0080] - 푸마르산의 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레이트 및 모노시클로헵틸 푸마레이트;
- [0081] - 푸마르산의 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트;
- [0082] - 푸마르산의 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 푸마레이트;
- [0083] - 푸마르산의 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 푸마레이트;
- [0084] - 시트라콘산의 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 시트라코네이트, 모노에틸 시트라코네이트, 모노프로필 시트라코네이트 및 모노-n-부틸 시트라코네이트;
- [0085] - 시트라콘산의 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트 및 모노시클로헵틸 시트라코네이트;
- [0086] - 시트라콘산의 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트;
- [0087] - 시트라콘산의 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 시트라코네이트;

- [0088] - 시트라콘산의 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 시트라코네이트;
- [0089] - 이타콘산의 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 이타코네이트, 모노에틸 이타코네이트, 모노프로필 이타코네이트 및 모노-n-부틸 이타코네이트;
- [0090] - 이타콘산의 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트 및 모노시클로헵틸 이타코네이트;
- [0091] - 이타콘산의 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트;
- [0092] - 이타콘산의 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 이타코네이트;
- [0093] - 이타콘산의 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 이타코네이트;
- [0094] - 메사콘산의 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 메사콘산의 모노에틸에스테르
- [0095] 를 포함한다.
- [0096] 사용되는 α, β -불포화 디카르복실산 디에스테르는 상기에서 언급된 모노에스테르를 기재로 하는 유사한 디에스테르를 포함할 수 있고, 여기서 에스테르들은 화학적으로 상이할 수 있다.
- [0097] 사용되는 카르복실화된, 부분적으로 또는 완전히 수소화된 니트릴 고무 내에서의 공액화된 공액화 디엔과 α, β -불포화 니트릴의 구성비율은 매우 다양할 수 있다. 공액화 디엔의 구성비율 또는 총합은 전체 중합체를 기준으로 통상적으로 40 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 60 내지 85 중량%의 범위이고, α, β -불포화 니트릴(들)의 구성비율 또는 총합은 전체 중합체를 기준으로 통상적으로 9.9 내지 59.9 중량%의 범위, 바람직하게는 14 내지 40 중량%의 범위이고, 카르복실화된 단량체의 구성비율은 전체 중합체를 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이고, 세 가지의 모든 단량체들의 구성비율들의 합은 항상 100 중량%이어야 한다.
- [0098] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 무니 점도(ML(1+4, 100 °C))는 1 내지 160 무니 단위, 바람직하게는 15 내지 150 무니 단위, 특히 바람직하게는 20 내지 150 무니 단위, 특히 25 내지 145 무니 단위이다. 무니 점도(ML(1+4, 100 °C))의 값을, 전단 디스크 점도계를 사용하여, 100 °C에서 DIN 53523/3 또는 ASTM D1646에 따라 결정한다.
- [0099] 사용된, 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무의 다분산도 $PDI = M_w/M_n$ (여기서 M_w 는 중량 평균 분자량이고, M_n 은 수평균 분자량임)는 전형적으로 2.0 내지 6.0의 범위, 바람직하게는 2.0 내지 5.0의 범위이다.
- [0100] 해당 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 사용하여, 즉 통상적으로는 상기에서 언급된 적당한 단량체를 유화 중합시켜 카르복실화된 니트릴 고무를 형성하고, 이어서 유기 용액, 예를 들면 클로로벤젠 또는 아세톤 중의 균질 또는 불균질 촉매를 사용하여 수소화시킴으로써, 물질을 합성할 수 있다.
- [0101] 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무는, 예를 들면 랑세스 도이칠란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)의 테르반(Therban, 등록상표) XT VP KA 8889의 상표로서 상업적으로 입수가 가능하다.
- [0102] 본 발명에서, 100 중량부의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로 1 중량부 이하의 양으로 본 발명에 따른 현탁액 내에 존재하는 "유화제"는, 통상적으로 수중유적형 유화액을 안정화시키는데 사용되는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 유화제이다. 이러한 효과는, 유화제에 의해 초래된, 유기 중합체상과 수성상 사이의 표면장력의 감소를 기반으로 한다. 특히 유화제의 정의에는, 유기상과 수성상 사이의 표면장력 값이 10 mN/m 미만, 바람직하게는 1 mN/m 미만이도록 하는 유화제가 포함된다.
- [0103] 예를 들면, 이러한 정의에는 친수성 말단기, 바람직하게는 술포산염 말단기, 황산염 말단기, 카르복실산염 말단기, 인산염 말단기 또는 암모늄 말단기를 갖는, 8 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소가 포함된다. 이러한 정의에는 관능기를 갖는 비이온성 계면활성제, 예를 들면 폴리알콜, 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르가 포함된다. 이러한 정의에는 지방산염, 예를 들면 올레산의 나트륨 및/또는 칼륨염, 알킬아릴술포산 및 나프틸술포산의 상응하는 염이 포함되고, 이것의 축합물, 예를 들면 포름알데히드와의 축합물도 포함되고, 알킬숙신산 및 알킬술포숙신산의 상응하는 염도 포함된다.

- [0104] 본 발명은, 본 발명에 따른 수성 현탁액과 기재 물질을 접촉시킴으로써, 바람직하게는 플라스틱, 금속 또는 섬유, 특히 바람직하게는 유리 섬유, 금속 섬유 또는 합성 유기 섬유, 특히 폴리에스테르 섬유, 및 지방족 및/또는 방향족 폴리아미드, 또는 폴리비닐 알콜의 기재 물질을 코팅하는 공정을 추가로 제공한다.
- [0105] 상기에서 언급된 각각의 섬유는 스테이플 섬유, 필라멘트, 코드 또는 로프의 형태로서 사용될 수 있다.
- [0106] 따라서, 본 발명은
- [0107] (a) 본 발명에 따른 수성 현탁액,
- [0108] (b) 수지 및/또는 경화제를 포함하는 혼합물, 바람직하게는 레조르시놀/포름알데히드, 레조르시놀/클로로페놀/포름알데히드, 이소시아네이트, 캡핑된 이소시아네이트, 우레아 유도체 또는 이것들의 혼합물 및
- [0109] (c) 임의로 하나 이상의 기타 고무 첨가제, 바람직하게는 가교제, 가교 촉진제 및 충전제, 특히 카본블랙 또는 무기 충전제를 포함하는 결합제 조성물을 추가로 제공한다.
- [0111] 특히 바람직하게는 상기에서 언급된 기재 물질을 코팅하는데 사용되는 결합제 조성물은 (a) 본 발명에 따른 현탁액, 및 (b) 레조르시놀-포름알데히드 혼합물을 포함한다.
- [0112] 혼합물(b) 내의 레조르시놀 대 포름알데히드의 중량비는 바람직하게는 1:(0.5 내지 3), 바람직하게는 1:(1 내지 2)이다. 레조르시놀-클로로페놀-포름알데히드 혼합물(예를 들면 2,6-비스(2,4-디히드록시페닐메틸)-4-클로로페놀-포름알데히드 혼합물)도 혼합물(b)로서 유리하다고 밝혀졌다.
- [0113] 레조르시놀-포름알데히드 혼합물(b)은, 라텍스 내에 존재하는 100 중량부의 카르복실화된, 완전히 또는 부분적으로 수소화된 니트릴 고무를 기준으로, 10 내지 180 중량부의 함량(건조)을 가질 수 있다.
- [0114] 유리 섬유가 사용되는 경우, 레조르시놀-포름알데히드 혼합물(b) 대 HXNBR 라텍스(건조)의 중량비는 1:(5 내지 15), 바람직하게는 1:(8 내지 13), 합성 유기 섬유의 경우에는 1:(3 내지 10), 바람직하게는 1:(5 내지 8)이어야 한다.
- [0115] 결합제 조성물은, 본 발명에 따른 현탁액(a) 및 혼합물(b)과 함께, 하나 이상의 추가의 라텍스(d)를, 이것이 기재 물질의 코팅 동안에 근본적인 성질을 불리하게 변경시키지 않는 한, 포함할 수 있다. 적합한 물질의 예는 스티렌-부타디엔 공중합체를 기재로 하는 라텍스 및 이것의 변형물, 또는 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 또는 삼원공중합체를 기재로 하는 라텍스 및 이것의 변형물, 천연 고무 라텍스 및 이것의 변형물, 비닐피롤리돈(VP) 라텍스 및 이것의 변형물, 클로로솔폰 고무(CSM) 라텍스 및 이것의 변형물, 및 클로로프렌(CR) 라텍스 및 이것의 변형물이다.
- [0116] 기재 물질, 특히 섬유를 코팅하는데 사용되는 결합제 조성물의 양은 유리 섬유의 경우에 통상적으로 10 내지 25 중량%의 범위, 바람직하게는 15 내지 20 중량%의 범위, 또는 합성 유기 섬유의 경우에 바람직하게는 3 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 8 중량%이다.
- [0117] 일단 결합제 조성물을 섬유 또는 직물에 도포하고 나면, 습윤된 섬유/직물을 전형적으로 유리 섬유의 경우에 120 내지 350 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C, 또는 합성 유기 섬유의 경우에 140 내지 250 °C에서 건조시킨다.
- [0118] 본 발명에 따른 현탁액을 기재로 하는 상기 결합제 조성물의 특징은, 이것이 사용되는 경우, 이것은 코팅된 기재 물질이 파문된 기타 고무를 위한 탁월한 접착 촉진제라는 것이다. 몇몇 섬유의 경우, 결합제 조성물을 도포하기 전에, 이소시아네이트 또는 에폭사이드 또는 이것들의 혼합물로 이루어진 용액으로써 섬유를 습윤시킴으로써, 결합성을 추가로 개선할 수 있다. 이어서 섬유를 건조시킨 후, 기술된 바와 같이 결합제 조성물으로써 습윤시킨다. 건조 온도는 상기에서 기술된 경우에서보다 약간 더 낮다.
- [0119] 본 발명은 상기에서 언급된 코팅 공정에 의해 취득될 수 있는 코팅된 기재 물질을 추가로 제공한다.
- [0120] 본 발명은, 코팅된 기재 물질을 하나 이상의 기타 고무와 보조제의 혼합물 내에 파문고 가황시킴을 특징으로 하고, 여기서 고무는 바람직하게는 NR, BR, SBR, EPM, EPDM, ECO, EVM, CSM, ACM, VMQ, FKM, NBR, HNBR 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고 보조제는 바람직하게는 충전제, 가교제 및 가교 촉진제인, 복합 물질의 제조 공정을 추가로 제공한다.

[0121] 사용될 수 있는 충전제, 가교제 및 가교 촉진제는 해당 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 것이며, 예를 들면 사용된 가교제는 과산화물 가교 시스템 또는 황 및/또는 티우람을 기재로 하는 시스템을 포함할 수 있다. 적합한 첨가제는 특히, 본 발명에 따른 현탁액을 갖는 기술된 기재 물질, 특히 섬유 형태의 기재 물질에 대한 고무의 결합을 추가로 개선하는 첨가제이다.

[0122] 복합 물질을 제조하기에 적합한 가황 조건은 해당 분야의 숙련자에게 잘 공지되어 있다.

[0123] 복합 물질은 바람직하게는 임의의 유형의 강화된 물품 형태로서, 특히 바람직하게는 임의의 유형의 섬유-강화된 물품 형태로서, 특히 임의의 유형의 드라이브 벨트, 멤브레인, 벨로우, 에어 스프링, 고무 머슬(rubber muscle) 및 호스 형태로서, 다양한 응용 분야를 갖는다.

[0124] <실시예>

사용된 하기 실시예:

카복실화된, 수소화된 니트릴 고무	아크릴로니트릴 함량 (중량%)	부타디엔 함량 (중량%)	RDB*	무니 점도 (ML 1+ 4, 100 °C)
테르반(등록상표) XT VP KA 8889 (아크릴로니트릴/부타디엔/메타크릴산의 수소화된 삼원공중합체) (하기에서 "HXNBR-1"이라고도 지칭됨)	33	62	3.5	77
HXNBR-2 (아크릴로니트릴/부타디엔/말레산의 모노 에틸 에스테르의 수소화된 삼원공중합체)	34	61	<0.9	83
HXNBR-3 (아크릴로니트릴/부타디엔/말레산의 모노 에틸 에스테르의 수소화된 삼원공중합체)	43	52	<0.9	106
테르반(등록상표) A 3407 (아크릴로니트릴/부타디엔의 수소화된 공중합체)	34	66	<0.9	70

* RDB: 잔여 이중결합 함량

[0125]

[0126] 코락스(Corax, 등록상표) N550: N550 카본블랙, 에보닉(Evonik) - 대구사 게엠베하(Degussa GmbH)

[0127] 루보막스(Luvomaxx, 등록상표) CDPA: 4,4-비스(1,1-디메틸벤질)디페닐아민, 레만 앤드 보스 앤드 캄파니 (Lehmann & Voss & Co.)

[0128] 마글리트(Maglite, 등록상표) DE: 산화마그네슘, 레만 앤드 보스 앤드 캄파니

[0129] 페나콜리트(Penacolite) R50: 레조르시놀-포름알데히드 용액, 수중 50 %, 캐슬 케미칼즈 리미티드(Castle Chemicals Ltd)

[0130] 페르카독스(Perkadox, 등록상표) 14-40: 실리카 상에 지지된 디(3차-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 40 % 활성, 악조 노벨 케미칼즈 게엠베하(Akzo Nobel Chemicals GmbH)

[0131] TAIC: 트리알릴 이소시아누레이트, 케틀리츠 케미 게엠베하 앤드 캄파니(Kettlitz Chemie GmbH & Co.)

[0132] 테르반 ART VP KA 8796: 테르반 3467(34 중량%의 아크릴로니트릴 및 66 중량%의 부타디엔을 갖는 HNBR) 및 징크 디아크릴레이트로 이루어진 마스터배치, 랑세스 도이칠란트 게엠베하

[0133] 볼카실(Vulkasil) A1: 실리카, 랑세스 도이칠란트 게엠베하

[0134] 볼카녹스(Vulkanox, 등록상표) ZMB2: 메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸 아연염, 랑세스 도이칠란트 게엠베하

[0135] 징콕시드 아크티브(Zinkoxid Aktiv): 산화아연, 랑세스 도이칠란트 게엠베하

[0136] <실시예 1 내지 8 : 아세톤성 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>

[0137] 라텍스를 하기와 같이 제조하였다. 여기서 특별히 선택된 공정 매개변수는 표 1에 명시되어 있다. 실험을 실온 및 대기압에서 수행하였다. 실온은 22 +/- 2 °C를 의미한다.

[0138] 표 1에서 명시된 함량의 완전히 용해된 HXNBR-1을 갖는 아세톤성 용액(10 g)은, 비드-림을 갖는(beaded-rim) 50 ml 용량의 병에서 초기 충전물로서 작용하였다. 이어서, 마찬가지로 표 1에 명시된 염기를 사용함으로써 표 1

에서 명시된 pH로 조절된 물을, 주사기를 사용하여, 가능한 한 신속하게 첨가하면서 이 혼합물을 자석 교반기로써 최대 속도에서 교반하였다. 이어서 결과로서 생기는 현탁액을, 회전 증발기를 사용하여, 아세톤 용매로부터 단리시키고, 소량의 굵은 입자를 경사분리하여 제거하였다. 잔여 HXNBR-1 현탁액을 사용하여, 첫째로, 말베른(Malvern)의 제타사이저(ZetaSizer) 3000 HS를 사용하는 동적 광 산란을 통해 HXNBR-1 입자의 평균 입자 크기를 측정하였고, 둘째로, 메틀러(Mettler)의 모이스춰 애널라이저(Moisture Analyzer) LJ 16 수분측정용 천칭을 사용하여 고체 함량을 결정하였다. 표 1에 명시된 수득률은 수분측정용 천칭 상에서 측정된 HXNBR-1의 구성비율이다. 100 %를 약간 초과하는 값은 상기 방법의 칭량 허용도로부터 초래된 것이다. "n.d."란 수득률이 결정되지 않았음을 의미한다.

표 1

실시예	용액의 총중량을 기준으로 하는 HXNBR-1의 농도 [중량%]	수성상의 질량 [g]	염기	수성상의 pH	수득률 [%]	동적 광 산란에 의해 결정된 평균 입자 직경 [nm]
1	2	10	수산화나트륨 용액	12	99.9	205
2	1	10	-	7	n.d.	161
3	2	1	암모니아	12	n.d.	94
4	2	1	메틸아민	12	100.6	132
5	2	1	디메틸아민	12	97.9	158
6	2	1	에틸아민	12	99.4	152
7	2	1	디에틸아민	12	100.6	163
8	3	10	메틸아민	13	92.7	109

<실시예 9: 아세톤성 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>

2.5 중량%의 HXNBR-1을 함유하는 아세톤성 용액(6400 g)을, 3-단 교반기가 장착된, 10 ℓ 용량의 교반 컨테이너에 넣었다. 미리 디에틸아민을 사용하여 12.3의 pH로 조절된 물(640 g)을 6 초의 시간에 걸쳐 HXNBR-1 용액에 첨가하면서 교반을 병행하였다. 이어서 컨테이너 내의 압력을 250 mbar로 저하시키고, 물 및 아세톤을 200 내지 300 mbar의 압력에서 증류시킴으로써 제거하였다. 이를 위해, 벽 온도를 35 ℃로 상승시켰고; 3 시간 6 분 동안 실험을 수행한 후에, 컨테이너 내용물이 4.7 리터가 되었을 때, 온도를 45 ℃로 상승시켰고, 실험을 5 시간 33 분 동안 수행한 후에, 컨테이너 내용물이 1.6 리터가 되었을 때, 온도를 50 ℃로 상승시켰다. 실험을 6 시간 39 분 동안 수행한 후에, 컨테이너 내용물이 0.9 리터가 되었을 때, 압력을 100 mbar로 저하시켰다. 실험을 7 시간 1 분 동안 수행한 후에, 라텍스 545.8 g을 교반 컨테이너로부터 배출시켰다. 약간의 굵은 입자가 교반 컨테이너의 바닥 상에 침강되었고, 이것을 폐기하였다. 상기 굵은 입자의 양은 무시할만하였고, 따라서 결정되지 않았다. 평균 입자 직경은, 브루크하벤 인스트루먼트즈 코포레이션(Brookhaven Instruments Corporation)의 제타 플러스(Zeta Plus) 측정장치를 사용한 동적 광 산란에 의해 측정 시, 229 나노미터였다. 라텍스의 pH는 9.8이었다.

결과로서 생기는 라텍스를 1 리터 용량의 교반 컨테이너에 넣고, 50 ℃의 벽 온도 및 100 mbar의 압력에서 추가로 증류하였다. 2 시간마다 pH를 모니터링하였고, 0.1 몰 NaOH를 총 141 ml 첨가함으로써, pH를 9 초과 범위 내에서 유지하였다. 수산화나트륨 용액을 첨가한 결과로 염기 교환이 일어났다. 제거된 중간 샘플은 9.2의 pH 및 44.5 %의 고체 농도를 가졌다.

생성물은, 수산화나트륨 용액에 의해 안정화된, 50.7 %의 고체 함량, 9.35의 pH, 및 동적 광 산란에 의해 측정된 241 nm의 입자 직경을 갖는 HXNBR-1 라텍스였다.

<실시예 10: 아세톤성 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>

아세톤 150 kg 중의 HXNBR-1 14.8 kg의 용액을 실온에서 불활성화된(inertized) 교반 컨테이너 A에서 제조하였다. 상기 용액(48 kg) 및 추가로 아세톤 112 kg을, 25 ℃로 예열된 다단 교반기가 장착된 또다른 불활성화된 교반 컨테이너 B에 넣었다.

- [0146] 또다른 컨테이너 C에서, 탈이온수 16 kg을 디에틸아민 150 g과 혼합하였다. 물과 디에틸아민의 상기 혼합물을, 22 초의 시간 내에, 교반을 병행하면서 교반 컨테이너 B 내의 HXNBR-1의 아세톤성 용액에 첨가하고, 교반을 추가로 5 분 동안 계속하면서 HXNBR-1을 침전시켰다.
- [0147] 이어서 탱크 B의 벽 온도를 25 °C로부터 35 °C로 상승시키고, 1 시간 후에 45 °C로 상승시켰다. 이와 동시에 압력을 300 mbar로부터 400 mbar로 저하시키고, 물 및 아세톤을 증류시킴으로써 제거하면서 교반을 병행하였다. 4 시간 후에, 잔여 HXNBR-1 수중 현탁액을 중간 컨테이너 내로 배출시켰다.
- [0148] 이어서 HXNBR-1 용액을 충전하고 침전시키고 증발 농축시키는 이러한 절차를 2번 반복하였고; 마지막에는 결과로서 생기는 HXNBR-1 현탁액이 탱크 내에 잔류하였다. 최초 두 개의 배치로부터의 HXNBR-1 현탁액을 탱크에 충전하고, 증류 공정을 재개하였다. 압력을 90 mbar로 단계적으로 저하시키고, 탱크의 벽 온도를 70 °C로 상승시켰다.
- [0149] 결과로서 생기는 HXNBR-1 현탁액은 25.5 %의 고체 함량 및 10.0의 pH를 가졌다.
- [0150] 이어서 현탁액을 5 kg 내지 7 kg의 6개의 분취량으로 나누고, 이것들을, 75 내지 250 mbar의 압력 및 50 내지 55 °C의 벽 온도에서, 고체 함량이 40 %가 될 때까지, 10 리터의 교반 컨테이너에서 연속적으로 증발 농축시키면서, 교반을 병행하였다. 각각의 배치의 pH를 모니터링하고 디에틸아민을 첨가함으로써 9 내지 9.5의 범위 내에서 유지하였다.
- [0151] <실시예 11: 아세톤성 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>
- [0152] 3 중량%의 HXNBR-1을 함유하는 아세톤성 용액(6400 g)을, 3-단 교반기가 장착된, 10 ℓ 용량의 교반 컨테이너에 넣었다. 이어서 0.2 mol/ℓ의 디프로필아민을 함유하는 물(640 g)을 20 °C에서 6 초의 시간에 걸쳐 아세톤성 용액에 첨가하면서 교반을 병행하였다. 이어서 아세톤 및 물을, 20 °C에서 압력을 저하시킴으로써, 증류시킴으로써 제거하였다. 동적 광 산란(강도-가중값)에 의해 측정된, 결과로서 생기는 현탁액의 입자 직경은 310 nm이었고, 이것의 고체 함량은 27.1 %였다.
- [0153] <실시예 12 내지 26: THF 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>
- [0154] 표 2에 명시된 함량의 완전히 용해된 HXNBR-1을 갖는 THF 용액 10 g은, 비드립을 갖는 50 ml 용량의 병에서 초기 충전물로서 작용하였다. 표 2에 명시된 농도의 디에틸아민 농도를 갖는 물을 1:5의 질량비(5 중량부의 유기상에 대해 1 중량부의 물)로, 주사기를 사용하여, 1 초의 첨가 시간을 사용하여, 최대 속도에서 자석 교반기로 교반하면서, 첨가하였다. 이어서 말베른의 제타사이저 3000 HS를 사용하여 동적 광 산란을 통해 평균 입자 직경을 결정하였다. 모든 경우에서, 침전 공정 후 아무런 잔사도 관찰되지 않았다(수득률 100 %). 몇몇 실험의 경우, 실시예 1 내지 8에 기술된 바와 같이 용매를 제거하였고, 이러한 실험에 대해서도 마찬가지로 평균 입자 크기가 명시되어 있다. 실험을 실온 및 대기압에서 수행하였다.
- [0155] 용매를 제거한 후 동적 광 산란을 사용하여, 실시예 18로부터의 현탁액 내의 HXNBR-1의 평균 입자 직경을 다시 연구하였다. 이것은 263 nm였다.

표 2

실험 조건 및 결과: 실시예 12 내지 26

실시예	용액의 총중량을 기준으로 HXNBR-1의 농도 [중량%]	수중 디에틸아민의 농도 [g/mol]	침전 후 평균 입자 크기 (동적 광 산란을 통해 결정됨) [nm]
12	1	0.117	216
13	2	0.117	237
14	3	0.117	322
15	4	0.117	345
16	5	0.117	310
17	6	0.117	301
18	7	0.117	309
19	8	0.117	336
20	9	0.117	349
21	10	0.117	496
21	10	0.234	349
22	11	0.234	312
23	12	0.234	370
24	13	0.234	340
25	14	0.234	310
26	15	0.234	331

[0156]

[0157] <실시예 27 내지 30: THF 용액으로부터의 HXNBR-1의 연속 침전>

[0158]

THF 중의 HXNBR-1 용액의 스트림을, 부착 각도가 90 ° 인 직경 0.2 mm의 측부 노즐을 사용하여, 튜브를 통해 통과시키고, 여기에, 0.2 g/mol의 디에틸아민을 사용하여 12.65의 pH로 조절된 염기성 물의 스트림을 첨가하였다. 노즐의 바로 하부스트림에서, 14의 길이:직경 비 및 10 mm의 직경을 갖는 SMX 고정식 혼합기에서, 두 가지 스트림들을 추가로 혼합하였다. 수집된 생성물의 입자 크기 분포를 레이저 회절(MS 2000 하이드로(Hydro))을 사용하여 연구하였다. d₅₀ 및 d₉₀에 대한 값이 표 3에 명시되어 있다. 증발 농축 공정을 수행하지 않았다. 어떤 실험에서도 굵은 입자가 관찰되지 않았다, 즉 수득률은 100 %였다.

표 3

실험 조건 및 결과: 실시예 27 내지 30

실시예	용액의 총중량을 기준으로 HXNBR-1의 농도 [중량%]	물의 질량유속 (0.2 mol/l의 디에틸아민과 혼합된 것)	THF 중 HXNBR-1 용액의 질량유속 (kg/h)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
27	7.5	0.585	2.96	2.52	3.56
28	10	0.59	3.02	0.564	0.893
29	12	0.34	1.72	0.4	0.632
30	12	0.42	1.7	0.178	0.356

[0159]

[0160] <실시예 31: THF 용액으로부터의 HXNBR-1의 침전>

[0161]

THF 중 10 %의 HXNBR-1을 갖는 용액(600 g)은 1 리터 용량의 탱크에서 초기 충전물로서 작용하였다. 혼합에 의해 0.2 mol/l의 디에틸아민이 도입된 물(120 g)을 1 초의 시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서 40 °C 및 150 mbar에서 THF를 증발시켰다. 이렇게 해서 37 %의 고체 농도 및 10.2의 pH에서 HXNBR-1 현탁액을 수득하였다.

- [0162] <실시예 32: THF/물 용액으로부터의 HXNBR-1의 연속 침전, "공급 배치"에 의한 후처리>
- [0163] 실시예 27 내지 30에서 언급된 장치와 동일한 장치를 사용하여, THF 4920.5 g(76.2 질량%), HXNBR-1 1125 g(17.4 질량%) 및 물 114.3 g(6.3 질량%)으로부터 제조된 중합체 용액을, 디에틸아민 56.5 g(1.88 질량%) 및 물 2943.5 g(98.12 질량%)으로부터 제조된 물 스트림과 혼합하였다. 중합체 용액의 질량유속은 5 kg/h였으며, 물-아민 혼합물의 질량유속은 965 g/h였다.
- [0164] 결과로서 생기는 현탁액(792 g)은, 벽 온도가 25 °C인 1 리터의 교반 탱크에서 초기 충전물로서 작용하였다. 이어서 벽 온도를 45 °C로 상승시키고, 압력을 220 mbar abs로 저하시켰다. 추가의 현탁액 250 mL를, 실험의 개시 후 45분(0:45 h)에 첨가하고, 이러한 절차를 실험의 개시 후 1 시간 13 분(1:13)에 반복하였다. 250 mL 씩의 추가의 첨가를 실험의 개시 후 1:58 h, 2:30 h, 3:03 h, 3:46 h, 4:26 h, 5:08 h, 6:00 h 및 7:12 h에 수행하였고, 따라서 첨가된 추가의 현탁액의 총량은 2750 mL였다. 전체 시간 동안 실험 개시 후 08:30 h까지 증류를 통해 물질을 제거하였다. 상기 제 1 상의 종결 시점에서의 pH는 9.89였다. 추가의 상에서는, 압력을 130 mbar abs로부터 200 mbar abs로 저하시키면서 추가로 11 시간 동안 증류를 수행하였다. 제 2 상의 개시 후 5:37 h에, pH가 9.5에 도달되면, 2.5 질량%의 디에틸아민 수용액 12 g을 첨가하였다. 제 2 상의 개시 후 8:00 h에, 5 질량%의 디에틸아민 수용액 10 g을 추가로 첨가하였다. 추가의 실험 과정 동안에, 제 2 상의 개시 후 08:09 h에, 5 질량%의 디에틸아민 수용액 5 g을 다시 첨가하고, 제 2 상의 개시 후 9:59 h에 5 질량%의 디에틸아민 수용액 10 g을 다시 첨가하였다.
- [0165] 최종적으로 수득된 생성물의 양은 790 g이었고, 이것은 44.2 질량%의 HXNBR-1 고체 및 레이저 회절을 통해 측정된 200 나노미터의 d_{50} 값 및 630 나노미터의 d_{90} 값을 가졌다.
- [0166] <실시예 33: "공급 배치" 후처리를 사용하는, THF/DEA 용액으로부터의 순수한 물을 사용한 HXNBR-1의 연속 침전>
- [0167] THF 4122.5 g(84.69 질량%), HXNBR-1 727.5 g(14.94 질량%) 및 디에틸아민 10.45 g(0.37 질량%)으로 이루어진 용액을 제조하였다. 실시예 27 내지 30에서 언급된 시스템과 동일한 시스템에서, 중합체 용액(5 kg/h)을 1.2 kg/h의 탈이온수(pH 7)와 혼합하였다. 결과로서 생기는 현탁액의 d_{50} 값은 134 나노미터였고, 레이저 회절에 의해 측정된 d_{90} 값은 281 나노미터였다.
- [0168] 결과로서 생기는 현탁액(571 g)은 1 L의 교반 탱크에서 초기 충전물로서 작용하였고, 물질을 45 °C의 벽 온도 및 230 내지 270 mbar abs의 압력에서 증류시킴으로써 제거하였다. 10 시간 40 분의 시간 내에 현탁액(2750 mL)을 첨가하고, 이어서 230 mbar로부터 105 mbar로 감소하는 압력 및 동일한 벽 온도에서 5 시간 21 분 동안 증류를 계속하였다. 이 시간 동안, 농도가 2.5 질량%인 수성 디에틸아민 용액 17 g을 첨가하였다. 결과로서 생기는 현탁액의 d_{50} 값은 352 나노미터였고, d_{90} 값은 732 나노미터였다. 최종 pH는 9.9였다.
- [0169] <실시예 34 및 35: THF 용액으로부터의 HXNBR-2 및 HXNBR-3의 각각의 침전>
- [0170] 각각의 경우에 THF 중 10 %의 중합체 HXNBR 2 및 HXNBR 3를 갖는 용액(600 g)은 각각 1 리터 용량의 탱크에서 초기 충전물로서 작용하였다. 혼합에 의해 0.2 mol/L의 디에틸아민이 도입된 물(120 g)을 1 초의 시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서 40 °C 및 150 mbar에서 THF를 증발시켰다. 안정한 현탁액이 수득되었다. 그 값들이 표 4에 명시되어 있다. 표 4에서 명시된 pH는, 상기에서 언급된 바와 같이 THF의 제거 후에, 결과로서 생기는 현탁액에 대해 결정되었다. 명시된 점도는 브룩필드(Brookfield) 점도계에 의해 결정되었다. 명시된 평균 입자 직경은 명세서에서 언급된 바와 같이 동적 광 산란에 의해 결정되었다.

표 4

실시예 34 및 실시예 35의 결과

중합체	용액 농도 [중량%]	점도 [cP]	pH	평균 입자 직경 [nm]
HXNBR 2	10	376.9	9.02	71.7
HXNBR 3	10	67.5	9.02	78.2

[0171]

- [0172] <본 발명에 따른 현탁액의 안정성>
- [0173] A. 원심분리기 상에서의 크리밍의 결정
- [0174] 30 중량%의 고체 함량을 갖는, 실시예 18에서 수득된 본 발명에 따른 현탁액을 1200 g에서 40 시간 동안 원심 분리하였다. 원심분리 공정 동안 샘플의 높이에 걸친 투과도를 측정하였다. 여기서 크리밍은 명백하였다, 즉 견본의 저부는, 0.18 mm/h의 속도로 위쪽으로 움직이는 특정 수준까지는 투명한 것으로 관찰되었다. 결과로서 생기는, 단지 지구 인력 하에서의 라텍스의 저장에 위한 투명화 속도는 최소였는데: 1.3 mm/년이어서, 무시할만한 값이었다. 크리밍 효과는 가역적이었고, 원심분리로부터 제거된 샘플은 균질하였다. 따라서 본 발명에 따른 현탁액의 장기 안정성은 매우 높다.
- [0175] B. 분리 내성을 결정하기 위한 광-후방산란 방법, 및 응집 내성을 결정하기 위한 광자 상관 분광법
- [0176] 44.6 질량%의 고체 함량 및 9.2의 pH를 갖는, 실시예 9에서 수득된 중간 샘플을 40 °C에서 저장하였다. 분리 내성을 결정하기 위해서, 샘플로부터의 광의 후방산란을, 포물레이션 에스에이의 터비스칸 ma 2000을 사용하여 1 주일마다 한 번씩 결정하였다. 측정을 52 mm의 샘플 높이를 갖는 샘플 용기에서 수행하였다. 샘플은 6 주일의 기간 내에 어떠한 불안정성의 징후도 전혀 보이지 않았다. 13 주일의 기간 내에, 45 mm의 높이에서 후방산란된 광의 구성비율은 단지 0.744로부터 0.725로 감소하였고, 역시 이러한 감소분은 매우 작은 것으로 간주된다. 응집 내성을 동적 광 산란을 통해 결정하였는데, 즉 적당한 저장 이전 및 이후에 평균 입자 직경을 결정하였는데: 13 주일의 기간 내에, 결정된 평균 입자 직경은 234 nm로부터 217 nm로 변화였다, 즉 이것은 측정 허용도 내에서 일정하게 유지되었다.
- [0177] <실시예 36 및 37: 실시예 10에서 제조된 현탁액을 기재로 하는 레조르시놀-포름알데히드 침지액에 대한 강도 시험>
- [0178] 레조르시놀-포름알데히드 침지액("RFL 침지액")을 제조하기 위해서, 표 5에 열거된, 명시된 양의 성분들을, 유리 비이커에서, 약하게 교반을 병행하면서, 실시예 10에서 수득된 현탁액과 함께 혼합하였다. 결과로서 생기는 용액에, 나일론-6,6으로 만들어진 미처리 코드 직물을 담그고("침지시키고"), 180 °C에서 30 분 동안 건조시켰다.
- [0179] 이어서 표 6에 따른 혼합물을 기재로 하는 조절 혼합물의 너비 1 cm의 스트립을 폴리아미드 코드 상에 가황시켰다(180 °C의 가황 온도에서 30 분 동안). 폴리아미드 코드에 대한 고무 샘플의 결합 강도를, 널리 사용되는 즈윅(Zwick)의 인장 시험기의 도움을 받아 시험하였다. 그 결과 뿐만 아니라, 뜨거운 공기 중에서 3, 7 및 14 일 동안 노화 후의 결과가 표 6에 명시되어 있다. 모든 샘플은 고무상 내에서 응집과괴를 나타내었다. 따라서 고무상의 강도는 고무와 폴리아미드 코드 사이의 결합강도보다 더 낮다. 따라서 폴리아미드 코드에 대한 결합강도는 100 %이다.

표 5

실시예 10에서 수득된 본 발명에 따르는 현탁액을 사용하는
레조르시놀-포름알데히드 침지액의 구성

RFL 침지액	
탈이온수	508 g
수산화암모늄(25 %)	10.3 g
페나콜리트 R50(50 %) 레조르시놀-포름알데히드 수지	55.6 g
실시예 10에서 수득된 HXNBR-1 현탁액(40 %)	407.0 g
포름알데히드(37 %)	18.5 g
총합	1000.0 g

[0180]

표 6

조질 혼합물의 구성, 및 상기에서 기술된 RFL 용액으로써 처리된
폴리아미드 코드에 대한 가황된 조질 혼합물의 결합 강도

		실시에 36	실시에 37
조질 혼합물의 구성			
테르반(등록상표) A 3407		100	75
테르반(등록상표) ART KA 8796			50
코락스(등록상표) N550		50	35
불카실(등록상표) A1			10
ZnO		3	
마글리트(등록상표) DE		3	2
루보마(Luvoma, 등록상표) CDPA		1.1	1.1
불카눅스(등록상표) ZMB2		0.4	0.4
TAIC		1.5	
페르카눅스(등록상표) 14/40		7	8
폴리아미드 코드에 대한 가황된 조질 혼합물의 결합강도			
출발점	분리력의 평균 값 [N/mm]	4.7	5.6
150 ℃에서 3 일	분리력의 평균 값 [N/mm]	5.8	5.7
150 ℃에서 7 일	분리력의 평균 값 [N/mm]	4.7	5.1
150 ℃에서 14 일	분리력의 평균 값 [N/mm]	4.7	3.6

[0181]