



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098516
(43) 공개일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 236/12 (2006.01) C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01) C08L 9/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 236/12 (2013.01)
C08F 220/286 (2020.02)
(21) 출원번호 10-2020-7016511
(22) 출원일자(국제) 2018년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년06월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/084755
(87) 국제공개번호 WO 2019/121321
국제공개일자 2019년06월27일
(30) 우선권주장
17290164.7 2017년12월21일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
아란세오 도이치란트 게엠베하
독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2
(72) 발명자
브란다우, 스펜
독일 50859 쾰른 레오-코발스키 슈트라쎄 7
슈테버, 로베르트
독일 35085 앱스도르퍼그룬트 치겔베크 2
리버, 수잔나
독일 67663 카이저슬라우테른 마이쎄너슈트라쎄 5
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체

(57) 요약

본 발명은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체, 이의 생성, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 함유하는 가장가능한 조성물 및 이의 생성, 및 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 가장가능한 물질 및 탄성중합체 구성요소에서의 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/42 (2013.01)

C08L 9/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 15 중량% 내지 40 중량%의 적어도 하나의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위,
- (b) 30 중량% 내지 65 중량%의 적어도 하나의 컨쥬게이트된 디엔 단위 및
- (c) 20 중량% 내지 30 중량%의 적어도 하나의 PEG 아크릴레이트 단위(c)를 함유하며,

PEG 아크릴레이트 단위(c)는 2개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 부톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트인 것을 특징으로 하는, 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a)는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 아크릴로니트릴로부터 유도되는 것을 특징으로 하는, 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 컨쥬게이트된 디엔 단위(b)는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-펜타디엔(피페틸렌) 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 1,3-부타디엔으로부터 유도되는 것을 특징으로 하는, 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체는 15 중량% 내지 40 중량%의 아크릴로니트릴 단위, 30 중량% 내지 65 중량%의 1,3-부타디엔 단위 및 20 중량% 내지 30 중량%의 부톡시 디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 단위를 함유하는 것들을 특징으로 하는, 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 및 적어도 하나의 가교제를 함유하는 가황가능한 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 적어도 하나의 가교제와 혼합하는 단계에 의한 제5항에 따른 가황가능한 조성물의 생성 공정.

청구항 7

비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는, 바람직하게는 성형품(moulding) 형태의, 가황물의 생성 공정으로서,

제5항에 따른 가황가능한 조성물을, 바람직하게는 형상화 공정에서 그리고 추가로 바람직하게는 100℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서, 더 바람직하게는 120℃ 내지 250℃, 가장 바람직하게는 130℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서 가황을 거치게 하는 것을 특징으로 하는, 공정.

청구항 8

제7항에 따른 공정에 의해 수득 가능한, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 가황물.

청구항 9

제8항에 있어서, 가황물은 바람직하게는 벨트, 개스킷 및 개스킷 프로파일, 롤러, 막(membrane), 신발 구성요소, 호스, 감쇠(damping) 요소, 절연 재료, 고정자 및 케이블 피복재, 바람직하게는 호스 및 개스킷으로

이루어진 군으로부터 선택되는 **성형품**인 것을 특징으로 하는, 가황물.

청구항 10

성형품의 생성을 위한, 바람직하게는 벨트, 개스킷 및 개스킷 프로파일, 롤러, 막, 신발 구성요소, 호스, 감쇠 요소, 절연 재료, 고정자 및 케이블 피복재, 바람직하게는 호스 및 개스킷, 더 바람직하게는 벨트, 호스 및 개스킷으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성형품의 생성을 위한 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 **용도**.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체, 이의 제조, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 함유하는 가황가능한 조성물 및 이의 생성, 및 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 가황물 및 탄성중합체 구성요소에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 출원과 관련하여, 용어 “니트릴-디엔 공중합체” (니트릴 고무, 이는 “**NBR**”로도 약기됨)는 적어도 하나의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴, 적어도 하나의 컨쥬게이트된 디엔 및 선택적으로 하나 이상의 추가의 공중합성 단량체의 공중합체, 삼원공중합체 또는 사원공중합체인 고무를 의미하는 것으로 이해된다.

[0003] 수년간, NBR은 특수 탄성중합체 부문에서 확고한 위치를 차지해 왔다. NBR은 탁월한 내유성 및 우수한 열 안정성의 형태로 탁월한 특성 프로파일을 갖는다. NBR은 또한 매우 우수한 기계적 특성 및 성능 특성을 갖는다. 이러한 이유로, NBR은 광범위하게 다양한 상이한 사용 분야에서 폭넓게 사용되며, 예를 들어 자동차 및 기계 공학 부문에서의 개스킷 및 호스의 생성, 및 또한 건축 산업, 롤러 산업 및 전기 산업에서의 다수의 탄성중합체 구성요소의 생성에 사용된다.

[0004] 많은 응용에 있어서, NBR을 기반으로 하는 가황물은 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 가져서 저온에서도 가황물의 기능성이 보장되도록 하는 것이 중요하다. 또한, 가황물은, 예를 들어 오일 또는 연료와의 접촉 상태에서 가능한 팽윤(swelling)을 최소로 나타내는 것이 또한 필요한데, 그렇지 않으면 가황물은 부피가 증가하고 더 이상 사용하기에 적합하지 않기 때문이다.

[0005] 아크릴로니트릴 및 부타디엔의 NBR 공중합체는 아크릴로니트릴의 양이 감소됨에 따라 더 낮은 유리 전이 온도를 갖는 것으로 알려져 있다.

[0006] 역으로, 아크릴로니트릴 및 부타디엔의 NBR 공중합체는 아크릴로니트릴의 양이 증가됨에 따라 오일 및 연료 중에서 더 낮은 팽윤을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0007] 다수의 상이한 NBR 유형을 구매할 수 있으며, 이들은 응용 부문, 상이한 단량체, 분자량 및 다분산도, 그리고 결과적으로 상이한 기계적 및 물리적 특성에 따라 특징지어진다. 표준 유형과 마찬가지로, 특히 특수 **삼원단량체**(termonomer)의 함량 또는 특정 관능화를 특징으로 하는 특수 유형에 대한 요구도 증가하고 있다.

[0008] 알려진 특수 삼원단량체의 예에는 α, β -에틸렌계 불포화 **카르복실산**(예를 들어, 아크릴산 및 메타크릴산)이 포함된다. 이러한 삼원단량체를 갖는 삼원공중합체는 XNBR로 총칭되며, 여기서 “X”는 산 기를 나타낸다. 이들의 예에는 모노카르복실산, 디카르복실산 및 디카르복실산 모노에스테르(예를 들어, 모노메틸 말레에이트 또는 모노부틸 말레에이트)가 포함된다.

[0009] 마찬가지로, α, β -에틸렌계 불포화 **카르복실산 에스테르 단위**(모노카르복실산 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트 또는 디카르복실산 모노에스테르, 예컨대 모노부틸 말레에이트를 포함함)를 갖는 삼원공중합체가 알려져 있다.

[0010] EP-A-185244 및 EP-A-1247835는 니트릴 기를 함유하고 공중합된 카르복실산 에스테르 단량체를 갖는 공중합체를 개시한다. **부틸 아크릴레이트** 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 5 중량% 내지 50 중량%의 양으로 카르복실산 에스테르 단량체로서 사용하였다.

[0011] WO-A-11/141275는 하이드록실-함유 삼원단량체로서 하이드록시에틸 아크릴레이트(HEA) 또는 하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)를 니트릴 기와 함께 함유하는 공중합체를 개시한다. 혼입되는 삼원단량체의 양은 2.0 중량%

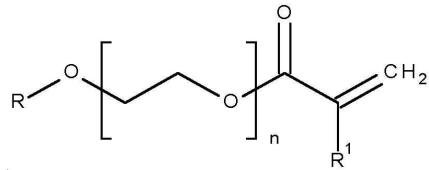
내지 4.8 중량%의 범위이다.

- [0012] EP-A-2471852는 에폭시 기를 함유하는 카르복실산 에스테르 삼원단량체로서 글리시딜 메타크릴레이트를 니트릴 기와 함께 함유하는 공중합체를 개시한다. 혼입되는 삼원단량체의 양은 1.2 중량% 내지 7.2 중량%이다.
- [0013] 또한, 삼원단량체로서 PEG 아크릴레이트 단위를 갖는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체가 알려져 있다.
- [0014] EP-A-2868677은 니트릴 기를 함유하고 1 중량% 내지 9 중량%의 모노카르복실산 모노에스테르 단위를 갖는 공중합체를 개시하는데, 이 공중합체는 유리 전이 온도가 -20℃ 미만이고 오일 팽윤이 20% 미만이다. 이 출원에는 4.8 중량% 및 7.7 중량%의 메톡시에틸 아크릴레이트, 즉 PEG-1 아크릴레이트를 갖거나, 4.1 중량%의 PEG-5 메타크릴레이트를 갖는 삼원공중합체가 명시적으로 개시되어 있다.
- [0015] EP-A-2868676은 니트릴 기를 함유하고, 1 중량% 내지 9 중량%의, 카르보닐 기를 함유하는 α , β -에틸렌계 불포화 단량체 단위를 갖는 공중합체를 개시한다. 개시된 명시적인 예는 PEG-11-관능화 메타크릴산 단량체를 갖는 수소화 삼원공중합체가 포함된다.
- [0016] EP-A-2392599는 5 중량% 내지 60 중량%의 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위, 20 중량% 내지 83.9 중량%의 컨쥬게이트된 디엔 단위, 0.1 중량% 내지 20 중량%의 디카르복실산 모노에스테르 단위, 및 11 중량% 내지 50 중량%의, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트 단위를 함유하는 적어도 부분적으로 수소화된 니트릴-부타디엔 공중합체를 개시한다. 표 2는, 특히, 21.3 중량% 또는 24.8 중량%의 아크릴로니트릴, 46.6 중량% 또는 47.3 중량%의 부타디엔, 4.5 중량% 내지 5 중량%의 모노-n-부틸 말레에이트, 및 23.0% 또는 27.1 중량%의 메톡시에틸 아크릴레이트의 함량을 갖는 사원공중합체를 기재하고 있다.
- [0017] JP-A-2012-031311은 니트릴 기를 함유하고, (a) 10.0 중량% 내지 40.0 중량%의 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위, (b) 5.5 중량% 내지 10.0 중량%의 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단위, (c) 11.0 중량% 내지 30.0 중량%의, 2 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알콕시알킬 기를 갖는 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트 단위, 및 (d) 20.0 중량% 내지 73.5 중량%의 컨쥬게이트된 디엔 단위를 함유하며, 컨쥬게이트된 디엔 단위 중 적어도 일부가 수소화된, 고도로 포화된 공중합체 고무를 기재하고 있다.
- [0018] EP-A-3196240은 8.7 중량% 내지 22 중량%의 아크릴로니트릴, 52.4 중량% 내지 61.9 중량%의 부타디엔 및 10 중량% 내지 25 중량%의 에폭시 트리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(PEG-3-MA) 또는 메톡시 옥타에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(PEG-8-MA)를 포함하는 비수소화 니트릴-부타디엔-PEG 아크릴레이트 공중합체를 개시한다. 부틸디글리콜 메타크릴레이트(BDGM)를 갖는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체에 대한 개시는 없다.
- [0019] 단량체(들)의 선택 및 사용되는 단량체의 양은 중합체 특성 및 가황물 특성에 중요한 영향을 미치며, 따라서 용이하게 예측 가능하지 않다.
- [0020] 니트릴 단위 및 디엔 단위 이외에, 삼원단량체 단위로서 오로지 모노카르복실산, 카르복실산 에스테르, 예컨대 부틸 아크릴레이트 또는 모노부틸 말레에이트, PEG-1 아크릴레이트 또는 소량의 PEG 아크릴레이트만을 함유하는 이전에 개시된 니트릴-부타디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 낮은 유리 전이 온도 및 동시에 낮은 팽윤에 대한 요건을 충분히 만족시키지 않는다.
- [0021] 따라서, 본 발명에 의해 해결되는 문제는 가황물에서, 낮은 유리 전이 온도와 오일 및 연료 중에서의 낮은 팽윤을 동시에 갖는 니트릴-디엔 공중합체를 제공하는 것이었다.
- [0022] 본 발명에 의해 해결되는 추가의 문제는 유리 전이 온도가 -40℃ 미만이고, 100℃에서 3일 후 연료 C 중에서의 팽윤이 50% 미만인 니트릴-디엔 공중합체를 기반으로 하는 가황물을 제공하는 것이었다. 또한, 해결되는 추가의 문제는 제공되는 HNBR 공중합체의 동적 특성과 기계적 특성에 있어서 기존 NBR 중합체에서와 유사하게 균형을 달성하는 것이었다.
- 발명의 내용**
- [0023] 제공된 문제들에 대한 본 발명의 해결책은 하기를 함유하는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체이다:
- [0024] (a) 5 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%의 적어도 하나의 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위,
- [0025] (b) 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%

의 적어도 하나의 컨쥬게이트된 디엔 단위, 및

(c) 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의 적어도 하나의 일반 화학식 I로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위(c):

[화학식 I]



(상기 식에서,

R은 비분지형 또는 분지형 C₁-C₂₀-알킬, 바람직하게는 C₂-C₂₀-알킬, 더 바람직하게는 에틸, 부틸 또는 에틸헥실이고,

n은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 더 바람직하게는 2 내지 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고,

R¹은 수소 또는 메틸임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이 점에서, 본 발명의 범주는 일반적인 용어로 또는 선호하는 영역 내에서 상기에 언급되고 이하에서 인용된 성분, 값의 범위, 라디칼 정의 및/또는 공정 파라미터의 임의의 그리고 모든 가능한 조합을 포함함에 유의해야 한다.

용어 “공중합체”는 하나 초과와 단량체 단위를 갖는 중합체를 포함한다.

본 발명의 일 구현예에서, 공중합체는 오로지, 예를 들어 3가지 단량체 유형 (a), (b) 및 (c)로부터만 유도되며, 따라서 삼원공중합체이다.

마찬가지로 또한, 예를 들어 3가지 단량체 유형 (a), (b) 및 (c)와, PEG 아크릴레이트 단위(c) 이외의 추가의 α, β-에틸렌계 불포화 단량체 단위(d)로부터 유도되는 사원공중합체도 용어 공중합체에 포함된다.

본 발명과 관련하여, 용어 “니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체”는 적어도 하나의 α, β-에틸렌계 불포화 니트릴 단위, 적어도 하나의 컨쥬게이트된 디엔 단위 및 적어도 하나의 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위를 함유하는 공중합체를 지칭한다. 따라서, 이 용어는 또한 2개 이상의 상이한 α, β-에틸렌계 불포화 니트릴 단량체 단위, 2개 이상의 상이한 컨쥬게이트된 디엔 단량체 단위 및 2개 이상의 상이한 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위를 갖는 공중합체를 포함한다.

(a) α, β-에틸렌계 불포화 니트릴

α, β-에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a)를 형성하는, 사용되는 α, β-에틸렌계 불포화 니트릴은 임의의 알려진 α, β-에틸렌계 불포화 니트릴일 수 있다. (C₃-C₅)-α, β-에틸렌계 불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, α-할로아크릴로니트릴, 예를 들어 α-클로로아크릴로니트릴 및 α-브로모아크릴로니트릴, α-알킬아크릴로니트릴, 예를 들어 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 또는 2개 이상의 α, β-에틸렌계 불포화 니트릴의 혼합물이 선호된다. 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물이 특히 선호된다. 아크릴로니트릴이 매우 특히 선호된다.

α, β-에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a)의 양은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로, 통상적으로 5 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%의 범위이다.

(b) 컨쥬게이트된 디엔

컨쥬게이트된 디엔 단위(b)를 형성하는 컨쥬게이트된 디엔은 임의의 유형의 것일 수 있으며, 특히 컨쥬게이트된 C₄-C₁₂ 디엔이다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-펜타디엔(피페릴렌) 또는 이들의 혼합물이 특히 선호된다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 매우 특히

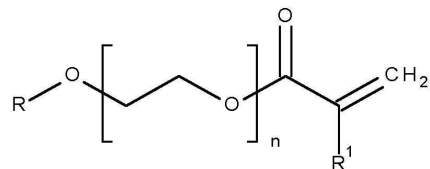
선호된다.

[0043] **퀸징게이트된 디엔의 양**은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로, 통상적으로 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%의 범위이다.

[0044] (c) α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르

[0045] α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위 및 퀸징게이트된 디엔 단위에 더하여, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 제3 단위로서 적어도 하나의 일반 화학식 I로부터 유도되는 **PEG 아크릴레이트 단위(c)**를 함유한다:

[0046] [화학식 I]



[0047]

[0048] (상기 식에서,

[0049] R은 비분지형 또는 분지형 C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_2 - C_{20} -알킬, 더 바람직하게는 에틸, 부틸 또는 에틸헥실이고,

[0050] n은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 더 바람직하게는 2 내지 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고,

[0051] R^1 은 수소 또는 메틸임).

[0052] 본 발명과 관련하여 용어 “**(메트)아크릴레이트**”는 “아크릴레이트” 및 “메타크릴레이트”를 나타낸다. 일반 화학식 I 내의 R^1 라디칼이 메틸인 경우, 이 분자는 메타크릴레이트이다.

[0053] 본 발명과 관련하여 용어 “**폴리에틸렌 글리콜**” 또는 약어 “PEG”는 2개의 반복 에틸렌 글리콜 단위(PEG-2; n = 2) 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위(PEG-2 내지 PEG-12; n = 2 내지 12)를 갖는 에틸렌 글리콜 섹션을 나타낸다.

[0054] 용어 “**PEG 아크릴레이트**”는 또한 PEG-X-(M)A로 약기되며, 여기서 “X”는 반복 에틸렌 글리콜 단위의 수이고, “MA”는 메타크릴레이트이고, “A”는 아크릴레이트이다.

[0055] 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 아크릴레이트 단위는 본 발명과 관련하여 “**PEG 아크릴레이트 단위**” (c)로 지칭된다.

[0056] 바람직한 PEG 아크릴레이트 단위(c)는 하기 화학식 번호 1 내지 번호 8을 갖는 PEG 아크릴레이트로부터 유도되며, 여기서 n은 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12, 바람직하게는 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8, 더 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이다:

에톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 1)	
에톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 2)	
프로폭시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 3)	
프로폭시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 4)	
부톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 5)	
부톡시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 6)	
에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트 (화학식 번호 7)	
에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 (화학식 번호 8)	

[0057]

[0058]

에톡시 폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트(화학식 번호 1)에 대해 일반적으로 사용되는 다른 명칭은, 예를 들어 폴리(에틸렌 글리콜) 에틸 에테르 아크릴레이트, 에톡시 PEG 아크릴레이트, 에톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트 또는 폴리(에틸렌 글리콜) 모노에틸 에테르 모노아크릴레이트이다.

[0059]

가장 바람직한 카르복실산 에스테르 단위(c)는 **부톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트**(부틸디글리콜 메타크릴레이트, BDGMA)이다.

[0060]

이들 PEG 아크릴레이트는 예를 들어 Arkema로부터 상표명 Sartomer[®]로, Evonik으로부터 상표명 Visiomer[®]로, 또는 Sigma Aldrich로부터 상업적으로 구매할 수 있다.

[0061]

본 발명의 공중합체 내의 PEG 아크릴레이트 단위(c)의 양은 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의 범위이다.

[0062]

(d) α , β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위

[0063]

대안적인 구현예에서, 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 PEG 아크릴레이트 단위(c) 이외의 α , β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르(d)를 추가로 가질 수 있다.

[0064]

PEG 아크릴레이트 단위(c) 이외의 통상적인 α , β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 단위(d)는 다음과 같다:

[0065]

● **알킬 (메트)아크릴레이트**, 특히 C₁-C₁₈-알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실 (메트)아크릴레이트;

- [0066] ● **알콕시알킬 (메트)아크릴레이트**, 특히 C_4 - C_{18} -알콕시알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -알콕시알킬 (메트)아크릴레이트;
- [0067] ● **하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트**, 특히 C_4 - C_{18} -하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;
- [0068] ● **사이클로알킬 (메트)아크릴레이트**, 특히 C_5 - C_{18} -사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_6 - C_{12} -사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트;
- [0069] ● **알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트**, 특히 C_6 - C_{12} -알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 C_7 - C_{10} -알킬사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 메틸사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트 및 에틸사이클로헥실 (메트)아크릴레이트;
- [0070] ● **아릴 모노에스테르**, 특히 C_6 - C_{14} -아릴 모노에스테르, 바람직하게는 페닐 (메트)아크릴레이트 또는 벤질 (메트)아크릴레이트;
- [0071] ● **아미노-함유** α , β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르, 예를 들어 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 또는 디에틸아미노메틸 아크릴레이트;
- [0072] ● **α , β -에틸렌계 불포화** 모노알킬 디카르복실레이트, 바람직하게는
- [0073] ○ 알킬 모노에스테르, 특히 C_1 - C_{18} -알킬 모노에스테르, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, n -부틸, $tert$ -부틸, n -펜틸 또는 n -헥실 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노- n -부틸 말레이트, 모노- n -부틸 푸마레이트, 모노- n -부틸 시트라코네이트, 모노- n -부틸 이타코네이트, 가장 바람직하게는 모노- n -부틸 말레이트,
- [0074] ○ 알콕시알킬 모노에스테르, 특히 C_4 - C_{18} -알콕시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -알콕시알킬 모노에스테르,
- [0075] ○ 하이드록시알킬 모노에스테르, 특히 C_4 - C_{18} -하이드록시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C_4 - C_{12} -하이드록시알킬 모노에스테르,
- [0076] ○ 사이클로알킬 모노에스테르, 특히 C_5 - C_{18} -사이클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C_6 - C_{12} -사이클로알킬 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노사이클로펜틸 말레이트, 모노사이클로헥실 말레이트, 모노사이클로헵틸 말레이트, 모노사이클로펜틸 푸마레이트, 모노사이클로헥실 푸마레이트, 모노사이클로헵틸 푸마레이트, 모노사이클로펜틸 시트라코네이트, 모노사이클로헥실 시트라코네이트, 모노사이클로헵틸 시트라코네이트, 모노사이클로펜틸 이타코네이트, 모노사이클로헥실 이타코네이트 및 모노사이클로헵틸 이타코네이트,
- [0077] ○ 알킬사이클로알킬 모노에스테르, 특히 C_6 - C_{12} -알킬사이클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C_7 - C_{10} -알킬사이클로알킬 모노에스테르, 더 바람직하게는 모노메틸사이클로펜틸 말레이트 및 모노에틸사이클로헥실 말레이트, 모노메틸사이클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸사이클로헥실 푸마레이트, 모노메틸사이클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸사이클로헥실 시트라코네이트; 모노메틸사이클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸사이클로헥실 이타코네이트;
- [0078] ○ 아릴 모노에스테르, 특히 C_6 - C_{14} -아릴 모노에스테르, 바람직하게는 모노아릴 말레이트, 모노아릴 푸마레이트, 모노아릴 시트라코네이트 또는 모노아릴 이타코네이트, 더 바람직하게는 모노페닐 말레이트 또는 모노벤질 말레이트, 모노페닐 푸마레이트 또는 모노벤질 푸마레이트, 모노페닐 시트라코네이트 또는 모노벤질 시트라코네이트, 모노페닐 이타코네이트 또는 모노벤질 이타코네이트,
- [0079] ○ 불포화 폴리알킬 폴리카르복실레이트, 예를 들어 디메틸 말레이트, 디메틸 푸마레이트, 디메틸 이타코네이트 또는 디에틸 이타코네이트;
- [0080] 또는 이들의 혼합물.
- [0081] (e) **공중합성 단량체**

- [0082] 또한, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 하나 이상의 **추가**의 **공중합성 단량체(e)**를 모든 단량체 단위들의 총량 100 중량%를 기준으로 0 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 함유할 수 있다. 그러한 경우에, 다른 단량체 단위 (a), (b), (c) 및 선택적으로 (d)의 양은 모든 단량체 단위들의 총합이 항상 100 중량%가 되도록 적합하게 감소된다. 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 추가의 공중합성 단량체(e)로서 하기 중 하나 이상을 함유할 수 있다:
- [0083] ● **방향족 비닐 단량체**, 바람직하게는 스티렌, α -메틸스티렌 및 비닐피리딘,
- [0084] ● **불소-함유 비닐 단량체**, 바람직하게는 플루오로에틸 비닐 에테르, 플루오로프로필 비닐 에테르, o-플루오로메틸스티렌, 비닐 펜타플루오로벤조에이트, 디플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌, 또는 아니면
- [0085] ● **α -올레핀**, 바람직하게는 C_2 - C_{12} 올레핀, 예를 들어 에틸렌, 1-부텐, 2-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 또는 1-옥텐,
- [0086] ● **비-컨쥬게이트된 디엔**, 바람직하게는 C_4 - C_{12} 디엔, 예컨대 1,4-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 4-시아노사이클로헥센, 4-비닐사이클로헥센, 비닐노르보르넨, 디사이클로펜타디엔, 또는 아니면
- [0087] ● **알킨**, 예컨대 1- 또는 2-부틴,
- [0088] ● **α , β -에틸렌계 불포화 모노카르복실산**, 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 또는 신남산,
- [0089] ● **α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산**, 바람직하게는 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 이타콘산,
- [0090] ● **공중합성 산화방지제**, 예를 들어 N-(4-아닐리노페닐)아크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)메타크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)신나미드, N-(4-아닐리노페닐)크로톤아미드, N-페닐-4-(3-비닐벤질옥시)아닐린, N-페닐-4-(4-비닐벤질옥시)아닐린, 또는
- [0091] ● **가교성 단량체**, 분자당 적어도 2개의 올레핀계 이중 결합을 함유하는 자유 라디칼적으로 중합가능한 화합물, 예를 들어 디비닐 성분, 예를 들어 디비닐벤젠 또는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트.
- [0092] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 **PEG 아크릴레이트 단위(c)**로서 **2 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위**를 갖는 에톡시, 부톡시 또는 에틸헥실옥시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 더 바람직하게는 **2 내지 5개의 반복 에틸렌 글리콜 단위**를 갖는 에톡시 또는 부톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 가장 바람직하게는 **2개 또는 3개의 반복 에틸렌 글리콜 단위**를 갖는 에톡시 또는 부톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트를 함유한다.
- [0093] 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 추가의 대안적인 구현예에서, n은 2 또는 3이고, R은 에틸 또는 부틸이고, R^1 은 수소 또는 메틸이고, 바람직하게는 **n은 2이고, R은 부틸이고, R^1 은 메틸이다.**
- [0094] 대안적인 구현예에서, 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a), 컨쥬게이트된 디엔 단위(b) 및 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위(c)뿐만 아니라, 불포화 카르복실산 에스테르 단위(d)로서, α , β -에틸렌계 불포화 모노알킬 디카르복실레이트 단위, 바람직하게는 모노부틸 말레이트도 함유한다.
- [0095] 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 대안적인 구현예에서, α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a)는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 더 바람직하게는 **아크릴로니트릴**로부터 유도되고, 컨쥬게이트된 디엔 단위(b)는 이소프렌 또는 1,3-부타디엔, 더 바람직하게는 **1,3-부타디엔**으로부터 유도되고, PEG 아크릴레이트 단위(c)는 일반 화학식 I(여기서, n은 2 내지 12임)의 PEG 아크릴레이트로부터, 더 바람직하게는 일반 화학식 I(여기서, n은 2 또는 3임)의 PEG 아크릴레이트로부터 유도된다.
- [0096] 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 대안적인 구현예에서, α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a)는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴, 더 바람직하게는 **아크릴로니트릴**로부터 유도되고, 컨쥬게이트된 디엔 단위(b)는 이소프렌 또는 1,3-부타디엔, 더 바람직하게는 **1,3-부타디엔**으로부터 유도되고, PEG 아크릴레이트 단위(c)는 일반 화학식 I(여기서, n은 2 내지 8임)의 PEG 아크릴레이트로부터, 더 바람직하게는 **일반 화학식 I(여기서, n은 2 또는 3임)의 PEG 아크릴레이트**로부터 유도되며, 추가의 카르복실산 에스테르 단위(d)는 존재하지 않는다.

[0097] 추가의 대안적인 구현예에서, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 5 중량% 내지 80 중량%의 아크릴로 니트릴 단위, 10 중량% 내지 90 중량%의 1,3-부타디엔 단위, 및 5 중량% 내지 50 중량%의 PEG-2 아크릴레이트 단위 또는 PEG-3 아크릴레이트 단위를 포함한다.

[0098] 매우 특히 바람직한 구현예에서, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 하기를 함유한다:

[0099] ● 15 중량% 내지 40 중량%의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위(a), 바람직하게는 아크릴로니트릴,

[0100] ● 30 중량% 내지 65 중량%의 컨주게이트된 디엔 단위(b), 바람직하게는 1,3-부타디엔, 및

[0101] ● 20 중량% 내지 30 중량%의, 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트로부터 유도되는 PEG 아크릴레이트 단위(c), 바람직하게는 부톡시 디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트.

[0102] 가장 바람직한 구현예에서, 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 15 중량% 내지 40 중량%의 아크릴로 니트릴 단위, 30 중량% 내지 65 중량%의 1,3-부타디엔 단위 및 20 중량% 내지 30 중량%의 부톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 단위를 함유한다.

[0103] 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 통상적으로 수평균 **분자량(Mn)**이 폴리스티렌을 기준으로 5000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 더 바람직하게는 30,000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 가장 바람직하게는 40,000 g/mol 내지 300,000 g/mol이다.

[0104] 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 **다분산 지수(PDI = M_w/M_n)**, 여기서 M_w 는 중량-평균 분자량임)가 통상적으로 1.5 내지 6, 바람직하게는 2 내지 5, 더 바람직하게는 2.5 내지 4.5이다.

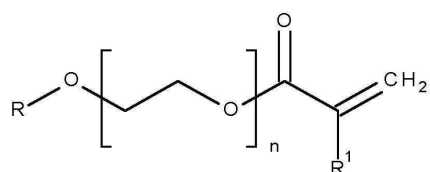
[0105] 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 **무니 점도(Mooney viscosity)**(100°C에서의 ML 1+4)가 통상적으로 10 내지 150, 바람직하게는 20 내지 140, 더 바람직하게는 25 내지 120이다.

[0106] 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 생성 공정

[0107] 본 발명은 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 생성 공정을 추가로 제공하며, 이는 적어도 하나의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴, 적어도 하나의 컨주게이트된 디엔 및 적어도 하나의 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 모노에스테르를 유화 중합을 거치게 하는 것을 특징으로 한다.

[0108] 본 발명은 바람직하게는 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 생성 공정을 제공하며, 이는 **5 중량% 내지 80 중량%**, 바람직하게는 10 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%의 적어도 하나의 α, β -에틸렌계 불포화 **니트릴**, **10 중량% 내지 90 중량%**, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 30 중량% 내지 65 중량%의 적어도 하나의 컨주게이트된 **디엔** 및 **5 중량% 내지 50 중량%**, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 20 중량% 내지 30 중량%의, 적어도 하나의 **α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르**, 일반 화학식 I의 PEG 아크릴레이트가 유화 중합을 거치게 하는 것을 특징으로 한다:

[0109] [화학식 I]



[0110]

[0111] (상기 식에서,

[0112] R은 비분지형 또는 분지형 C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_2 - C_{20} -알킬, 더 바람직하게는 에틸, 부틸 또는 에틸헥실이고,

[0113] n은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 더 바람직하게는 2 내지 5, 가장 바람직하게는 2 또는 3이고,

[0114] R^1 은 수소 또는 메틸임).

[0115] 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 상기 언급된 단량체들의 중합에 의해 제조될 수 있으며, 문헌(예를 들어, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. 14/1, 30 Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961)에 광범위하게 기재되어 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 일반

적으로, 이 공정은 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단위와, 컨쥬게이트된 디엔 단위와, PEG 아크릴레이트 단위가 요구되는 바대로 공중합되는 것이다. 사용되는 중합 공정은 임의의 알려진 유화 중합 공정, 현탁 중합 공정, 벌크 중합 공정 및 용액 중합 공정일 수 있다. 유화 중합 공정이 선호된다. 유화 중합은 특히 그 자체로 알려진 공정을 의미하는 것으로 이해되며, 이러한 공정에서 일반적으로 사용되는 반응 매질은 물이다(특히, 문헌 [Roempp Lexikon der Chemie [Roempp's Chemistry Lexicon], volume 2, 10th edition 1997]; 문헌[P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley & Sons, ISBN: 0471 96746 7]; 문헌[H. Gerrens, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 234 (1959)] 참조). 삼원단량체의 혼입 속도는 본 발명의 삼원공중합체가 수득되도록 당업자에 의해 용이하게 조정될 수 있다. 이들 단량체는 초기에 장입되거나 2개 이상의 단계로 증분적으로 반응될 수 있다.

- [0116] 중합은 교반 탱크 캐스케이드에서 배치식(batchwise)으로, 또는 아니면 연속식으로 수행될 수 있다.
- [0117] 또한, 중합은 분자량을 제어하기 위하여 **분자량 조절제**라 불리는 것의 존재 하에서 빈번하게 달성된다. 이들은 일반적으로 9 내지 16개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 티올이다. 그러한 알킬 티올 또는 알킬 티올의 (이성질체) 혼합물은 구매 가능하거나 아니면 당업자를 위한 문헌에 충분히 잘 기재된 공정에 의해 제조 가능하다.
- [0118] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하며, 선택적으로 페놀 에이징 안정제, 아민 에이징 안정제 및 또한 다른 에이징 안정제를 함유하는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 라텍스를 제공한다. 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 라텍스는 고체 고무로서의 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 라텍스를 생성하기 위한 중간체로서의 역할을 한다.
- [0119] 라텍스 응고 전에 또는 그 과정에서, 하나 이상의 에이징 안정제가 라텍스에 첨가될 수 있다. 페놀 에이징 안정제, 아민 에이징 안정제 및 또한 다른 에이징 안정제가 이러한 목적에 적합하다.
- [0120] 응고를 위하여, 라텍스는 염기, 바람직하게는 암모니아 또는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 첨가하거나, 산, 바람직하게는 황산 또는 아세트산을 첨가함으로써 당업자에게 알려진 pH로 조정된다.
- [0121] 본 공정의 일 구현예에서, 응고는 알루미늄 염, 칼슘 염, 마그네슘 염, 나트륨 염, 칼륨 염 및 리튬 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 염을 사용하여 수행된다. 이들 염에 사용되는 음이온은 통상적으로 1가 또는 2가 음이온이다. 할로겐화물, 더 바람직하게는 염화물, 질산 염, 황산 염, 탄산수소 염, 탄산 염, 포름산 염 및 아세트산 염이 선호된다.
- [0122] 염은 라텍스 분산물의 고형물 함량을 기준으로 0.05 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 8 중량%, 더 바람직하게는 0.2 중량% 내지 5 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0123] 상기 정의된 군으로부터의 적어도 하나의 염뿐만 아니라, 응고 시에 침전 보조제를 사용하는 것이 또한 가능하다. 유용한 침전 보조제는, 예를 들어 수용성 중합체를 포함한다. 이들은 비이온성, 음이온성 또는 양이온성이다.
- [0124] 응고에 사용되는 라텍스는 적절하게는 고형물 농도가 1 중량% 내지 40 중량%의 범위, 바람직하게는 5 중량% 내지 35 중량%의 범위, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량%의 범위이다.
- [0125] 라텍스 응고는 10 내지 110℃, 바람직하게는 20 내지 100℃, 더 바람직하게는 50 내지 98℃의 온도 범위 내에서 수행된다. 라텍스 응고는 연속적으로 또는 배치식으로 달성될 수 있으며, 연속 작업이 선호된다.
- [0126] 대안적인 구현예에서, 통상적으로 미전환 단량체로부터 분리된 라텍스는 또한 6 이하, 바람직하게는 4 이하, 더 바람직하게는 2의 pH 범위 이내의 산으로 처리되며, 이는 중합체의 침전을 가져온다. 침전은 선택된 pH 범위의 확립을 가능하게 하는 임의의 광산 및 유기산을 사용하여 달성될 수 있다. 광산이 바람직하게는 pH 조정에 사용된다. 후속으로, 중합체는 당업자에게 통상적인 방식으로 현탁액으로부터 분리된다. 이는 또한 연속적으로 또는 배치식으로 달성될 수 있으며, 연속 작업이 선호된다.
- [0127] 응고 후에, 니트릴 고무는 통상적으로 크럼(crumb)이라 불리는 것의 형태이다. 따라서, 응고된 NBR의 세척은 "크럼 세척"으로도 지칭된다. 이러한 세척을 위하여, 탈이온수 또는 비-탈이온수를 사용할 수 있다. 세척은 15 내지 90℃ 범위의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 80℃ 범위의 온도에서 수행된다. 세척수의 양은 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 5 중량부이다. 바람직하게는, 고무 크럼은 다단계 세척을 거치는데, 이때 개별 세척 단계간에 고무 크럼의 부분 탈수를 갖는다. 개별 세척 단계간의 크럼의 잔류 수분 함량은 5 중량% 내지 50 중량%의 범위, 바람직하게는 7 중량% 내

지 25 중량% 범위이다. 세척 단계의 횟수는 통상적으로 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 3이다. 세척은 배치식으로 또는 연속식으로 수행된다. 다단계 연속 공정을 사용하는 것이 선호되며, 보존적인 물 관리를 위하여 향류(countercurrent) 세척이 선호된다. 세척의 마무리에서는, 니트릴 고무 크럼을 탈수하는 것이 유용하다는 것을 알아내었다. 앞서 탈수된 니트릴 고무는 건조기 내에서 건조되며, 적합한 예는 유동층 건조기 또는 플레이트 건조기이다. 건조 온도는 80 내지 150℃이다. 건조 작업의 종료 시점으로 향할수록 온도를 낮추도록 한 온도 프로그램으로 건조하는 것이 선호된다.

[0128] **복분해 및/또는 수소화:**

[0129] 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 분자량 감소를 위하여, 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 생성 후에 복분해 반응을 수행하거나, 복분해 반응 및 후속 수소화를 수행하거나, 수소화만을 수행하는 것이 또한 가능하다. 이들 복분해 또는 수소화 반응은 당업자에게 잘 알려져 있으며 문헌에 기재되어 있다.

[0130] **복분해**는, 예를 들어 WO-A-02/100941 및 WO-A-02/100905로부터 알려져 있으며, 분자량을 감소시키는 데 사용될 수 있다.

[0131] 니트릴-디엔 공중합체의 **수소화**는, 예를 들어 US-A-3 700 637, DE-A-2 539 132, DE-A-3 046 008, DE-A-3 046 251, DE-A-3 227 650, DE-A-3 329 974, EP-A-111 412, FR-B 2 540 503으로부터 알려져 있다. 수소화 니트릴-디엔 공중합체는 높은 파단 강도, 낮은 마모율, 압축 및 인장 응력 후 일관되게 낮은 변형 및 우수한 내유성뿐만 아니라 특히 열적 및 산화적 영향에 대한 현저한 안정성을 특징으로 한다.

[0132] 본 발명은 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 추가로 제공한다. 수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 수소화로부터 수득 가능하다. 15 중량% 내지 40 중량%의 아크릴로니트릴 단위, 20 중량% 내지 30 중량%의 부틸 디글리콜 메타크릴레이트, 및 30 중량% 내지 65 중량%의, 완전 또는 부분 수소화 형태의 부타디엔을 갖는 수소화 니트릴-디엔 공중합체 고무가 선호된다.

[0133] 용어 “**수소화**”는 수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 내의 부타디엔 단위의 수소화의 정도를 의미하며, 이는 50% 내지 100%, 바람직하게는 90% 내지 100%, 더 바람직하게는 95% 내지 100%, 가장 바람직하게는 99% 내지 100%이다.

[0134] **니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는 가황가능한 조성물**

[0135] 본 발명은 적어도 하나의 본 발명에 따른 선택적으로 수소화된 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 및 적어도 하나의 **가교제**를 포함하는 **가황가능한 조성물**을 추가로 제공한다.

[0136] 바람직한 구현에는 적어도 하나의 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체, 적어도 하나의 **가교제** 및 추가로 적어도 하나의 **충진제**를 포함하는 가황가능한 조성물을 수반한다.

[0137] 유용한 **가교제**는, 예를 들어 **과산화물계 가교제**, 예컨대 비스(2,4-디클로로벤질) 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 비스(4-클로로벤조일) 퍼옥사이드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, tert-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부텐, 4,4-디-tert-부틸 퍼옥시노닐발레레이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, tert-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, 디-t-부틸 퍼옥사이드 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥스-3-인을 포함한다.

[0138] 이들 과산화물계 가교제에 더하여, 가교 수율의 증가를 도울 수 있는 추가의 추가물을 사용하는 것이 유리할 수 있으며, 이의 적합한 예에는 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴 트리멜리테이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 아연 디아크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 1,2-폴리부타디엔 또는 N,N'-m-페닐렌디말레이미드가 포함된다.

[0139] 가교제(들)의 총량은 니트릴 고무를 기준으로, 통상적으로 1 내지 20 phr의 범위, 바람직하게는 1.5 내지 15 phr의 범위, 더 바람직하게는 2 내지 10 phr의 범위이다.

[0140] 사용되는 가교제는 또한 가용성 또는 불용성 형태의 원소 **황**, 또는 **황 공여체**일 수 있다.

[0141] 유용한 **황 공여체**는, 예를 들어 디모르폴릴 디설파이드(DTDM), 2-모르폴리노디티오벤조티아졸(MBSS), 카프로락탐 디설파이드, 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(DPTT) 및 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD)를 포함한다.

- [0142] 또한, 본 발명의 니트릴 고무의 황 가황 시에 가교 수율의 증가를 도울 수 있는 추가의 추가물을 사용할 수 있다. 원칙적으로, 가교는 또한 황 또는 황 공여체 단독으로 달성될 수 있다.
- [0143] 역으로, 본 발명의 니트릴 고무의 가교는 또한 단지 상기 언급된 추가물의 존재 하에서만, 즉 원소 황 또는 황 공여체의 첨가 없이 달성될 수 있다.
- [0144] 가교 수율의 증가를 도울 수 있는 적합한 추가물은, 예를 들어 디티오카르바메이트, 티우람, 티아졸, 셀펜아미드, 잔토게네이트, 구아니딘 유도체, 카프로락탐 및 티오우레아 유도체이다.
- [0145] 사용되는 **디티오카르바메이트**는, 예를 들어 암모늄 디메틸디티오카르바메이트, 나트륨 디에틸디티오카르바메이트(SDEC), 나트륨 디부틸디티오카르바메이트(SDBC), 아연 디메틸디티오카르바메이트(ZDMC), 아연 디에틸디티오카르바메이트(ZDEC), 아연 디부틸디티오카르바메이트(ZDBC), 아연 에틸페닐디티오카르바메이트(ZEPC), 아연 디벤질디티오카르바메이트(ZBEC), 아연 펜타메틸렌디티오카르바메이트(Z5MC), 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 니켈 디메틸디티오카르바메이트 및 아연 디이소노닐디티오카르바메이트일 수 있다.
- [0146] 사용되는 **티우람**은, 예를 들어 테트라메틸티우람 디설파이드(TMTD), 테트라메틸티우람 모노설파이드(TMTM), 디메틸디페닐티우람 디설파이드, 테트라벤질티우람 디설파이드, 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 또는 테트라에틸티우람 디설파이드(TETD)일 수 있다.
- [0147] 사용되는 **티아졸**은, 예를 들어 2-메르캅토벤조티아졸(MBT), 디벤조티아질 디설파이드(MBTS), 아연 메르캅토벤조티아졸(ZMBT) 또는 구리 2-메르캅토벤조티아졸일 수 있다.
- [0148] 사용되는 **셀펜아미드 유도체**는, 예를 들어 N-사이클로헥실-2-벤조티아질셀펜아미드(CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아질셀펜아미드(TBBS), N,N'-디사이클로헥실-2-벤조티아질셀펜아미드(DCBS), 2-모르폴리노티오벤조티아졸(MBS), N-옥시디에틸렌티오카르바밀-N-tert-부틸셀펜아미드 또는 옥시디에틸렌티오카르바밀-N-옥시디에틸렌셀펜아미드일 수 있다.
- [0149] 사용되는 **잔토게네이트**는, 예를 들어 나트륨 디부틸잔토게네이트, 아연 이소프로필디부틸잔토게네이트 또는 아연 디부틸잔토게네이트일 수 있다.
- [0150] 사용되는 **구아니딘 유도체**는, 예를 들어 디페닐구아니딘(DPG), 디-o-톨릴구아니딘(DOTG) 또는 o-톨릴바이구아니드(OTBG)일 수 있다.
- [0151] 사용되는 **디티오포스페이트**는, 예를 들어 아연 디알킬디티오포스페이트(알킬 라디칼의 사슬 길이 C2 내지 C16), 구리 디알킬디티오포스페이트(알킬 라디칼의 사슬 길이 C2 내지 C16) 또는 디티오포스포릴 폴리설파이드일 수 있다.
- [0152] 사용되는 **카프로락탐**은, 예를 들어 디티오비스카프로락탐일 수 있다.
- [0153] 사용되는 **티오우레아 유도체**는, 예를 들어 N,N'-디페닐티오우레아(DPTU), 디에틸티오우레아(DETU) 및 에틸렌티오우레아(ETU)일 수 있다.
- [0154] 예를 들어, 아연 디아미노다이소시아네이트, 헥사메틸렌테트라민, 1,3-비스(시트라콘이미도메틸)벤젠 및 사이클릭 디설파이드가 추가물로서 동일하게 적합하다.
- [0155] 언급된 추가물 및 가교제는 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 니트릴 고무의 가교에 하기 물질을 사용하는 것이 선호된다: 황, 2-메르캅토벤조티아졸, 테트라메틸티우람 디설파이드, 테트라메틸티우람 모노설파이드, 아연 디벤질디티오카르바메이트, 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드, 아연 디알킬디티오포스페이트, 디모르폴릴 디설파이드, 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트 및 디티오비스카프로락탐.
- [0156] 가교제 및 상기 언급된 추가물은 각각 약 0.05 내지 10 phr, 바람직하게는 0.1 내지 8 phr, 특히 0.5 내지 5 phr의 양(단회 용량, 각각의 경우에 활성 물질을 기준으로 함)으로 사용될 수 있다.
- [0157] 본 발명에 따른 황 가교의 경우, 가교제 및 상기 언급된 추가물에 더하여, 추가의 무기 또는 유기 물질, 예컨대 산화아연, 탄산아연, 산화납, 산화마그네슘, 포화 또는 불포화 유기 지방산 및 이의 아연 염, 폴리알코올, 아미노 알코올, 예를 들어 트리에탄올아민, 및 아민, 예를 들어 디부틸아민, 디사이클로헥실아민, 사이클로헥실에틸아민 및 폴리에테르 아민을 마찬가지로 사용하는 것이 또한 심지어 권장될 수 있다.

- [0158] 또한, **스코치 지연제**(scorch retardant)를 사용할 수도 있다. 스코치 지연제는 사이클로헥실티오프탈이미드(CTP), N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민(DNPT), 프탈산 무수물(PTA) 및 디페닐니트로소아민을 포함한다. 사이클로헥실티오프탈이미드(CTP)가 선호된다.
- [0159] 추가물 또는 가교제(들)뿐만 아니라, 본 발명에 따른 니트릴 고무는 또한 추가의 통상적인 **고무 첨가제**와 혼합될 수 있다.
- [0160] 고무 첨가제는, 예를 들어, 당업자에게 잘 알려진 통상적인 물질, 예컨대 충전제, 충전제 활성화제, 오존분해방지제, 에이징 안정제, 산화방지제, 가공 보조제, 증량제 오일, 가소제, 보강 물질 및 이형제를 포함한다.
- [0161] 사용되는 **충전제**는, 예를 들어 카본 블랙, 실리카, 황산바륨, 이산화티타늄, 산화아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화철, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 규산알루미늄, 규조토, 활석, 카올린, 벤토나이트, 탄소 나노튜브, 테플론(Teflon)(후자는 바람직하게는 분말 형태임), 또는 규산염일 수 있다.
- [0162] 유용한 **충전제-활성화제**는 유기 실란, 구체적으로 예를 들어 비닐트리메틸옥시실란, 비닐디메톡시메틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-사이클로헥실-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 이소옥틸트리메톡시실란, 이소옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란 또는 (옥타데실)메틸디메톡시실란을 포함한다. 추가의 충전제-활성화제는, 예를 들어 표면-활성 물질, 예컨대 트리에탄올아민, 및 분자량이 74 내지 10,000 g/mol인 에틸렌 글리콜이다. 충전제-활성화제의 양은 니트릴 고무 100 phr을 기준으로 통상적으로 0 내지 10 phr이다.
- [0163] 가황가능한 혼합물에 첨가되는 **에이징 안정제**는 본 출원에서 라텍스 응고와 관련하여 이미 기재된 것들일 수 있다. 이들은 니트릴 고무 100 phr을 기준으로, 통상적으로 약 0 내지 5 phr, 바람직하게는 0.5 내지 3 phr의 양으로 혼합물 성분으로서 사용된다.
- [0164] 유용한 **이형제**의 예에는 포화 또는 부분 불포화 지방산 및 올레산 및 이들의 유도체(지방산 에스테르, 지방산 염, 지방 알코올, 지방산 아미드)가 포함되며, 이들은 바람직하게는 혼합물 성분으로서, 그리고 또한 이형 표면에 적용가능한 생성물, 예를 들어 저분자량 실리콘 화합물을 기반으로 하는 생성물, 플루오로중합체를 기반으로 하는 생성물 및 페놀성 수지를 기반으로 하는 생성물로서 사용된다.
- [0165] 이형제는 니트릴 고무 100 phr을 기준으로 약 0 내지 10 phr, 바람직하게는 0.5 내지 5 phr의 양으로 혼합물 성분으로서 사용된다.
- [0166] 또 다른 가능성은 US-A-4,826,721의 교시내용에 따른, 유리로 제조된 증강 요소(섬유)를 갖는 **보강재**이며, 또 다른 것은 코드(cord), 직조 직물, 지방족 및 방향족 폴리아미드로 제조된 섬유(Nylon®, Aramid®), 폴리에스테르 및 천연 섬유 제품에 의한 보강재이다.
- [0167] **니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는 가황가능한 조성물의 생성 공정**
- [0168] 본 발명은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는 가황가능한 조성물의 생성 공정을 추가로 제공하며, 이는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 적어도 하나의 가교제 및 선택적으로, 존재하는 추가의 성분들을 혼합하는 단계에 의해 수행된다. 이러한 혼합 작업은 고무 산업에서 통상적인 임의의 혼합 유닛, 예를 들어 내부 혼합기, 뱅버리(Banbury) 혼합기 또는 롤러에서 수행될 수 있다. 계량된 첨가의 순서는 적합한 시험을 통해 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- [0169] 2가지 가능한 절차 변형 형태가 예로서 하기에 제시되어 있다:
- [0170] 공정 A: 내부 혼합기에서의 생성
- [0171] 치합형 회전자 기하학적 형상을 갖는 내부 혼합기가 선호된다.
- [0172] 개시 시점에서, 내부 혼합기에 베일(bale) 형태의 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 장입하고, 베일을 분쇄한다. 적합한 혼합 기간 후에, 충전제 및 첨가제를 첨가한다. 혼합은 온도 제어 하에서 달성되며, 이때 단, 혼합물은 80℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 적합한 시간 동안 유지된다. 추가의 적합한 혼합 기간 후에, 추가의 조성물 성분들, 예컨대 선택적으로 스테아르산, 산화방지제, 가소제, 백색 안료(예를 들어, 이산화티타늄), 염료 및 다른 가공 활성화제가 첨가된다. 추가의 적합한 혼합 기간 후에, 내부 혼합기를 통기시키고, 샤프트를 청소한다. 추가의 적합한 기간 후에, 내부 혼합기를 비워서 가황가능한 조성물을 수득한다. 적합한

시간이란, 수 초 내지 수 분을 의미하는 것으로 이해된다. 가교 화학물질은 별도의 단계에서 롤러 상에 혼입될 수 있거나(특히, 상승된 혼합 온도에서 혼합이 수행되는 경우), 또는 내부 혼합기 내에 직접 공-첨가(co-add)될 수 있다. 이러한 경우에는 혼합 온도가 가교 화학물질의 반응 온도 미만인 것이 보장되어야 한다.

[0173] 이로써 생성된 가황가능한 조성물은 통상적인 방식으로, 예를 들어 무니 점도, 무니 스코치 또는 레오미터 시험으로 평가될 수 있다.

[0174] 공정 B: 롤러 상에서의 생성

[0175] 롤러가 혼합 유닛으로서 사용되는 경우, 니트릴-디엔-카르복실산 공중합체는 처음 롤러 상에 공급된다. 일단 균질한 밀링된 시트가 형성되었으면, 가교 화학물질을 제외한 충전제, 가소제 및 다른 첨가제가 첨가된다. 모든 성분들의 혼입 후에, 가교 화학물질을 첨가하고 혼입한다. 이어서, 혼합물을 우측으로 3회 그리고 좌측으로 3회 칼자국을 내고, 5회 접어서 겹친다. 완성된 밀링된 시트를 원하는 두께로 롤링하고, 원하는 시험 방법에 따라 추가의 가공을 거친다.

[0176] **니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는 가황물의 생성 공정**

[0177] 본 발명은 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는, 바람직하게는 성형품(moulding) 형태의, **가황물의 생성 공정(가황)**을 추가로 제공하며, 이는 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 포함하는 가황가능한 조성물을, 바람직하게는 성형 공정에서 그리고 더 바람직하게는 100℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서, 특히 바람직하게는 120℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서, 매우 특히 바람직하게는 130℃ 내지 250℃ 범위의 온도에서 가황을 거치게 하는 것을 특징으로 한다. 이러한 목적상, 가황가능한 조성물은 캘린더, 롤러 또는 압출기를 사용하여 추가의 가공을 거친다. 이어서, 예비형성된/가소화된 덩어리를 프레스, 오토클레이브, 고온 공기 시스템, 염욕(salt bath) 시스템, 적외선 시스템, UHF 시스템 내에서 또는 자동 매트 가황 시스템("Auma")이라 불리는 것에서 가황하고, 이때 바람직한 온도는 100℃ 내지 250℃의 범위이고, 특히 바람직한 온도는 120℃ 내지 250℃의 범위이고, 매우 특히 바람직한 온도는 130℃ 내지 250℃의 범위인 것으로 밝혀졌다. 가황 시간은 통상적으로 1분 내지 24시간, 바람직하게는 2분 내지 1시간이다. 가황물의 형상 및 크기에 따라, 완전한 가황을 달성하기 위해 재가열에 의한 두 번째 가황이 필요할 수 있다.

[0178] 본 발명은 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 이렇게 수득 가능한 **가황물**을 추가로 제공한다.

[0179] 본 발명은 또한 탄성중합체 구성요소의 생성에 있어서의 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 가황물의 **용도**를 제공하며, 여기서 탄성중합체 구성요소는 벨트, 개스킷 및 개스킷 프로파일, 롤러, 막(membrane), 신발 구성요소, 호스, 감쇠(damping) 요소, 절연 재료, 고정자 및 케이블 피복재, 바람직하게는 호스 및 개스킷으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0180] 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 **성형품** 형태의 가황물을 제공하며, 성형품은 바람직하게는 벨트, 개스킷 및 개스킷 프로파일, 롤러, 막, 신발 구성요소, 호스, 감쇠 요소, 절연 재료, 고정자 및 케이블 피복재, 바람직하게는 호스 및 개스킷으로부터 선택된다. 이 목적상 예로서 유용한 방법, 예컨대 성형, 사출 성형 또는 압출 방법 및 상응하는 사출 성형 장치 또는 압출기는 당업자에게 충분히 잘 알려져 있다. 이들 성형품의 생성에 있어서, 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 당업자에게 알려져 있고 당업자가 통상적인 기술 지식을 사용하여 적합하게 선택할 수 있는 표준 보조제, 예를 들어 충전제, 충전제-활성화제, 촉진제(accelerator), 가교제, 오존분해방지제, 산화방지제, 가공 보조제, 증량제 오일, 가소제, 활성화제 또는 스코치 억제제로 보충될 수 있다.

[0181] 본 발명의 특별한 **이점**은 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체가 낮은 팽윤 및 이와 동시에 우수한 저온 가요성을 갖는 가황물의 생성에 적합하며, 이에 따라 알려진 NBR 공중합체를 기반으로 하는 가황물에 비해 월등하다는 것이다.

[0182] **실시예:**

[0183] **시험 방법:**

[0184] **무니 점도**(100℃에서의 ML 1+4)에 대한 값은 각각의 경우에 100℃에서 DIN 53523/3 또는 ASTM D 1646에 따라 전단 디스크 점도계에 의해 결정된다.

[0185] 니트릴 기를 함유하는 공중합체 고무 내의 ACN 함량의 결정을 위한 **질소 함량**은 Vario EL 큐브에 의해

결정된다. 산화 촉매 및 산소의 존재 하에서 약 1150℃에서 CHN 기계 내에서 칭량된 샘플의 연소, 연소 가스의 분취(aliquoting), 파괴적 성분의 흡수 및 열 전도도 측정 셀(TCD)에 의한 N₂의 검출.

- [0186] 개별 중합체의 **미세구조 및 삼원단량체 함량의 결정**은 ¹H NMR(기기: TopSpin 1.3 소프트웨어와 함께 Bruker DPX400, 측정 주파수 400 MHz, 용매 1,1,2,2-테트라클로로에탄-d₂)에 의해 달성하였다.
- [0187] **가교 밀도**는 이동식 다이 레오미터(MDR 2000E)를 사용하여, 160℃에서 30분 동안 0.5°의 각도 및 1.7 Hz의 진동 주파수에서 측정함으로써 결정하였다.
- [0188] **인장 시험**을 위하여, 180℃에서 가황가능한 혼합물을 가황함으로써 2 mm 시트를 생성하였다. 덤벨-형상 시험 시편을 이들 시트로부터 펀칭하고, ASTM D2240-81에 따라 인장 강도 및 신율을 결정하였다.
- [0189] **경도**는 ASTM D2240-81에 따라 경도계를 사용하여 결정하였다.
- [0190] **유리 전이 온도**는 ASTM E 1356-03에 따라 또는 DIN 11357-2에 따라 **DSC 측정**을 사용하여 획득하였다. 이 목적상, 10 mg 내지 15 mg의 샘플을 알루미늄 보트 내로 칭량하여 넣고 밀봉하였다. 보트를 TA Instruments의 DSC 기기 내에서 20 K/min의 가열 속도로 -150℃부터 150℃까지 2회 가열하였다. 두 번째 가열 곡선으로부터 표준 평균 값 방법에 의해 유리 전이 온도를 결정하였다.
- [0191] **TR 10 측정**: TR 측정은 ISO 2921, 2005에 따라 수행하였다. 이 목적상, 샘플을 실리콘 오일 중에 -70℃에서 10분 동안 저장하였다. 후속으로, 곡선을 1℃/min으로 기록하고, 10% 변화에 대한 온도를 읽어내었다.
- [0192] **팽윤**: 팽윤을 결정하기 위하여, 인장 시험에 사용된 바와 같은 덤벨-형상 시험 시편을 DIN ISO 1817에 따라 IRM903 또는 연료 C 중에 100℃에서 72시간 또는 168시간 동안 저장하였다. 이후에, 샘플을 측정하고 칭량하였으며, 부피 팽윤 및 질량 증가를 결정하였다. 후속으로, ASTM D2240-81에 따라 인장 강도 및 신율을 결정하였다.
- [0193] 하기 표에 주어진 약어는 하기의 의미를 갖는다:
- [0194] "RT"는 실온(23±2℃)이다.
- [0195] "S min"은 가교 등온선의 최소 토크이다.
- [0196] "S max"는 가교 등온선의 최대 토크이다.
- [0197] "델타 S"는 "S max - S min"이다.
- [0198] "TS1"은 출발점과 대비하여, 최소 무니 점도에 도달한 후에 무니 점도가 1 단위로 증가되기까지의 시간이다.
- [0199] "TS2"는 출발점과 대비하여, 최소 무니 점도에 도달한 후에 무니 점도가 2 단위로 증가되기까지의 시간이다.
- [0200] "t 50"은 S max의 50%에 도달하였을 때의 시간이다.
- [0201] "t 90"은 S max의 90%에 도달하였을 때의 시간이다.
- [0202] "t 95"는 S max의 95%에 도달하였을 때의 시간이다.
- [0203] "M 10"은 실온에서 측정된, 10% 신율에서의 모듈러스이다.
- [0204] "M 25"는 실온에서 측정된, 25% 신율에서의 모듈러스이다.
- [0205] "M 50"은 실온에서 측정된, 50% 신율에서의 모듈러스이다.
- [0206] "M 100"은 실온에서 측정된, 100% 신율에서의 모듈러스이다.
- [0207] "M 300"은 실온에서 측정된, 300% 신율에서의 모듈러스이다.
- [0208] "EB"는 실온에서 측정된, 파단 신율이다.
- [0209] "TS"는 실온에서 측정된, 인장 강도이다.
- [0210] "H"는 실온에서 측정된, 경도이다.
- [0211] 하기 물질을 실시예에서 사용하였다:
- [0212] 하기 화학물질은 각각의 경우에 명시된 회사로부터 시판 제품으로서 구매하였거나 명시된 회사의 생산 공장으로

부터 기원한다.

중합의 경우:

ACN 아크릴로니트릴, CAS 107-13-1

BD 1,3-부타디엔, CAS 106-99-0

BA 부틸 아크릴레이트, CAS 141-32-2

PEG-2-MA 부톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(BDGMA), CAS 7328-22-5

나트륨 도데실설페이트(SDS) CAS 151-21-3

불균등화 수지 산의 Na 염 CAS 61790-51-0

지방산 CAS 67701-08-8

Na₂CO₃ CAS 24551-51-7

t-DDM 3급 도데실 메르캅탄; LANXESS Deutschland GmbH

Glidox[®] 500 피난 하이드로퍼옥사이드; Renessenz

“프리믹스 용액 Fe(II)SO₄”는 400 g의 물 중에 0.986 g의 Fe(II)SO₄*7 H₂O 및 2.0 g의 Rongalit[®] C를 함유한다.

Rongalit C[®] 황산 유도체의 나트륨 염; BASF의 시판 제품

디에틸하이드록실아민 CAS 3710-84-7

Vulkanox[®] BKF 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸-페놀); LANXESS Deutschland GmbH

가황가능한 조성물에 사용된 물질:

NBR 5 PERBUNAN[®] 2255VP, 22.1 중량%의 ACN; 무니 점도 55 Mu

NBR 6 PERBUNAN[®] 2845 F, 28.2 중량%의 ACN; 무니 점도 43 Mu

NBR 7 PERBUNAN[®] 3445 F, 34.2 중량%의 ACN; 무니 점도 43 Mu

Corax[®] N550/30 카본 블랙; Orion Engineered Carbons

REGAL[®] SRF / N772 카본 블랙; Cabot

VULKANOL[®] OT 2,2'-티오비스(에탄올)을 갖는 2-[2-(부톡시에톡시)에톡시]에탄올(LANXESS)

EDENOR[®] C18-98 MY 스테아르산(Oleo Solutions Ltd.)

VULKANOX[®] HS/LG 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린(LANXESS)

VULKANOX[®] MB2/MG 4/5-메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸(LANXESS)

RHENOCURE[®] IS 90-20 90:10 비의 불용성/가용성 황 + 20% 광유(LANXESS)

ZINKOXYD AKTIV ZnO(LANXESS)

VULKACIT[®] NZ/EGC N-tert-부틸벤조티아질설펜아미드(TBBS)(LANXESS)

VULKACIT[®] 티우람/C 테트라메틸티우람 디설파이드(LANXESS)

[0242] VULKALENT[®] E/C N-페닐-N-(트리클로로메틸설페닐)벤젠설포아미드(LANXESS)

[0243] 안정제 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐)페놀(CAS 7786-17-6) 및 스티렌화 디페닐아민(CAS 68442-68-2)의 혼합물

[0244] **I 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체(NBR-카르복실산 에스테르 1 내지 4)의 제조**

[0245] 이어지는 실시예 시리즈에 사용된 바와 같은 NBR-카르복실산 에스테르 공중합체 1 내지 4를 표 1에 명시된 베이스 제형에 따라 제조하였으며, 여기서 모든 공급연료는 단량체 혼합물 100 중량%를 기준으로 한 중량%로 명시되어 있다. 표 1은 또한 특정 중합 조건(온도, 전환율 및 시간)을 제공한다.

표 1

[0246] 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 제조(NBR 1 내지 4; 본 발명의 실시예는 별표^{*}로 표시되어 있음).

NBR-카르복실산 에스테르	1	2 [*]	3	4
단량체				
아크릴로니트릴(ACN)	18	27	16	21
1,3-부타디엔(BD)	31	46	32	24
부톡시 디에틸렌 글리콜 메타크릴레이트(PEG-2-MA)	51	27		
부틸 아크릴레이트(BA)			52	55
물의 총량	190	190	190	190
SDS	2.4	2.4	1.44	1.44
불균등화 수지 산의 Na 염	0.5	0.5	0.4	0.4
Na ₂ CO ₃	0.12	0.12	0.12	0.12
pH	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5	10.5 ±0.5
t-DDM	0.25	0.30	0.29	0.29
Glidox [®] 500	0.02	0.02	0.02	0.02
프리믹스 용액 FeSO ₄	0.03	0.02	0.03	0.03
디에틸하이드록실아민	0.2	0.2	0.2	0.2
안정제			0.5	0.5
중합 조건				
중합 온도[℃]	12	12	12	12
중합 전환율[%]	71.5	72.2	68.4	71.1
중합 시간[h]	5	7	6.5	7

표 2

[0247] 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체(NBR 1 내지 4)의 충분한 첨가 단량체를 기록된 단량체 전환율 ± 5%로 증분적으로 첨가하였다.

NBR	1	2	3 [*]	4 [*]
전환율[%]	ACN(a)/BD(b)[중량%]			
21	3/6	-/-	-/-	3.5/6
33	-/-	9/-	-/-	-/-
42	3/7	-/-	3/6	2.5/3
48	3/6	-/-	-/-	-/-
63	-/-	-/-	2/4	2.5/3

[0248] ^{*} 27%의 전환율

[0249] 이들 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 교반기 시스템을 구비한 5 l 오토클레이브 내에서 배치식으

로 제조하였다. 매 오토클레이브 배치마다, 1.25 kg의 단량체 혼합물 및 2.1 kg 총량의 물을 사용하였으며, 마찬가지로 Fe(II)에 기초하여 등몰량으로 EDTA를 사용하였다. 이 양 중 1.9 kg의 물을 오토클레이브 내에 유화제와 함께 초기에 장입하고, 질소 스트림으로 퍼지하였다. 이후에, 불안정화된 단량체 및 표에 명시된 양의 t-DDM 분자량 조절제를 첨가하고, 반응기를 폐쇄하였다. 반응기 내용물을 온도에 이르게 한 후에, 프리믹스 용액 및 하이드로퍼옥사이드를 첨가함으로써 중합을 개시하였다.

[0250] 이 중합의 진행을 중력측정 전환을 결정에 의해 모니터링하였다. 표 1에 기록된 전환율에 도달한 후에, 디에틸 하이드록실아민의 수용액을 첨가함으로써 중합을 종료하였다. 미전환 단량체 및 다른 휘발성 성분을 스티밍 증류에 의해 제거하였다.

[0251] 각각의 NBR 라텍스가 응고되기 전에, NBR 라텍스를 각각의 경우에 Vulkanox[®] BKF(NBR 고형물을 기준으로 0.1 중량%의 Vulkanox[®] BKF)의 또는 안정제 혼합물(2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-노닐)페놀(CAS 7786-17-6) 및 스티렌화 디페닐아민(CAS 68442-68-2), NBR 고형물을 기준으로 0.5 중량%)의 45% 분산물과 혼합하였다. 이후에, CaCl₂를 사용하여 응고시키고, 수득된 크럼을 세척하고 건조시켰다.

[0252] 건조된 NBR 고무를 무니 점도, ACN 함량 및 유리 전이 온도에 의해 특성화하였으며, 삼원단량체의 함량을 ¹H-NMR 분석에 의해 결정하였다(표 3).

표 3

[0253] 비수소화 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 1 내지 4 및 구매 가능한 니트릴-디엔 고무 5 내지 7의 조성 및 특성(공중합된 단량체의 양은 중량%로 나타나 있으며; 본 발명의 실시예는 별표 *로 표시되어 있음)

NBR		1	2*	3	4	5	6	7
ACN(a)	[중량%]	15	25	16	19	22	28	34
BD(b)	[중량%]	34	51	45	52	78	72	66
PEG-2-MA(c)	[중량%]	51	24					
BA	[중량%]			39	29			
무니 점도 ML (100°C에서의 1+4)	MU	17	17	29	39	55	43	43

[0254] II 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 가황물(NBR V1 내지 V7)의 생성:

[0255] 가황가능한 조성물의 생성:

[0256] 모든 고무 혼합물을 혼합 롤 밀(mixing roll mill) 상에서 생성하였다. 롤의 직경은 80 mm이고, 길이는 200 mm였다. 롤을 30°C까지 예열하였으며; 전방 롤의 속도는 16.5 rpm이고, 후방 롤의 속도는 20 rpm이었으며, 이들은 1:1.2의 마찰을 달성하였다.

[0257] 고무를 초기에 장입하고, 매끄러운 밀링된 시트가 형성될 때까지 1분 동안 혼합하였다. 후속으로, 먼저 카본 블랙을, 이어서 첨가제를, 그리고 마지막으로 가교 화학물질을 혼입하였다. 총 혼합 시간은 10 내지 20분이었다.

표 4

[0258] 가황가능한 조성물의 조성(V1 내지 V7; 본 발명의 실시예는 별표 *로 표시되어 있음)

실시예	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
NBR 공중합체 조성	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
ACN(a)	15	25	16	19	22	28	34
BD(b)	34	51	45	52	78	72	66
PEG-2-MA(c)	51	24					
BA(d)			39	29			
NBR 공중합체	부	부	부	부	부	부	부
NBR 1*	100						

NBR 2 [*]		100					
NBR 3			100				
NBR 4				100			
NBR 5					100		
NBR 6						100	
NBR 7							
NBR 8							100
기타 다른 성분	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
Corax [®] N 550/30	30	30	30	30	30	30	30
Regal [®] SRF / N772	50	50	50	50	50	50	50
Vulkanol [®] OT	10	10	10	10	10	10	10
Edenor [®] C18-98 MY	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Vulkanox [®] HS/LG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulkanox [®] MB2/MG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Rhenocure [®] IS 90-20	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
Zinkoxyd Aktiv	5	5	5	5	5	5	5
Vulkacit [®] NZ/EGC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Vulkacit [®] 티우람/C	2	2	2	2	2	2	2
Vulkalent [®] E/C	1	1	1	1	1	1	1

표 5

가황물 V1 내지 V7의 가교 밀도

160℃에서의 MDR	단위	V1	V2 [*]	V3	V4	V5	V6	V7
S min	dNm	0.8	1.5	1.1	1.1	2.5	1.4	1.2
S max	dNm	12.7	17.4	18.7	16.6	22.1	21.7	21.5
TS 1	분	2.1	1.6	2.0	2.0	1.5	1.5	1.4
TS 2	분	2.3	1.9	2.3	2.3	1.7	1.7	1.5
t 10	분	2.1	1.8	2.2	2.2	1.7	1.7	1.5
t 25	분	2.5	2.1	2.7	2.7	2.0	2.0	1.8
t 50	분	3.0	2.6	3.3	3.5	2.4	2.5	2.2
t 70	분	3.6	3.1	4.0	4.3	2.8	3.0	2.7
t 80	분	4.1	3.5	4.8	5.1	3.1	3.4	3.1
t 90	분	4.8	4.2	6.5	7.0	3.8	4.2	4.0
t 95	분	5.4	5.3	8.7	9.7	4.7	5.2	5.3

[0260] 본 발명의 가황물 V2의 가교 특성은 부틸 아크릴레이트-함유 NBR 공중합체(V3 및 V4) 및 구매 가능한 NBR 공중합체(V5 내지 V7)와 유사하다.

[0261] 추가의 결정을 수행하기 위한 성형품(두께 2 mm의 두께)을 160℃에서 15분 동안 가황함으로써 생성하였다.

표 6

에이징되지 않은 가황물 V1 내지 V7의 물리적 특성

인장 시험		V1	V2 [*]	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	8.3	11.2	10.2	13.1	15.4	14.4	15.1
EB	%	210	232	226	250	297	317	340
M50	MPa	1.4	1.8	1.8	1.9	2	2.1	2.1
M100	MPa	3.7	4.2	4.2	4.8	4.1	4.2	4.1
경도	쇼어(Shore) A	58.1	63.5	64.8	62.5	68.3	69.4	69.7

유리 전이 온도								
TR 10	℃	-48.7	-41.8	-39.2	-31.1	-40.8	-32.8	-27
TR 30	℃	-43.2	-37	-35.3	-26.7	-36	-28.9	-23.4
TR 50	℃	-38.7	-32.8	-31.9	-23.3	-31.2	-25	-20
TR 70	℃	-33.1	-27.2	-27.2	-19.1	-23.8	-19.2	-14.9
TR 70 - TR 10	℃	15.5	14.6	12	11.9	17	13.6	12.1
DSC Tg	℃	-57.5	-48.5	-44.5	-37.3	-50.0	-38.4	-31.3

[0263] V1과 V2*의 비교 및 V5와 V6 및 V7의 비교는 ACN의 함량이 감소됨에 따라 가황물의 Tg가 떨어진다는 것을 보여 준다.

[0264] V2와 V5의 비교에서는, BD를 거의 동일한 양의 ACN을 함유하는 BDGMA로 교환하는 것은 유사한 TR10 및 DSC 값으로 이어짐을 알 수 있다.

[0265] V1은 본 발명의 가황물 V2보다 더 낮은 Tg를 갖는다.

표 7

[0266] IRM 903 중에 100℃에서 3일 동안 저장 후 가황물 V1 내지 V7의 물리적 특성

에이징 특성	단위	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	8.5	14.2	11.5	13.8	15.5	15.3	17.2
EB	%	166	234	219	213	273	285	324
M50	MPa	1.7	2.2	1.9	2.1	1.8	2.1	2.4
M100	MPa	4.7	5.4	4.8	5.8	4.3	4.6	5
경도	쇼어 A	60	67.2	60	63.7	60.2	66.1	70.9
Δ TS	%	2.4	26.8	12.7	5.3	0.6	6.3	13.9
Δ EB	%	-21.0	0.9	-3.1	-14.8	-8.1	-10.1	-4.7
Δ M50	%	21.4	22.2	5.6	10.5	-10.0	0.0	14.3
Δ M100	%	27.0	28.6	14.3	20.8	4.9	9.5	22.0
Δ 경도	쇼어 A	1.9	3.7	-4.8	1.2	-8.1	-3.3	1.2
Δ 부피	%	2.4	-0.2	11.9	4.9	18.3	8.1	2.4
Δ 중량	%	1.0	-1.0	8.2	2.9	13.1	5.7	1.3

[0267] 본 발명의 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체 가황물 V2는 IRM 903 중에서 3일 동안 에이징 후에, 비교 가황물 V1 또는 22 중량% 내지 28 중량%로 아크릴로니트릴 단량체의 함량이 유사한 공중합체 V5 및 V6과 대비하여 팽윤(부피 증가)이 감소되었다.

[0268] 삼원단량체로서 BDGMA를 함유하는 본 발명의 가황물 V2는 -40℃ 미만의 낮은 유리 전이 온도(TR 10 또는 DSC Tg) 및 동시에 오일 중에서의 낮은 팽윤 둘 모두를 갖는다.

표 8

[0269] IRM 903 중에 100℃에서 7일 동안 저장 후 가황물 V1 내지 V7의 물리적 특성

에이징 특성	단위	V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	10.2	13.3	12	14.8	15.8	14.8	17
EB	%	190	208	214	223	260	255	270
M50	MPa	1.9	2.3	1.9	2.3	1.8	2.2	2.7
M100	MPa	4.9	5.6	5	6.1	4.4	4.9	5.6
경도	쇼어 A	63.5	69.9	61.8	65.7	60.4	67.7	72.6
Δ TS	%	22.9	18.8	17.6	13.0	2.6	2.8	12.6
Δ EB	%	-9.5	-10.3	-5.3	-10.8	-12.5	-19.6	-20.6
Δ M50	%	35.7	27.8	5.6	21.1	-10.0	4.8	28.6
Δ M100	%	32.4	33.3	19.0	27.1	7.3	16.7	36.6
Δ 경도	쇼어 A	5.4	6.4	-3	3.2	-7.9	-1.7	2.9

Δ 부피	%	3.4	0.6	13.3	5.9	18.9	8.6	3.7
Δ 중량	%	0.1	-1.7	7.8	2.2	12.1	4.8	0.8

[0270] 본 발명의 가황물 V2는 IRM 903 중에서 7일 동안 에이징 후에, 비교 가황물 V1 또는 22 중량% 내지 28 중량%로 아크릴로니트릴 단량체의 함량이 유사한 비교 가황물 V5 및 V6과 대비하여 팽윤(부피 증가)이 감소되었다.

표 9

[0271] 연료 C 중에서 23℃에서 3일 동안 에이징하기 전과 후의 가황물의 특성

에이징 특성		V1	V2*	V3	V4	V5	V6	V7
TS	MPa	3.8	5.8	4.3	5.6	4.7	6.8	7.1
EB	%	88	118	89	102	96	147	157
M50	MPa	1.6	1.7	2	1.9	1.9	1.7	1.6
M100	MPa		4.7		5.4	5.1	4.2	4
경도	쇼어 A	45	51.5	49.7	49.8	49.6	52.2	54.6
Δ TS	%	-54.2	-48.2	-57.8	-57.3	-69.5	-52.8	-53.0
Δ EB	%	-58.1	-49.1	-60.6	-59.2	-67.7	-53.6	-53.8
Δ M50	%	14.3	-5.6	11.1	0.0	-5.0	-19.0	-23.8
Δ M100	%		11.9		12.5	24.4	0.0	-2.4
Δ 경도	쇼어 A	-13.1	-12	-15.1	-12.7	-18.7	-17.2	-15.1
Δ 부피	%	64.8	45.3	81.2	62.8	79.2	54.9	40.6
Δ 중량	%	39.3	28.0	51.5	39.0	51.3	35.8	26.4

[0272] 마찬가지로 본 발명의 가황물 V2*는 연료 C 중에서 3일 동안 에이징 후에, 비교 가황물 V1, 또는 아크릴로니트릴 단량체의 함량이 22 중량% 내지 28 중량%로 유사한 비교 가황물 V5 및 V6과 대비하여 팽윤이 감소되었다.

[0273] 부틸 아크릴레이트(BA)를 기반으로 하는 삼원공중합체를 함유하는 가황물 V3 및 V4는 본 발명의 가황물 V2*와 같은 낮은 유리 전이 온도와 에이징 시의 작은 팽윤 변화를 동시에 가질 수 없다.

[0274] 둘 모두 유사한 양의 아크릴로니트릴 단량체를 갖는 V1과 V3의 비교는 V3에서의 부틸 아크릴레이트 삼원단량체의 PEG-2-MA(BDGMA)로의 교환이 부피(팽윤) 변화에 있어서 구별되는 감소를 야기함을 보여준다.

[0275] 본 발명의 삼원공중합체 V2의 팽윤 특성은 공중합체 V7의 팽윤 특성과 유사하지만, 공중합체 V7은 훨씬 더 많은 아크릴로니트릴(즉, V2에서 단지 25 중량%인 것과 대비하여 34 중량%)을 함유한다. 그러나, V7과 비교하여, 본 발명의 가황물 V2*의 유리 전이 온도는 훨씬 더 낮다.

[0276] V1과 V2*의 비교는 소량의 니트릴 단량체 단위를 갖는 삼원공중합체만을 기반으로 하는 가황물은 동시에 또한 특히 낮은 팽윤을 달성하기에는 불충분하다는 것을 명확하게 한다.

[0277] 본 발명의 가황물 V2*의 기계적 특성은 구매 가능한 공중합체 V5 내지 V7을 기반으로 하는 가황물과의 비교에서 본질적으로 열화되지 않았다.

[0278] 본 발명의 특별한 이점은 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체를 기반으로 하는 가황물이 낮은 팽윤 및 동시에 우수한 저온 가요성을 갖는다는 것이다.

[0279] 이들 특성의 조합의 관점에서, 본 발명에 따른 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체는 지금까지 구매 가능하거나 종래 기술로부터 알려진 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체에 비해 월등하다.