



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0056876
(43) 공개일자 2009년06월03일

(51) Int. Cl.

C08L 47/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

C08J 9/24 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0119337

(22) 출원일자 2008년11월28일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

07122012.3 2007년11월30일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

란세스 도이치란트 게엠베하

독일 51369 레버쿠젠

(72) 발명자

로스, 안드레아스

독일 데-40547 뒤셀도르프 요아힘스트라쎄 63

메츠거, 마르틴

독일 데-51399 부르샤이트 벤닝하우젠 55

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 개선된 중합체 가황물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

(i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:

(ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및

(ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;

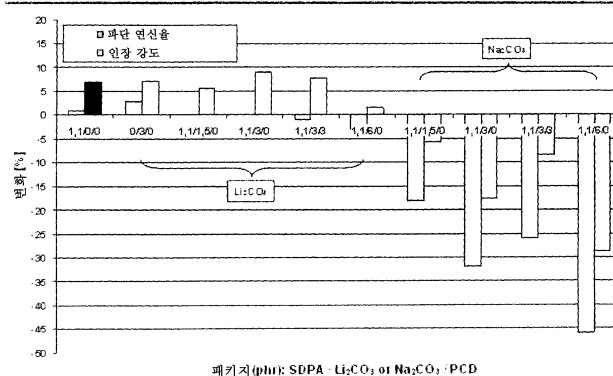
(ii) 1종 이상의 리튬염; 및

(iii) 1종 이상의 항산화제

를 포함하는 신규 중합체 조성물은 물론, 가황 시스템을 추가적으로 포함하는 상기 언급된 중합체 조성물을 가황하는 단계를 포함하는 중합체 가황물의 제조 방법이 제공된다. 해당 중합체를 1종 이상의 리튬염 및 1종 이상의 항산화제와 혼합하는 단계를 포함하는, 상기 언급된 중합체의 열기 노화 및 수성 유체 내성 특성의 개선 방법 역시 제공된다.

대표도 - 도1

수중 100°C에서 24h 후의 인장 강도 및 파단 연신율의 변화



(72) 발명자

마크, 한스

독일 데-51515 퀴르텐 헨 14

켈프호, 스테판

독일 데-53804 무흐 게르링하우젠 60

하이더, 요아힘

독일 데-50674 쾰른 쾰피허 스트라쎄 38-40

베르크만, 게르트

독일 데-50676 쾰른 퀴린스트라쎄 15

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:

(ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및

(ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;

(ii) 1종 이상의 리튬염; 및

(iii) 1종 이상의 항산화제

를 포함하는 중합체 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 중합체가 바람직하게는 니트릴 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 삼원중합체, 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌/공액 디엔 공중합체, 수소화 스티렌/공액 디엔 공중합체, 폴리이소프렌, 천연 고무, 폴리부타디엔 및 그의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 탄성중합체인 중합체 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 니트릴 중합체가 수소화 니트릴/공액 디엔 공중합체, 니트릴/공액 디엔 공중합체, 니트릴/공액 디엔/에틸렌형 불포화 단량체 삼원중합체 및 수소화 니트릴/공액 디엔/에틸렌형 불포화 단량체 삼원중합체로 구성되는 군에서 선택되는 중합체 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서, 수소화 니트릴/공액 디엔 공중합체가 약 30 몰% 미만의 잔류 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬염이 바람직하게는 약 9.0 이상의 pK_a 를 가지는 약산의 리튬염인 중합체 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서, 약산이 탄산 및 C_1 - C_{30} 지방산에서 선택되는 중합체 조성물.

청구항 7

제 5항 또는 6항에 있어서, 리튬염이 탄산 리튬인 중합체 조성물.

청구항 8

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬염이 중합체 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 30 중량부의 양으로 존재하는 중합체 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 바람직하게는 알킬화 및/또는 아릴화 디페닐아민 및 입체 속박 아민으로 구성되는 군에서 선택되며, 한층 더 바람직하게는, 4,4'-비스-(1,1-디메틸벤질)-디페닐아민, 4,4'-비스(페닐에틸)-디페닐아민, 4,4'-비스(옥틸)-디페닐아민 및 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린으로 구성되는 군에서 선택되는, 아민계 또는 페놀계 항산화제인 중합체 조성물.

청구항 10

제 1항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 중합체 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 4 중량부의 양으로 존재하는 중합체 조성물.

청구항 11

제 1항 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물을 더 포함하는 중합체 조성물.

청구항 12

제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 충전재를 더 포함하는 중합체 조성물.

청구항 13

제 1항 내지 12항 중 어느 한 항에 있어서, 가황 시스템을 더 포함하는 중합체 조성물.

청구항 14

- (i) 수소화 니트릴 중합체;
- (ii) 1종 이상의 리튬염;
- (iii) 1종 이상의 항산화제;
- (iv) 1종 이상의 충전재;
- (v) 가황 시스템; 및
- (vi) 임의로 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물을 포함하는 중합체 조성물.

청구항 15

제 13항 또는 14항에 따른 중합체 조성물을 가황하는 단계를 포함하는, 중합체 가황물의 제조 방법.

청구항 16

제 15항에 따른 방법에 의해 수득되는 중합체 가황물.

청구항 17

- 해당 중합체를 1종 이상의 리튬염 및 1종 이상의 항산화제와 혼합하는 단계를 포함하는,
- (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및
- (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체의, 열기 노화 및 수성 유체 내성 특성의 개선 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 중합체가 제 1항 내지 4항 중 어느 한 항에서 규정된 중합체인 방법.

청구항 19

제 17항 또는 18항에 있어서, 리튬염이 제 5항 내지 7항 중 어느 한 항에서 규정된 리튬염인 방법.

청구항 20

제 17항 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서, 항산화제가 제 9항에서 규정된 항산화제인 방법.

청구항 21

제 17항 내지 20항 중 어느 한 항에 있어서, 리튬염이 중합체 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 30 중량부의 양으로 존재하는 방법.

청구항 22

제 17항 내지 21항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물을 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 23

제 17항 내지 22항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 충전재를 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 24

제 17항 내지 23항 중 어느 한 항에 있어서, 가황 시스템을 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 25

170 °C에서 약 504h 이상의, 그의 원래 파단 연신율의 50 % 이상을 유지하는 열기 노화 시간을 가지고, 수성 매체에서의 개선된 팽창 특성을 가지며, 과산화물-기재의 가황 시스템으로부터 유도되는, 중합체 가황물.

청구항 26

제 25항에 있어서, 170 °C에서 약 504h 이상의, 그의 원래 파단 연신율의 50 % 이상을 유지하는 열기 노화 시간을 가지고, 바람직하게는 물 및 물/글리콜 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 수성 매체에서의 개선된 팽창 특성을 가지며, 과산화물-기재의 가황 시스템으로부터 유도되는 중합체 가황물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 개선된 중합체 가황물 및 신규 중합체 조성물을 기재로 하는 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 그 양태 중 하나에서, 본 발명은 수성 매체에 대한 향상된 팽창 내성과 함께 개선된 열기 노화 특성을 가지는 니트릴 중합체 가황물에 관한 것이다. 그의 다른 양태에서, 본 발명은 그러한 가황물을 제조하는 데에 유용한 중합체 조성물에 관한 것이다. 그의 또 다른 양태에서, 본 발명은 니트릴 중합체 가황물의 열기 노화 특성과 동시에 수성 매체에 대한 팽창 내성을 개선하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 가지는 중합체로부터 수득되는 가황물에 대한 산화성 조건의 영향은 특히 가황물이 장기간의 시간 동안 상승된 온도에 노출되는 적용분야에서 오래전부터 문제가 되어 왔다. 이러한 문제를 해결하기 위한 업계의 시도에서 다양한 접근법들이 개발되어 왔다.
- <3> 그러한 중합체의 탄소-탄소 이중 결합은 산화성 공격에 대하여 가황물을 활성화시키는 것으로 알려져 있다. 산화성 공격 문제에 대한 한가지 해결책은 탄소-탄소 이중 결합이 거의 없거나 없는 중합체를 사용하는 것이다. 이러한 중합체의 예에는 통상적으로 약 0.5 내지 약 3.0 몰%의 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 함유하는 부틸 고무 (이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체), 및 그러한 불포화성을 함유하지 않는 에틸렌-프로필렌 공중합체가 포함된다.
- <4> 자동차 엔진 부분의 다양한 호스 및 밀봉재와 같은 소정 적용분야에서는 장기간 시간 동안의 오일 내성, 및 상승된 온도에서의 공기 중 산화성 공격에 대한 내성의 조합을 가지는 가황 중합체를 필요로 한다. 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체와 같이 보통 니트릴 고무 또는 NBR로 알려져 있는 공액 디엔과 α, β -불포화 니트릴 공중합체의 가황물은 그의 오일 내성으로 잘 알려져 있다. 그러나, 이들은 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 함유하며, 그에 따라, 내산화성 가황물의 제조를 위한 특별한 컴파운딩 절차에 적용되지 않는 한, 산화성 공격에 민감

하다.

- <5> NBR의 탄소-탄소 이중 결합 불포화성의 양을 감소시키면서도 공중합체의 니트릴 관능기에 의해 제공되는 것으로 생각되는 공중합체의 오일 내성을 유지하기 위하여, 니트릴 기를 수소화하지 않으면서 NBR의 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 선택적으로 수소화함으로써 수소화 NBR 또는 HNBR를 제조하는 방법들이 개발되어 왔다. 이와 같은 수소화에 대해서는 예컨대 그 내용이 여기에 참조로써 개재되는 **영국 특허 1,558,491호**에 개시되어 있다. 문헌 [Tan et al. Rubber Chem. Tech. (2005), 78(3), 489-515]의 고찰에서는 이 기술 분야에 대한 포괄적인 개관을 제공한다.
- <6> HNBR의 개발이 업계에서 상당히 진척되어 왔음에도 불구하고, 여전히 개선의 여지가 존재한다.
- <7> 캄포미찌(Campomizzi) 등 (US-A-6,214,922호)은 항산화제의 염기와의 조합을 사용하는 것이 수소화된 니트릴 가황물의 열기 노화 특성을 상당히 개선시킨다는 것을 성공적으로 증명한 바 있다. 바람직한 한가지 조합에는 탄산 나트륨의 사용이 포함되며, 이것이 지금까지 최상의 결과를 제공하였다.
- <8> 이 분야의 다른 문헌으로는 예컨대 아놀디(Arnoldi) 등 (US 2002/072557 A1호)의 것이 있는데, 여기에는 2 이상의 페놀 OH 기를 가지는 입체 속박(sterically hindered) 페놀계 화합물의 염을 기재로 하는 유기 중합체용 항산화제가 개시되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 그러나, US-A-6,214,922 (캄포미찌)에서 언급된 가황물이 고온 적용분야에 대하여 매우 유용하다 할지라도, US-A-6,214,922에서 언급된 가황물이 수성 매체, 특히 물과 접촉되는 경우에는 고팡창이 관찰되기 때문에, 수성 매체 또는 수증기의 존재 하에서는 탄산 나트륨의 고온 적용분야에 대한 사용이 제한된다. 구체적으로, 물 및 수성 시스템과 같은 극성 매체에 대하여 팽창 내성을 가지며, 열기 노화와 같은 물리적 특성이 개선된 중합체 가황물의 개발 필요성이 존재한다.

과제 해결수단

- <10> 본 발명의 목적은 상기-언급된 선행 기술의 단점들 중 하나 이상을 제거하거나 완화하는 것이다.
- <11> 본 발명의 다른 목적은 신규한 중합체 가황물을 제공하는 것이다.
- <12> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 신규 중합체 가황물을 제조하기 위한 신규한 방법을 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 중합체 가황물을 제조하기 위한 신규 중합체 조성물을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 또 다른 목적은 중합체 가황물의 열기 노화 특성을 개선함과 동시에 극성 매체에 대한 팽창 내성을 향상시키기 위한 신규한 방법을 제공하는 것이다.

효 과

- <15> 본 발명의 발명자들에 의해, 본 발명의 중합체 조성물, 특히 본 발명의 가황가능 중합체 조성물에 리튬염과 항산화제의 조합을 사용하는 것에 의해, 수성 매체에 대한 향상된 팽창 내성과 함께 개선된 열기 노화 특성을 가지는 중합체 가황물이 수득된다는 것이 발견되었다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <16> 이에 따라, 그 양태 중 하나에서, 본 발명은 하기를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다:
- <17> (i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:
 - <18> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및
 - <19> (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;
- <20> (ii) 1종 이상의 리튬염; 및

- <21> (iii) 1종 이상의 항산화제.
- <22> 특히 바람직한 중합체 조성물은 하기를 포함한다:
- <23> (i) 수소화 니트릴 중합체;
- <24> (ii) 1종 이상의 리튬염;
- <25> (iii) 1종 이상의 항산화제;
- <26> (iv) 1종 이상의 충전제;
- <27> (v) 가황 시스템; 및
- <28> (vi) 임의로 1종 이상의 카르보디이미드, 1종 이상의 폴리카르보디이미드 또는 그의 혼합물.
- <29> 그의 다른 양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 중합체 조성물을 가황하는 단계를 포함하는 중합체 가황물의 제조 방법을 제공한다:
- <30> (i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:
- <31> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및
- <32> (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;
- <33> (ii) 1종 이상의 리튬염;
- <34> (iii) 1종 이상의 항산화제; 및 가황 시스템.
- <35> 그의 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기를 포함하는 가황가능 조성물을 제공한다:
- <36> (i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:
- <37> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및
- <38> (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;
- <39> (ii) 1종 이상의 리튬염;
- <40> (iii) 1종 이상의 항산화제; 및 가황 시스템.
- <41> 그의 또 다른 양태에서, 본 발명은 해당 중합체를 1종 이상의 리튬염 및 1종 이상의 항산화제와 혼합하는 단계를 포함하는, 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체의 열기 노화 및 수성 유체 내성 특성을 개선하기 위한 방법을 제공한다:
- <42> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및
- <43> (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체.
- <44> 그의 또 다른 양태에서, 본 발명은 과산화물-기체의 가황 시스템으로부터 유도되며, 170 °C에서 약 504 h 이상의, 그의 원래 파단 연신율(elongation at break)의 50 % 이상을 유지하는 열기 노화 시간을 가지고, 수성 매체 중에서 개선된 팽창 특성을 가지는, 중합체 가황물을 제공한다.
- <45> 예컨대, 중합체 가황물에 항산화제 및 리튬염, 그리고 임의로 카르보디이미드 또는 폴리카르보디이미드 또는 그의 혼합물의 특정 조합을 혼입하게 되면, 선행 기술에 비해, 가황물의 열기 노화 특성의 개선 (즉, 산화성 조건 하에서의 상승된 온도에 의한 노화시 공기 중의 산화성 공격에 대한 내성의 향상)은 물론, 놀랍게도 그리고 예상 밖으로, 그와 동시에 수성 시스템에 대한 팽창 내성의 향상으로 이어진다는 것이 발견되었다. 본 발명의 의 미상, 수성 시스템은 물, 수증기 또는 물의 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜과 같은 다른 극성 매체와의 혼합물이다. 본 발명의 가황물은 수성 매체 매체와, 그리고 그와 동시에 연료 및/또는 오일과 접촉하는 시스템에서의 적용에 특히 유용한데, 가황물의 수성 매체에서의 팽창에 대한 내성 및 오일/연료 내성 때문이다. 그러한 시스템은 통 상적으로 자동차의 냉각제 회로에서 사용된다. 따라서, 본 발명의 가황물은 예컨대 적어도 일측에서 수성 매체 와 접촉하고, 타 측에서는 연료 및/또는 오일 내성도 필요로 하는 시스템에서의 적용에, 예컨대 자동차의 유체

회로에 유용하다. 본 발명 가황물의 열기 노화 특성 및 수성 시스템에 대한 팽창 내성의 개선은: (i) 가황물이 170 °C에서 그의 원래 100 % 과단 연신율의 50 % 이상을 유지하는 데에 소요되는 시간 기간; (ii) 원래 과단 연신율 값의 50 % 미만으로 떨어지지 않고 가황물이 특정 시간 기간 동안 노출될 수 있는 최대 사용 온도; 및 (iii) 첨가제 (본 발명의 의미에서, 첨가제는 항산화제 및 리튬염, 그리고 임의로 1종 이상의 카르보디이미드, 1종 이상의 폴리카르보디이미드 또는 그의 혼합물의 조합임) 없이 제조되는 가황물에 비하여 물 및/또는 수성 시스템에 노출되었을 때 부피 및/또는 질량 변화를 철저하게 제한하는 것의 증가를 포함하여 (예시만을 위한 것임), 수많은 방식으로 자체 증명될 수 있다. 본 발명의 가황물은 또한, 하기 특성들 중 하나 이상의 개선 (즉, 첨가제 없이 제조되는 가황물에 비하여) 을 특징으로 할 수 있다: 노화된(aged) 고온 유체 노화, 노화 압축 변형률(compression set), 노화 동적 탄성 계수(dynamic elastic modulus) (E'), 노화 동적 점성 계수 (E''), 노화 정적 계수(static modulus), 노화 저온 특성 및 노화 정도.

<46> 그 양태 중 하나에서, 본 발명은 하기를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다:

<47> (i) 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체:

<48> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및

<49> (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체;

<50> (ii) 1종 이상의 리튬염; 및

<51> (iii) 1종 이상의 항산화제.

<52> 본 발명 중합체 조성물의 첫 번째 성분은 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체 (i)이다: (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을 도입하는 제1 단량체, 및 (ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체.

<53> 본 명세서 전체에 걸쳐 사용될 때의 "중합체"라는 용어는 넓은 의미를 가지는 것으로서, 하나 이상의 2급 또는 3급 탄소를 포함하는 주 중합체 사슬을 가지는 소정의 중합체를 포괄하여 의미하고자 하는 것이다. 업계 숙련 자라면, 2급 탄소는 그에 결합된 2개의 수소 원자를 가지는 탄소 원자인 반면, 3급 탄소는 그에 결합된 1개의 수소 원자를 가지는 탄소 원자라는 것을 이해하고 있을 것이다. 중합체는 단일중합체, 공중합체, 삼원중합체 등일 수 있다. 또한, 혼합물 중 1종 이상의 중합체가 상기한 중합체 주 사슬 특성을 가진다는 것을 전제로 하여, 중합체의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

<54> 여기에서 사용하기에 적합한 중합체는 하나 이상의 에틸렌형으로 불포화된 결합을 가지며 이 불포화성을 통하여 중합가능한 단량체의 탄성중합체 (예, 탄화수소 고무), 그래프트 중합체 또는 블록 중합체 등일 수 있다.

<55> 탄성중합체는 업계 숙련자에게 잘 알려져 있다. 적합한 탄성중합체의 비제한적인 예는 천연 고무 (NR), 시스-1,4-폴리이소프렌 고무 (IR), 폴리부타디엔 고무 (BR), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (NBR)와 같은 니트릴 고무, 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 (HNBR), 기타 HNBR 공중합체, HNBR 삼원 중합체 (수소화 아크릴로니트릴, 부타디엔, 불포화 카르복실산 에스테르 삼원중합체 포함), 에틸렌-프로필렌 단량체 고무 (EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 고무 (EPDM), 에틸렌-비닐 아세테이트 고무 (EVM) 등으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 물론, 상용성을 전제로, 전기한 중합체 중 임의의 것의 2 이상 혼합물이 여기에 사용될 수도 있다.

<56> 바람직하게는, 본 발명의 중합체 조성물에 사용되는 중합체는 탄성중합체이다. 더 바람직하게는, 상기 탄성중합체는 하기로 구성되는 군에서 선택된다: 니트릴 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 삼원중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 예컨대 란세스 도이칠란트(Lanxess Deutschland) GmbH 사의 레바프렌(Levapren)[®] 및 레바멜트(Levamelt)[®]라는 상표명을 가지는 EVM, 스티렌/공액 디엔 공중합체, 수소화 스티렌/공액 디엔 공중합체, 폴리이소프렌, 천연 고무, 폴리부타디엔 및 그의 혼합물.

<57> 본 명세서 전체에 걸쳐 사용될 때의 "니트릴 중합체"라는 용어는 넓은 의미를 가지는 것으로서, 공액 디엔 및 불포화 니트릴의 공중합체를 포괄하여 의미하고자 하는 것이다.

<58> 공액 디엔은 C₄-C₆ 공액 디엔일 수 있다. 그러한 적합한 공액 디엔의 비제한적인 예는 부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 2,3-디메틸 부타디엔 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다. 바람직한 C₄-C₆ 공액 디엔은

부타디엔, 이소-프렌 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다. 가장 바람직한 C_4-C_6 공액 디엔은 부타디엔이다.

- <59> 상기 불포화 니트릴은 C_3-C_5 α, β -불포화 니트릴일 수 있다. 그러한 적합한 C_3-C_5 α, β -불포화 니트릴의 비제한적인 예는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다. 가장 바람직한 C_3-C_5 α, β -불포화 니트릴은 아크릴로니트릴이다.
- <60> 바람직하게는, 니트릴 중합체는 수소화 니트릴/공액 디엔 공중합체, 니트릴/공액 디엔 공중합체, 니트릴/공액 디엔/에틸렌형 불포화 단량체 삼원중합체 및 수소화 니트릴/공액 디엔/에틸렌형 불포화 단량체 삼원중합체로 구성되는 군에서 선택된다. 더 바람직하게는 니트릴 중합체는 수소화 니트릴/공액 디엔 공중합체이다.
- <61> 바람직하게는, 공중합체는 공중합체의 약 40 내지 약 85 중량%의 결합된 공액 디엔 및 공중합체의 약 15 내지 약 60 중량%의 결합된 불포화 니트릴을 포함한다. 더 바람직하게는, 공중합체는 공중합체의 약 60 내지 약 75 중량%의 결합된 공액 디엔 및 공중합체의 약 25 내지 약 40 중량%의 결합된 불포화 니트릴을 포함한다. 가장 바람직하게는, 공중합체는 공중합체의 약 60 내지 약 70 중량%의 결합된 공액 디엔 및 공중합체의 약 30 내지 약 40 중량%의 결합된 불포화 니트릴을 포함한다.
- <62> 임의로, 공중합체는 결합된 불포화 카르복실산을 추가적으로 포함할 수 있다. 그러한 적합한 결합된 불포화 카르복실산의 비제한적인 예는 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 혼합물을 포함하는 군에서 선택될 수 있다. 결합된 불포화 카르복실산은 공중합체의 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있으며, 이 양은 공액 디올레핀의 상응하는 양을 대체하게 된다.
- <63> 또한, 제3의 단량체가 니트릴 중합체의 제조에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 제3 단량체는 불포화 모노- 또는 디-카르복실산 또는 그의 유도체 (예, 에스테르, 아마이드 등)이다. 완전히 또는 부분적으로 불포화인 니트릴 중합체로도 본 발명이 사용될 수 있지만, 본 발명 가황물의 제조에 유용한 특히 바람직한 니트릴 중합체의 군은 수소화되거나 부분적으로 수소화된 니트릴 중합체 (HNBR로도 업계에 알려져 있음)이다. 바람직하게는, 공중합체는 수소화된 것 (수소화된 니트릴/공액 디엔 공중합체)이며, 약 30 미만, 더 바람직하게는 약 30 내지 약 0.05 몰%, 더욱 더 바람직하게는 약 15 내지 약 0.05 몰%, 한층 더 바람직하게는 약 10.0 내지 약 0.05 몰%, 더 한층 바람직하게는 약 7.0 내지 약 0.05 몰%, 가장 바람직하게는 약 5.5 내지 약 0.05 몰%의 잔류 탄소-탄소 이중 결합 불포화성을 포함한다.
- <64> 중합체, 바람직하게는 이상과 같은 탄성중합체는 업계에 잘 알려져 있으며, 업계 숙련자가 용이하게 구입가능하거나, 또는 그에 의해 제조될 수 있다.
- <65> 본 발명 중합체 조성물의 두 번째 성분은 일종 이상의 리튬염 (ii)으로서, 바람직하게는 약 9.0 이상, 더 바람직하게는 약 10.0 이상, 가장 바람직하게는 약 10.0 내지 약 14.0 범위의 pK_a 를 가지는, 바람직하게는 약산의 리튬염이다.
- <66> 상기-언급된 리튬염의 제조에 유용한 약산의 비제한적인 예는 탄산, C_1-C_{50} 지방산, 에틸렌 디아민 테트라(아세트산), 인산 및 그의 혼합물로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 약산은 탄산 및 C_1-C_{30} 지방산에서 선택된다. 본 발명 중합체 조성물에 사용하기에 가장 바람직한 염은 탄산 리튬이다.
- <67> 바람직하게는, 리튬염은 0.5 내지 30 중량부 범위, 바람직하게는 1 내지 20 중량부 범위, 가장 바람직하게는 2.5 내지 9 중량부 범위의 양으로 중합체 조성물에 존재한다.
- <68> 본 발명 중합체 조성물의 세 번째 성분은 1종 이상의 향산화제이다. 적합한 향산화제들은 업계 숙련자에 의해 공지되어 있다. 바람직한 향산화제는 아민계 향산화제, 바람직하게는 일관능성 또는 올리고관능성 2급 방향족 아민 또는 입체 속박 아민, 및 페놀계 향산화제, 바람직하게는 일관능성 또는 올리고관능성 치환 페놀로 구성되는 군에서 선택된다. 더 바람직하게는, 향산화제는 알킬화 및/또는 아릴화 디페닐아민 및 입체 속박 아민에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 향산화제는 4,4'-비스-(1,1-디메틸벤질)-디페닐아민 (CDPA), 스티렌화 디페닐아민 (SDPA; 4,4'-비스-(페닐에틸)-디페닐아민), 4,4'-비스(옥틸)-디페닐아민 (OCD) 및 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 (TMQ)로 구성되는 군에서 선택된다.
- <69> 바람직하게는, 향산화제는 중합체 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 4 중량부의 양으로 중합체 조성물에 존재한다.
- <70> 본 발명의 발명자들에 의해, 본 발명의 중합체 조성물, 특히 본 발명의 가황가능 중합체 조성물에 리튬염과 향

산화제의 조합을 사용하는 것에 의해, 수성 매체에 대한 향상된 팽창 내성과 함께 개선된 열기 노화 특성을 가지는 중합체 가황물이 수득된다는 것이 발견되었다. 리튬염과 항산화제의 특히 바람직한 조합은 탄산 리튬과 CDPA, SDPA, OCD 또는 TMQ의 조합이다.

- <71> 가장 바람직하게는, 본 발명의 중합체 조성물은 중합체로서 수소화 니트릴/공액 디엔 공중합체를, 리튬염으로서 탄산 리튬을, 그리고 항산화제로서 CDPA, SDPA, OCD 또는 TMQ를 포함한다.
- <72> 임의로, 본 발명의 중합체 조성물은 1종 이상의 카르보디이미드, 1종 이상의 폴리카르보디이미드 또는 그의 혼합물을 추가적으로 포함한다. 바람직한 카르보디이미드는 레노그람(Rhenogram)[®] P50 및 스타박솔(Stabaxol)[®] P라는 상표명으로 시중에서 구입가능하다. 이 성분은 0 내지 15 중량부 범위, 더 바람직하게는 0 내지 10 중량부 범위, 한층 더 바람직하게는 0 내지 2 중량부 범위의 양으로 본 발명 중합체 조성물에 사용될 수 있다.
- <73> 본 발명에 따른 중합체 조성물은 바람직하게는 충전제 (iv)를 추가적으로 포함한다. 충전제의 특성이 구체적으로 제한되는 것은 아니며, 적합한 충전제의 선택은 업계 숙련자의 영역에 속한다. 적합한 충전제의 비제한적인 예에는 카본 블랙 (예, FEF, MT, GPF 및 SRF), 점토, 이산화 티타늄, 실리카 충전제 (불포화 실란 포함 또는 비포함) 등이 포함된다. 충전제의 양은 통상적인 것이다. 바람직하게는, 충전제는 중합체 100 중량부 당 약 20 내지 약 130 중량부 범위의 양으로 존재한다. 더 바람직하게는, 충전제는 중합체 100 중량부 당 약 20 내지 약 100 중량부 범위의 양으로 존재한다. 가장 바람직하게는, 충전제는 중합체 100 중량부 당 약 40 내지 약 80 중량부 범위의 양으로 존재한다.
- <74> 바람직하게는, 본 발명 중합체 조성물은 가황 시스템 (v)을 추가적으로 포함한다. 적합한 가황 시스템은 통상적인 것으로서, 그의 선택은 업계 숙련자의 영역에 속한다.
- <75> 일 구현예에서, 본 발명에 사용되는 가황 시스템은 유기 과산화물 (예, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,2'-비스(tert-부틸퍼옥시 디이소프로필)-벤젠 등)을 포함한다. 다른 구현예에서, 본 발명에 사용되는 가황 시스템은 황 또는 통상적인 황-함유 가황 생성물, 예컨대 볼카시트(Vulkacit)[®] DM/C (벤조티아질 디설파이드), 볼카시트[®] 티우람 (Thiuram) MS/C (테트라메틸 티우람 모노설파이드), 볼카시트[®] 티우람/C (테트라메틸 티우람 디설파이드), 그의 혼합물 등을 포함한다. 바람직하게는, 이와 같은 황-기체의 가황 시스템은 아연 퍼옥사이드와 같은 과산화물을 추가적으로 포함한다.
- <76> 또 다른 구현예에서, 본 발명에 사용되는 가황 시스템은 반응성 페놀-포름알데하이드 수지 및 루이스 산 활성화제를 포함한다. 과라-치환된 페놀을 몰과량의 포름알데하이드와 반응시키는 것에 의해 반응성 페놀-포름알데하이드 수지가 제조될 수 있다는 것은 업계 숙련자에게 알려져 있다 (예컨대, 그 내용이 여기에 참조로써 개재되는 미국 특허 2,726,224호를 참조하라). 부틸 고무용 가황 시스템에 그러한 페놀포름알데하이드 수지를 사용하는 것에 대해서는 잘 알려져 있다.
- <77> 본 발명에 따른 방법에 사용되는 가황 시스템은 바람직하게는 니트릴 중합체 100 중량부 당 약 3 중량부 이상의 반응성 페놀-포름알데하이드 수지를 함유한다. 중합체 100 중량부 당 약 8 내지 약 16 중량부의 반응성 페놀-포름알데하이드 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 니트릴 중합체 100 부 당 약 16 중량부를 초과하는 수지가 사용되는 경우, 전체 조성물이 수지화되는 경향이 있기 때문에, 그러한 높은 농도의 수지는 일반적으로 바람직하지 않다.
- <78> 루이스 산 활성화제는 염화 제1주석 (SnCl₂) 또는 폴리(클로로부타디엔)과 같은 별도의 성분으로서 존재할 수 있다. 다르게는, 루이스 산 활성화제는 수지 자체의 구조 내에 존재할 수 있는데 - 예를 들면, 브로모메틸화된 알킬 페놀-포름알데하이드 수지 (이것은 상기 논의된 수지 메틸올 기의 일부 하이드록실 기를 브롬으로 치환함으로써 제조될 수 있음)이다. 부틸 고무용 가황 시스템에서의 그러한 할로겐화 수지의 사용에 대해서는 업계 숙련자에게 잘 알려져 있다.
- <79> 본 발명은 또한, 가황 시스템을 포함하는 본 발명의 중합체 조성물을 가황하는 단계를 포함하는, 중합체 가황물의 제조 방법에 관한 것이다. 적합한 중합체 조성물 및 가황 시스템은 전기에서 언급하였다.
- <80> 특히 바람직한 중합체 조성물은 하기를 포함한다:
- <81> (i) 수소화 니트릴 중합체;
- <82> (ii) 1종 이상의 리튬염;

- <83> (iii) 1종 이상의 항산화제;
- <84> (iv) 1종 이상의 충전재;
- <85> (v) 가황 시스템; 및
- <86> (vi) 임의로, 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물.
- <87> 본 발명의 방법에서, 중합체, 리튬염, 항산화제, 임의로 전기 언급한 바와 같은 추가적인 성분들 및 가황 시스템은 업계에 알려져 있는 어떠한 통상적인 방식으로도 혼합될 수 있다. 예를 들어, 본 중합체 조성물은 2-몰 고무 분쇄기 또는 밀폐식 혼합기 상에서 혼합될 수 있다. 본 발명 방법에 사용되는 바람직한 수소화 니트릴 공중합체는 상당히 경직되어 있는 편이어서, 2-몰 고무 분쇄기 상에서 혼합될 때 부풀어오르는 경향이 있다. 반응성 페놀-포름알데하이드 수지를 첨가하게 되면, 부풀어오르는 문제를 감소시킴으로써 수소화 공중합체의 혼합이 개선된다.
- <88> 요컨대, 중합체 조성물은 통상적인 방식으로 혼합되며, 혼합시 그의 온도는 업계에 공지된 바와 같이 유지된다.
- <89> 본 발명에 따른 중합체 조성물 제조 방법의 바람직한 구현예에서는, 제1 단계로, 중합체 (i), 1종 이상의 리튬염 (ii) 및 임의로 기타 컴파운딩 성분들, 바람직하게는 예컨대 카본 블랙 (예, FEF, MT, GPF 및 SRF), 점토, 이산화 티타늄 또는 실리카 (불포화 실란 포함 또는 비포함), 특히 실리카와 같은 1종 이상의 충전재를 혼합함으로써, 마스터배치가 제조된다. 마스터배치의 총 중량을 기준으로, 이러한 마스터배치는 통상 30-70 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 중합체 (i) 및 70-30 중량%, 바람직하게는 60-40 중량%의 1종 이상 리튬염 (ii)를 포함한다. 마스터배치의 총 중량을 기준으로, 임의로 10 중량% 이하의 특히 실리카와 같은 기타 컴파운딩 성분이 마스터배치를 제조하는 데에 사용될 수 있으며, 이 양은 중합체 (i)의 상응하는 양을 대체하게 된다. 전술한 기술에 따른 마스터배치는 예컨대 라인케미 라이나우(Rheinchemie Rheinau) GmbH 사로부터 레노그란(Rhenogran)[®] Li₂CO₃-50으로서 시중에서 구입가능하다. 다음에, 이와 같은 마스터배치를 추가량의 중합체 (i), 1종 이상의 항산화제 (iii), 임의로 추가량의 충전재 (iv) 및 임의로 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물과 혼합함으로써, 본 발명의 중합체 조성물이 제조된다. 마스터배치를 제조하는 데에 사용되는 중합체 (i)은 이후에 본 발명의 중합체 조성물을 형성시키기 위하여 마스터배치와 혼합되는 중합체 (i)과 동일하거나 서로 다를 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제조함에 있어 이와 같은 마스터배치를 사용함으로써, 매우 균일하며 얼룩이 없고 그에 따라 유리한 중합체 조성물 중 리튬염의 분포가 가능해진다.
- <90> 본 발명에 따른 본 방법에서는, 업계에 잘 알려져 있는 통상적인 절차를 사용하여 중합체 조성물을 가열함으로써 가황물을 형성시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 중합체 조성물은 약 130 °C 내지 약 200 °C, 바람직하게는 약 140 °C 내지 약 190 °C, 더 바람직하게는 약 150 내지 약 180 °C 범위의 온도로 가열된다. 바람직하게는, 가열은 약 1분 내지 약 15시간, 더 바람직하게는 약 5분 내지 약 30분의 기간 동안 수행된다.
- <91> 기타 통상적인 컴파운딩 성분들은 통상적인 방식으로 공중합체와 혼합됨으로써 포함될 수도 있다. 이러한 기타 컴파운딩 성분들은 그 통상의 목적으로 사용되는 것으로서, 업계 공지량의 산화 아연 및 산화 마그네슘과 같은 황산화제; 가소제; 가공 조제; 보강제; 충전재; 촉진제 및 억제제가 포함된다.
- <92> 추가적인 구현예에서, 본 발명은 전기 언급된 방법에 의해 제조되는 중합체 가황물에 관한 것이다. 바람직하게는, 중합체 가황물은 170 °C에서 약 504h 이상의, 그의 원래 파단 연신율의 50 % 이상을 유지하는 열기 노화 시간을 가지고, 수성 매체에서의 개선된 팽창 특성을 가지며, 과산화물-기체의 가황 시스템으로부터 유도된다. 수성 매체에 대해서는 전기에 규정한 바 있다. 바람직하게는, 수성 매체는 물 및 물/글리콜 혼합물로 구성되는 군에서 선택된다. 본 발명의 의미상, 글리콜은 글리콜의 다중중합물을 말하는 것이기도 하다.
- <93> 또한, 본 발명은 170 °C에서 약 504h 이상의, 그의 원래 파단 연신율의 50 % 이상을 유지하는 열기 노화 시간을 가지고, 수성 매체에서의 개선된 팽창 특성을 가지며, 과산화물-기체의 가황 시스템으로부터 유도되는 중합체 가황물에 관한 것이다.
- <94> 추가적인 구현예에서, 본 발명은 해당 중합체를 1종 이상의 리튬염 및 1종 이상의 항산화제와 혼합하는 단계를 포함하는, 하기로부터 유도되는 주 중합체 사슬을 가지는 중합체의 열기 노화 및 수성 유체 내성 특성의 개선 방법에 관한 것이다:
- <95> (ia) 중합체 기준으로 30 중량% 이상 내지 100 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소의 하나 이상을

도입하는 제1 단량체, 및

(ib) 중합체 기준으로 0 내지 70 중량% 범위의, 1종 이상의 다른 단량체.

적합하고 바람직한 중합체, 리튬염, 항산화제 및 적합하고 바람직한 상기 성분들의 양은 전기에 언급하였다.

추가적인 구현예에서, 본 발명의 방법은 1종 이상의 카르보다이미드, 1종 이상의 폴리카르보다이미드 또는 그의 혼합물을 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 것, 및/또는 1종 이상의 충전제를 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 것, 및/또는 가황 시스템을 중합체, 리튬염 및 항산화제와 혼합하는 것을 추가적으로 포함한다.

본 발명의 구현예를 하기의 실시예를 참조하여 예시할 것이나, 이것은 예시 목적으로 제공되는 것으로서, 본 발명의 영역을 제한하는 데에 사용되어서는 안된다. 다르게 언급되지 않는 한, 실시예의 모든 부는 중량부이다.

<실시예>

이후의 실시예에서, 사용되는 재료에는 하기가 포함된다:

테르반(Therban)[®] A 3407: 란세스 도이칠란트 GmbH 사로부터 시중에서 구입가능한 수소화 니트릴 부타디엔 중합체;

코락스(Corax)[®] N 550/30: 에보니크-데구싸(Evonik-Degussa) AG 사로부터 시중에서 구입가능한 카본 블랙, FEF (속성 압출 로(fast extrusion furnace));

징콕시드 악티브(Zinkoxyd Aktiv)[®]: 활성화제; 란세스 도이칠란트 GmbH 사로부터 시중에서 구입가능한 침전 산화 아연의 미세 입자;

마글라이트(Maglite)[®] DE: CP 홀(Hall) 사로부터 시중에서 구입가능한 산화 마그네슘, 활성화제;

루보막스(Luvomaxx)[®] CDPA: 레만 & 보스(Lehmann & Voss) 사로부터 시중에서 구입가능;

다이나마르(Dynamar)[®] RC-5251 Q: 다이네온(Dyneon) 사로부터 시중에서 구입가능한 탄산 나트륨;

에데노르(Edenor)[®] C 18 98-100: 코그니스(Cognis) GmbH 사로부터 시중에서 구입가능한 계면활성제;

TAIC (케틀리쯔(Kettlitz)-TAIC): 케틀리쯔-케미(Kettlitz-Chemie) GmbH & Co. KG 사로부터 시중에서 구입가능한 분말 형태의, 담체로서의 극미세 실리카 상의 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC)의 조제물; 및

페르카독스(Perkadox)[®] BC-40 B-PD: 악조 노벨(Akzo Nobel) AG 사로부터 시중에서 구입가능한 과립화 디(tert-부틸퍼옥시이소프로필)-벤젠.

실시예 1-10

10개의 실시예 각각에 대하여 하기의 절차가 사용되었다. 실시예 Q01-10에서 사용된 중합체 조성물을 표 1에 나타내었다. 업계 숙련자라면 분명하게 알 수 있는 바와 같이, 실시예 Q01 및 Q02의 중합체 조성물은 특별한 첨가제를 함유하지 않거나, 또는 탄산 리튬 단독만을 함유한다. 실시예 Q07-10은 탄산 나트륨, 항산화제 및 임의로 카르보다이미드 또는 폴리카르보다이미드를 함유한다. 따라서, 이 실시예들은 비교 목적으로만 제공된 것으로서, 본 발명의 영역을 벗어나 있다.

중합체 조성물의 성분들을 통상적인 기술을 사용하여 반베리(Banbury) 혼합기에서 혼합하였다. 중합체 조성물을 180 °C에서 20분의 기간 동안 가황하였다.

가황물의 과열시 인장 응력 ("인장 강도")은 ASTM D412-80에 따라 측정하였다. 가황물의 열기 노화 특성은 ASTM-D573-88에 따라 측정하였다. 경도 특성은 ASTM-D2240-81에 따라 유형 A 쇼어 경도계(Shore durometer)를 사용하여 측정하였다. 가황물의 특성들을 표 2에 기록하였다. 가황물의 열기 노화 특성은 또한, 표 3 내지 6에서 설명하였다.

표 1 내지 7에 기록되고 도 1에 도시된 HNBR 가황물의 특성들은 실시예 1 및 2의 가황물 (통상적인 MgO 첨가제 또는 탄산 리튬 단독 사용)과 비교하였을 때, 실시예 3 내지 6 가황물 (특별 첨가제 사용)의 열기 노화의 우수성 및 상당히 개선된 수성 매체 팽창 특성을 분명하게 보여준다. 표 7은 물론 도 1은 시험 조건 하에서 각각

탄산 나트륨 기반의 조합들 (대조)과 비교하여, 황산화제 및 임의로 카르보디이미드 또는 폴리카르보디이미드와의 탄산 리튬의 조합의, 팽창 내성에 있어서의 상당한 향상을 구체적으로 표시하여 보여주고 있다. 이것은 가황물의 많은 통상적인 적용분야에서 상당한 실제적 장점으로 해석된다.

표 1: HNBR 가황물의 배합

샘플 ID	대조		Li-탄산염				Na-탄산염			
	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
테르반® A 3407	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
코락스® N 550/30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
징콕시드 악티브	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
마글라이트® DE	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
루보막스® CDPA	1,1		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
탄산 리튬		3	1,5	3	3	6				
다이나마르® RC-5251 Q							1,5	3	3	6
스타빌리제이터® 9000					3				3	
에데노르® C 18 98-100	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TAIC (케틀리프-TAIC)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
페르카독스® BC-40 B-PD	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

표 2: 비노화 HNBR-가황물의 물리적 특성

시편 : 표준 로드 S2										
응력-변형 로드 S2 RT										
비노화 : 0 h										
온도 23°C										
샘플명	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
T.S. 메디안	25,7	25,5	25,1	24,3	23,2	24,3	24,5	24,5	23,3	24,1
E.B. 메디안	400	331	399	397	394	391	379	386	385	379
경도 ShA	65	68	66	65	65	64	60	54	58	46
S10	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
S25	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1
S50	1,6	1,8	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7
S100	3,5	4,3	3,3	3,3	3,3	3,4	3,6	3,7	3,5	3,5
S300	20,1	23,2	19,5	19	18,3	19,3	20,1	19,8	18,5	19,8

표 3: 170 ℃에서 168h 후의 HNBR 가황물 특성

시편 : 표준 로드 S2												
응력-변형 로드 S2 RT												
저장 시간		170°C에서 168h										
온도		23°C										
TS 매디안		MPa	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
EB 매디안		%	19.7	18.9	17.9	17	21.1	15.9	11.7	9.7	12.9	8.6
경도 SHA		쇼어 A	356	291	371	395	351	369	510	532	537	507
S10		MPa	77	79	77	78	76	78	78	77	75	77
S25		MPa	1.1	1.3	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2
S50		MPa	2.1	2.4	2.1	2.1	1.9	2.2	2.1	2.1	1.8	2.1
S100		MPa	3.6	4.3	3.6	3.6	3.2	3.8	3.3	3.2	2.7	3.2
S300		MPa	7.8	9	7.6	7.2	6.7	7.3	5.8	5.2	4.7	4.9
S10-변화		MPa	18.8	-	16.9	15.9	19.8	15.3	10.4	8.4	10.1	7.6
S25-변화		%	57.1	85.7	71.4	71.4	57.1	71.4	71.4	71.4	57.1	71.4
S50-변화		%	90.9	100.0	90.9	90.9	58.3	100.0	90.9	90.9	50.0	90.9
S100-변화		%	125.0	138.9	125.0	125.0	88.2	137.5	106.3	88.2	58.8	88.2
S300-변화		%	122.9	109.3	130.3	118.2	103.0	114.7	61.1	40.5	34.3	40.0
TS 변화		%	-6.5	-	-13.3	-16.3	8.2	-20.7	-48.3	-57.6	-45.4	-61.6
EB 변화		%	-23.3	-25.9	-28.7	-30	-9.1	-34.6	-52.2	-60.4	-44.6	-64.3
경도 변화 SHA		쇼어 A	-11	-12	-7	-1	-11	-6	35	38	39	34
			11	11	12	11	9	12	12	11	8	11

표 4: 170 °C에서 336h 후의 HNBR 가황물 특성

시험 : 표준 로드 S2											
응력-변형 로드 S2 RT											
저장 시간											
170°C에서 336 h											
응력-변형 로드 S2 RT	23°C	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
TS 매더인	MPa	19,7	18	17,2	16,1	18,6	14,6	10,2	7,8	9,1	6,8
EB 매더인	%	287	164	320	341	315	322	358	372	446	359
경도 ShA	쇼어 A	79	84	80	80	79	80	80	79	79	80
S10	MPa	1,4	1,7	1,3	1,4	1,3	1,4	1,3	1,4	1,3	1,4
S25	MPa	2,6	3,5	2,6	2,6	2,5	2,6	2,5	2,5	2,3	2,5
S50	MPa	4,8	6,7	4,6	4,5	4,4	4,7	4,1	4	3,6	3,8
S100	MPa	10,2	13,1	9,5	8,9	8,9	8,7	7,3	6,3	6	5,7
S300	MPa	19,7	-	17	15,9	18,5	14,5	10,1	7,6	8,9	6,6
S10-변화	%	100,0	142,9	85,7	100,0	85,7	100,0	85,7	100,0	85,7	100,0
S25-변화	%	136,4	191,7	136,4	136,4	108,3	136,4	127,3	127,3	91,7	127,3
S50-변화	%	200,0	272,2	187,5	181,3	158,8	193,8	156,3	135,3	111,8	123,5
S100-변화	%	191,4	204,7	187,9	169,7	169,7	155,9	102,8	70,3	71,4	62,9
S300-변화	%	-2	-	-12,8	-16,3	1,1	-24,9	-49,8	-61,6	-51,9	-66,7
TS 변화	%	-23,3	-29,4	-31,5	-33,7	-19,8	-39,9	-58,4	-68,2	-60,9	-71,8
EB 변화	%	-28	-50	-20	-14	-20	-18	-6	-4	16	-5
경도 변화 ShA	쇼어 A	14	16	14	14	12	13	14	13	12	14

표 5: 170 °C에서 504h 후의 HNBR 가황물 특성

시험 : 표준 로드 S2												
응력-변형 로드 S2 RT												
저장 시간 : 170°C에서 504 h												
온도		23°C	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
TS 매더안		MPa	21,4	13,5	19,3	18,1	19,6	16,4	12,2	9,5	10,1	8
EB 매더안		%	166	50	205	229	224	227	228	183	258	159
경도 Sha		쇼어 A	84	89	83	83	83	83	82	82	82	84
S10		MPa	1,8	3	1,6	1,5	1,6	1,6	1,4	1,5	1,4	1,7
S25		MPa	3,6	7	3,3	3,1	3,2	3,2	2,8	3	2,7	3,3
S50		MPa	7,2	13,1	6,3	5,9	6	5,9	5	5,3	4,7	5,3
S100		MPa	14,8	-	12,7	11,5	12	11	9,1	8,4	7,8	7,6
S300		MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S10-변화		%	157,1	328,6	128,6	114,3	128,6	128,6	100,0	114,3	100,0	142,9
S25-변화		%	227,3	483,3	200,0	181,8	166,7	190,9	154,5	172,7	125,0	200,0
S50-변화		%	350,0	627,8	293,8	268,8	252,9	268,8	212,5	211,8	176,5	211,8
S100-변화		%	322,9	-	284,8	248,5	263,6	223,5	152,8	127,0	122,9	117,1
S300-변화		%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TS 변화		%	-16,7	-47,1	-23,1	-25,5	-15,5	-32,5	-50,2	-61,2	-56,7	-66,8
EB 변화		%	-59	-85	-49	-42	-43	-42	-40	-53	-33	-58
경도 변화 Sha		쇼어 A	19	21	17	17	16	16	16	16	15	17

표 6: HNBR 가황물의 열기 중 160 ℃에서의 압축 변형률

시편 : C.S. (DIN A d=13 mm x 6,3 mm) 관제로부터											
압축 변형률 A		Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
시험 방법	DIN ISO										
	시간	H	168								
	적장 온도	℃	160								
	변형 (1차)	%	25								
시험 온도	℃	23									
C.S.	%	56	46	57	51	58	54	49	51	56	47
시간	H	336									
C.S.	%	63	54	60	62	63	59	55	55	67	53
시간	H	504									
C.S.	%	67	62	66	68	71	64	58	59	68	59
시간	H	1008									
C.S.	%	76	73	71	71	75	71	68	66	75	66

표 7: 수중 100 ℃에서 24h 후의 HNBR 가황물 특성

시편 : 표준 로드 S2											
응력-변형 로드 S2 RT											
저장 시간		24 h									
		100℃의 물에 잠기									
온도	23 ℃	Q01	Q02	Q03	Q04	Q05	Q06	Q07	Q08	Q09	Q10
T.S.-에디안	MPa	27.5	27.3	26.5	26.5	25	24.7	23.1	20.2	21.3	17.2
E.B.-에디안	%	404	342	400	396	389	380	311	262	285	203
S10	MPa	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7
S25	MPa	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.3
S50	MPa	1.7	2	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9	2.3
S100	MPa	3.7	5	3.8	3.6	3.4	3.7	4	4.6	4.4	5.9
S300	MPa	21	24.6	20.9	20.4	19	20.3	22.3	-	-	-
경도 SHA	쇼어 A	65	68	66	65	65	64	60	54	58	46
S10-변화	%	0	14.3	0	0	0	0	-14.3	-14.3	0	0
S25-변화	%	9.1	8.3	9.1	9.1	0	9.1	0	0	0	18.2
S50-변화	%	6.3	11.1	6.3	6.3	0	6.3	6.3	5.9	11.8	35.3
S100-변화	%	5.7	16.3	15.2	9.1	3	8.8	11.1	24.3	25.7	68.6
S300-변화	%	4.5	6	7.2	7.4	3.8	5.2	10.9	-	-	-
TS 변화	%	7	7.1	5.6	9.1	7.8	1.6	-5.7	-17.6	-8.6	-28.6
EB 변화	%	1	3	0	0	-1	-3	-18	-32	-26	-46
경도 변화 SHA	쇼어A	-0.63	0	0.03	-0.73	-1.4	-2.33	-5.67	-12.1	-9.34	-20.7
충량 변화	%	1.29	2.94	2.6	3.27	3.35	3.3	15.72	26.04	25.48	48.02
부피 변화	%	0.97	2.73	2.56	3.22	3.39	3.33	17.44	29.28	28.59	54.99

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예의 표 1에 기술된 HNBR 가황물 Q01 내지 Q10 배합물의, 100 ℃에서 24시간 후 인장 강도 (각 막대 쌍의 왼쪽 막대) 및 파단 연신율 (각 막대 쌍의 오른쪽 막대)의 변화를 나타낸다. 가장 왼쪽의 막대 쌍은 실시예 Q01을 나타내며, 가장 오른쪽의 막대 쌍은 실시예 Q10을 나타낸다. 중간의 막대 쌍은 왼쪽부터 오른쪽으로 실시예 Q02 내지 Q09를 나타낸다.

도면

도면1

수중 100°C에서 24h 후의 인장 강도 및 파단 연신율의 변화

