

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08L 9/02

C08L 7/00

C08L 9/00

(45) 공고일자 1989년09월19일

(11) 공고번호 89-003359

(21) 출원번호

특 1985-0005955

(65) 공개번호

특 1987-0002184

(22) 출원일자

1985년08월19일

(43) 공개일자

1987년03월30일

(30) 우선권주장

173772 1984년08월21일 일본(JP)

(71) 출원인

니혼 고오세이 고무 가부시끼가이사 요시미쓰 히사시

일본국 도오쿄도 쥬오꾸 쓰끼지 2쵸메 11반 24고

(72) 발명자

모리 요지

일본국 옻까이찌시 미다끼다이 2쵸메 8-1

가와무라 요시아끼

일본국 옻까이찌시 미다끼다이 1쵸메 4-31

미쓰모도 히토노리

일본국 옻까이찌시 하기가오까죠 23-20

다께무라 야스히코

일본국 옻까이찌시 미다끼다이 4쵸메 18-16

(74) 대리인

장수길, 이세진

심사관 : 정순성 (책자공보 제1638호)(54) 내유성 고무 조성물**요약**

내용 없음.

대표도**도1****영세서**

[발명의 명칭]

내유성 고무 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 Tg와 ΔT_g 를 결정하는 그래프임.

제2도는 본 발명의 의한 불포화 니트릴 공액 디엔 고무에 있어서, Tg가 -73°C이하인 성분의 존재 확률을 적분량을 결정하는 그래프임.

제3(a)도는 현재 시판되고 있는 니트릴 함량이 적은 NBR의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.제3(b)도는 현재 시판되고 있는 니트릴 함량이 많은 NBR의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.제4도는 실시예 1에 의한 NBR-1의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.제5도는 실시예 12에 의한 NBR-2의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.제6도는 실시예 13에 의한 NBR-3의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.제7도는 실시예 14 및 15에 있어서, NBR-A 및 NBR-B혼합물(즉 NBR-AB, 중량비 40 : 60)의 ΔT_g 를 산정하는 온도에 대한 비열을 나타냄.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 우수한 기계적인 특성을 갖는 내유성(耐油性) 고무 조성물에 관한 것이다.

2개 이상의 상이한 탄성 중합체를 혼합시켜서, 이를 탄성 중합체 각각에서는 얻을 수 없는 복합된 새로운 성질을 얻는 방법에 장기간 실행되어 왔다. 이와같은 혼합방법은 새로운 성질을 부여할 뿐

아니라, 공정 처리능을 증진시키고, 원료비를 절감시키는데 사용된다. 상기 탄성 종합체 혼합물의 전형적인 예는 타이어 트래드용 원료로서 사용되는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 부름)와 폴리부타디엔 고무(이하, BR이라 부름)의 혼합조성을 및 타이어의 양벽의 원료로서 사용되는 SBR과 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 고무(이하, EPDM이라 부름)과의 혼합조성을이다.

일반적으로, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(이하, NBR이라 부름)와 극성이 낮은 고무를 혼합시키거나, 또는 EPDM과 디엔 고무를 혼합시키면, 그 결과 생성되는 혼합물은 혼합시키기전의 각 성분보다 기계적인 특성에 있어서 열등하다.

디엔 고무와 EPDM을 혼합시킴에 있어서 이와같은 결점을 극복하기 위해서, 알.티. 모리세리 (R.T.Morrissery)는 EPDM을 할로겐화시키는 방법[Rubber Chem. Technol. 제 44권, 1025페이지(1971년)참조]을 제안하였고, 알.피. 마스트로마테오(R.P. Mastromatteo) 등은 가황 측진제로서 긴 사슬과 알킬기를 갖는 디알킬디티오 카르방산의 염 또는 테트라알킬우람 디솔파이드를 사용하는 방법[Rubber Chem. Technol. 제44권, 1065페이지(1971년)참조]을 제안하였다. 또한, 하시모토 (Hashimoto) 등은 EPDM을 황 및 가황 측진제와 반응시켜서, 팬던트 황을 갖는 EPDM을 형성하고, 이어서 EPDM을 기타 고무와 혼합시키는 방법[Jounal of the Society of Rubber Industry, 일본국, 제49권, 236 및 246페이지(1976년)참조]을 제안하였다.

이와같은 방법은 디엔 고무로서 극성이 낮은 천연 고무 또는 SBR 또는 BR을 사용할 경우에 더욱 효과적이다. 그러나, 디엔 고무로서 극성이 높은 NBR을 사용할 경우에는, 이 방법의 효과가 적어지고, 그 고무 혼합물은 기계적인 특성에 있어서 혼합시키기 전보다 훨씬 열등하며, 실제적으로 사용할 수 없게 된다.

본 발명자들은 이와같은 점을 고려하여 광범위한 연구를 한 결과, ΔT_g 가 큰 NBR과 극성이 낮은 고무를 혼합하여 양호한 기계적인 특성을 갖는 내유성 고무 조성물을 제조할 수 있다는 사실을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 상기 조성물에 스티렌 중합체 또는 폴리알케나머를 참가하면, 인열 강도, 균열 증대에 대한 내성 등과 같은 기계적인 특성이 더욱 향상된다는 사실을 발견하였다.

본 발명에 따르면, (A) ΔT_g 가 58°C 이상이고, 평균 니트릴 함량이 15%-50중량%인 불포화 니트릴 공액 디엔 고무 90-10중량부와, (B) 에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무, 천연 고무 및 폴리이소프렌으로 구성된 군중에서 선택되는 1종 이상의 고무 10-90중량부와, (C) 상기 (A) 및 (B)의 전체 100중량부에 대하여 스티렌 중합체 및 폴리 알케나머 중에서 선택되는 1개 이상의 부재 0-50중량부로 되는 내유성 고무 조성물이 제공된다.

ΔT_g 는 다음과 같은 방법으로 측정한다. 즉, 물질의 비열을 비교적 낮은 온도에서부터 점차로 온도를 증가시키면서 차동 주사열계량(DSC)으로 측정한다. 특정 온도 범위내에서는 온도에 따른 비열의 급격한 변화가 관찰되고, 이 범위 이외에서는 비열이 온도와 무관하게 거의 일정하다. 비열의 빠른 변화가 시작되는 지점을 "A지점"이라 정하고, 변화가 끝나면 지점을 "B지점"이라 정한다. A지점에서의 온도 및 비열은 각각 T_A 및 C_A 이고, B지점에서의 온도 및 비열은 각각 T_B 및 C_B 이다. 따라서, $\Delta T_g = T_B - T_A$ 이다.

비열 값이 $(C_A + C_B)/2$ 인 지점을 C지점이라 정하며, 이 C지점에서의 온도는 유리 전이 온도 T_g 가 된다.

본 발명에서의 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)는 (1) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등과 같은 불포화 니트릴과 (2) 부타디엔, 이소프렌 등과 같은 공액 디엔과의 공중합체이다. 고무(A)로서는 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(NBR)가 특히 바람직하다.

본 발명에서의 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)는 ΔT_g 가 58°C 이상, 바람직하기로는 60° ~ 90°C이다. ΔT_g 가 58°C 미만인 경우에, 고무(A)는 다른 고무와의 화합성이 열등하므로, 그 결과 생성되는 고무 혼합물은 기계적인 강도에 있어서 매우 열등하다.

또한, 불포화 니트릴 공액 디엔 고무에는 T_g 가 -73°C이하인 성분이 5%이상, 바람직하기로는 8% 이상의 존재 확률 적분량으로 함유되어 있다. 존재 확률의 적분량은 $[(C_x - C_A)/(C_B - C_A)] \times 100$ (여기에서, C_x 는 -73°C 온도에서의 비열을 일컫고, C_A 및 C_B 는 상기 정의한 바와같은)로서 정의한다. 이 성분의 존재 확률 적분량의 상한선은 내유성이 요구될 경우 50%이다. T_g 가 -73°C이하인 성분이 존재하게 되면, 고무(A)는 극성이 낮은 고무와의 상용성(相溶性)이 향상될 수 있다. 고무(A)에 이 성분을 5% 이상의 존재 확률 적분량으로 함유시킬 경우에, 고무(A)는 장력 강도, 신률, 내곡성 등과 같은 기계적인 특성이 더욱 향상된다. 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)와 T_g 는 -63°C 내지 -10°C가 바람직하다. 또한, 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)의 평균 니트릴 함량은, 내유성 및 내한성을 고려해볼때, 15%-50중량%, 바람직하기로는 20%-45중량%이다.

본 발명에 있어서 T_g 는 첨부 도면에 따라 설명된다. T_g 는 다음과 같은 방법에 의해 측정된다.

(1) 낮은 온도의 DSC[리가꾸 덴끼(Rigaku Denki)제품]를 사용하여, 온도에 따른 시료의 비열 변화를 20°C/분의 온도상승에서 측정한다.

(2) 제1도에 나타낸 방법으로 얻어진 곡선으로부터 결정된 온도를 T_g 로 한다.

본 발명에 있어서 ΔT_g 는 제1도에서 A점 온도와 B점 온도와의 차이를 의미한다.

본 발명에 의한 T_g 가 -73°C이하인 성분의 존재 확률 적분량은 제2도에 나타낸 방법으로 얻어진 값이다. 그런데, 현재 시판 중인 니트릴 함량이 적은 NBR[니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤(Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.)에서 제조된 JSR N250S] 및 역시 시판중인 니트릴 함량이 많은 NBR(니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤에서 제조된 JSR N220S]를 전술한 방법에 의해 ΔT_g 는 35°C이었다. 제3(b)도의 니트릴 함량이 적은 NBR의 ΔT_g 는 53°C이었고, 니트릴 함량이 많은 NBR의 ΔT_g 는 35°C이었다. 제3(b)도의 니트릴 함량이 적은 NBR에 대한 도면과 제3(b)도의 니트릴 함량이 많은 NBR에 대

한 도면에서도 알수 있는 바와같이, 일반적으로 니트릴 함량이 적은 NBR는 니트릴 함량이 많은 NBR보다 ΔT_g 가 더 크다.

본 발명에 의한 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)의 제조는 중요하지 않다. 고무(A)는 중합시에 뒤에 설명하는 바와같은 특별한 기술을 사용하거나, 또는 T_g 값이 상이한 불포화 니트릴 공액 디엔 고무를 혼합시켜서 제조할 수 있다. 고무(A)의 제조에 사용되는 중합 방법은 중요하지 않으며, 에멀젼 중합, 혼탁 중합, 용액 중합 및 벌크 중합중 어느 방법을 사용하여도 좋다. 이들 방법중 에멀젼 중합을 일반적으로 사용한다.

ΔT_g 가 큰 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)는 중합시에, 예컨대, 중합계에 공중합시키기 위한 단량체인 공액 디엔과 불포화 니트릴 및 분자량 조절기를 소량으로 첨가하여 제조할 수 있다. 각 성분의 첨가 시간 및 첨가량은 목적하는 불포화 니트릴 공액 디엔 고무의 T_g 및 ΔT_g 에 따라 변화시킬 수 있다.

T_g 값이 상이한 불포화 니트릴 공액 디엔 고무를 혼합시키는 방법은 중요하지 않다. 상이한 불포화 니트릴 공액 디엔 고무중 2종 이상을 라텍스 또는 고상을 형태로 혼합시킬 수 있다. 또는, 다른 방법으로서, 상이한 고상을 형태의 불포화 니트릴 공액 디엔 고무중 2종 이상을 기타의 고무, 카아본 블랙, 가소제, 가황제 등과 함께 혼합시킬 수 있다.

본 발명의 (B)성분에 포함되는 에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무로는 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 또는 비공액 디엔이 에틸리덴노르보르넨, 시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 메티렌노르보르넨 및 4,7,8,9-테트라하이드로인덴중에서 선택되는 1종이상의 부재인 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체 고무가 있다. (B)성분으로서는 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체 고무가 바람직하다.

본 발명의 (C)성분에 포함되는 스티렌 중합체로는 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌수지, 아크릴로니트릴-부티디엔-스티렌수지, 아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무-스티렌수지(이하, AES수지라 부름), 스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체 또는 이들의 수소화 생성물 등을 들수 있다. 이들 중에서, 특히 AES수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체 및 이들의 수소화 생성물이 바람직하다.

본 발명의 (C)성분에 포함되는 폴리알케나머로는 트란스-1,5-폴리펜테나머, 트란스-폴리옥테나머 등을 들 수 있는데, 이중 특히 트란스-폴리옥테나머가 바람직하다.

(A)성분/(B)성분의 혼합비는 중량비로 90-10/10-90, 바람직하기로는 80-20/20-80이다. (B)성분이 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무이고 그의 함량이 10중량부 미만이 경우에, 본 발명에 의한 조성물은 내후성이 불량하다.

(B)성분이 위의 성분과 동일하고 그의 함량이 90중량부 이상인 경우에, 생성되는 조성물은 내유성이 열등하다. (B)성분이 천연고무 또는 폴리이소프렌 고무이고 그의 함량이 10중량% 미만인 경우에, 본 발명에 의한 조성물은 장력 강도, 신률 등과 같은 기계적인 강도가 약하다. (B)성분이 위의 성분과 동일하고 그의 함량이 90중량% 이상인 경우에, 생성되는 조성물은 내유성이 열등하다.

(C)성분, 즉 스티렌 중합체 및(또는) 폴리알케나머의 사용량은 (A)와 (B), 성분의 전체 100중량부에 대하여 0-50중량부, 바람직하기로는 0-20중량부, 더욱 바람직하기로는 5-20중량부이다. (C)성분을 사용하지 않을 경우에도, 본 발명에 의한 조성물의 기계적인 강도는 충분히 향상되지만, (C)성분을 첨가하면 기계적인 강도가 가일층 향상된다. (C)성분의 첨가량이 50중량부 이상인 경우에, 본 발명에 의한 조성물은 경도 증가와 고무 탄성의 감소를 나타낸다.

본 발명에 의한 조성물은 (A), (B) 및 (C)성분에 카아본 블랙, 황, 가소제, 프로세스 오일, 가황 촉진제 등과 같은 종래의 고무 혼합 성분을 첨가하고, 그 결과 생성되는 혼합물을 로울, 밴버리(Banbury) 혼합기 등과 같은 통상의 혼련기(Kneader)로 혼련시켜서 얻은 조성물을 이르는 것이며, 또한 상기 조성물을 가황처리하여 성형시킨 제품을 가르키는 것이다.

본 발명에 의한 조성물의 물리적 성질은 주로 JIS K 6301에 바탕을 두어 측정하였다. 그 측정의 결과들은 본 발명에 의한 조성물은 우수한 기계적인 특성과 공정 처리능을 가진다는 사실을 보여준다.

본 발명에 의한 고무 조성물은 이와같은 우수한 기계적인 강도를 활용하는 호오스, 패킹, 가스켓, 오일 시일, 벨트, 부트등과 같은 각종 공업 생산품에 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 조성물에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드 등을 혼합시킨 다음, 필요에 따라서 동적으로 가교 결합시켜 블로우 성형품 등의 제조시에 열가소성 탄성 중합체로 사용할 수도 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 따라 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이를 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1 내지 6]

유리 고압솥 중에 물 1500g, 로진산칼륨 36g, 부타디엔(이하, BD라 부름) 51.1g, 아크릴로니트릴(이하, AN라 부름) 5.7g과 t-도데실메르캅탄(이하, TDM이라 부름) 0.11g을 투입하였다. 중합 개시겠로서 p-메탄하이드로퍼옥사이드-황산제일철을 첨가해서 5°C에서 중합반응을 개시시켰다. 이 중합반응을 2시간 동안 진행시킨 다음, 여기에 AN 7.6g, BD 26.5g과 TDM 0.14g을 더 첨가하였다(이 첨가 공정을 1차 추가 첨가라 부르고, AN, BD 및 TDM의 최초 첨가는 초기 투입이라 부름)

이어서, 생성된 혼합물은 2시간 동안 중합시켰다. 다음에, 2차 추가 첨가는 표 5에 나타낸 처방에 따라 행하고, 중합 반응을 2시간 동안 진행시켰다. 이어서, 3차 추가 첨가를 행하여 중합반응을 2시간 동안 진행시켰다. 이와같은 방법으로, 추가 첨가와 중합반응을 7회 반복 실시하였다. 그 결과 생성된 라텍스에 옥틸화시킨 디페닐아민을 첨가하고, 가열 증기를 사용하여 미반을 단량체를 제거시킨 후, 생성된 라텍스를 황산알루미늄 수용액에 부어서 고무를 침전시킨 다음, 물로 세척하고, 건조시

겼다.

이와같이 하여 얻은 NBR을 앞에서 언급한 방법에 의해 T_g 와 ΔT_g 를 측정하였다. NBR(이하, NBR-1이라 부름)은 T_g 가 -47°C 이었으며, 제4도에 나타낸 바와같이 ΔT_g 는 71°C 이었다. NBR-1은 8%의 존재 확률을 적분량으로 T_g 가 -73°C 이하인 성분을 함유하였다. 또한, 콜레만(Coleman) 질소 분석기를 사용하여 측정한 NBR-1의 평균 니트릴 함량은 35중량%이었다.

NBR-1은 표 1에 나타낸 혼합 처방량과 함께 더 혼련시하고, 그 결과 생성된 혼합물을 160°C 에서 20분 동안 가황 처리한후, 그 결과로 얻은 가황처리된 조성물의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[실시예 7 내지 11]

실시예 1에서 얻은 NBR-1을 중합체 및 혼합 성분(가황제 이외의 성분)과 밴버리 혼합기 중에서 표 2에 나타낸 처방에 따라 혼련시키고, 그 결과 생성된 혼합물을 꺼내서, 로울위에 놓은 다음, 그 로울 위에서 이 혼합물에 가황제를 첨가하였다. 밴버리 혼합기로부터 그 혼합물을 꺼냈을 때의 온도는 175°C 이었다. 이와같이하여 얻은 고무 혼합물을 160°C 에서 20분 동안 가황처리 하였다. 가황처리된 생성물의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과는 표 9에 나타나 있다.

[실시예 12]

중합반응은 실시예 1 내지 6에 기재한 것과 동일한 조건하에서, 표 6에 나타낸 중합 처방에 따라 시행하였다. 그 결과로 얻은 고무는 NBR-2라 부르기로 한다. 이 NBR-2는 T_g 가 -53°C 이었으며, 제5도에 나타낸 바와같이 ΔT_g 는 72°C 이었다. T_g 가 -73°C 이하인 성분의 존재 확률을 적분량은 18%이었다. NBR-2의 평균 니트릴 함량은 32중량%이었다. NBR-2를 사용하여, 고무 조성물을 표 3에 나타낸 혼합처방에 따라 조제한후, 이들의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과를 표 10에 나타내었다.

[실시예 13]

중합반응은 실시예 1 내지 6에 기재한 것과 동일한 조건하에서 표 7에 나타낸 중합 처방에 따라 시행하였다. 그 결과로 얻은 고무는 NBR-3이라 부르기로 한다. 이 NBR-3은 T_g 가 -49°C 이었으며, 제6도에 나타낸 바와같이 ΔT_g 는 83°C 이었다. NBR-3은 T_g 값이 낮은 성분을 다양 함유하였고, T_g 가 -73°C 이하인 성분의 존재 확률을 적분량은 약 20%정도로 매우 커졌다. 바로 이 점이 특기할 만한 것이다. NBR-3의 평균 니트릴 함량은 33중량%이었다.

NBR-3을 사용하여, 고무 조성물을 표 3에 나타낸 혼합처방으로 조제한후, 이들의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과를 표 10에 나타내었다.

[실시예 14 및 15]

실시예 1 내지 6과 동일한 조건하에서, AN 160g, BD 840g과 TDM 2.2g을 중합시켰다. 전환율이 70%에 도달하였을때 중합반응을 종결시켰다. 생성된 라텍스는 이하 라텍스 A라 부르기로 한다. 이 라텍스 A를 응고 및, 건조시켜서 고체상 고무를 얻었다. 이 고무를 NBR-A라 부르기로 한다. NBR-A는 T_g 가 -64°C 이었고, 평균 니트릴 함량은 21중량%이었다.

별도로, 실시예 1과 동일한 조건하에서, AN 400g, BD 600g과 TDM 3.3g을 중합시켰다. 전환율이 70%에 도달하였을때, 중합반응을 종결시켰다. 형성된 라텍스를 이하 라텍스 B라 부르기로 한다. 이 라텍스 B를 응고 및 건조시켜서 고체상 고무를 얻었다. 이 고무를 이하 NBR-B라 부르기로 한다. NBR-B는 T_g 가 -34°C 이었고, 평균 니트릴 함량은 40중량%이었다.

라텍스 B 60중량부를 라텍스 A 40중량부와 혼합시킨 혼합물을 응고시켜서, 고체상 고무를 얻었다. 이 고무는 이하 NBR-AB라 부르기로 한다. NBR-AB는, 표 7에 나타낸 바와같이, ΔT_g 가 77°C 이었다. T_g 가 -73°C 이하인 성분의 존재 확률을 적분량은 14%이었다. NBR-AB의 평균 니트릴 함량은 32중량%이었다.

고무 조성물을 표 3에 나타낸 혼합 처방(실시예 14에서는 NBR-AB/EPDM의 중량비를 50/50으로 하고, 실시예 15에서는 NBR-A/NBR-B/EPDM의 중량비를 20/30/50으로 하였음)에 따라 조제한 후, 이들의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과를 표 10에 나타내었다.

[비교예 1 내지 3]

가황처리된 고무 조성물을 표 4에 나타낸 혼합 처방에 따라 혼련시켜 얻은 혼합물을 160°C 에서 20분 동안 가황처리하여 조제하였다. 이들의 물리적 성질을 측정하였다. 그 결과를 표 11에 나타내었다.

[표 1]

혼합 처방

단위 : 중량부

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
NBR-1	80	60	50	40	20	50
JSR EP35*1	20	40	50	60	80	
JSR IR2200**						50
산화아연	5	5	5	5	5	5
스테아로산	1	1	1	1	1	1
FEF카아본	40	40	40	40	40	40
아디포산디옥틸	15	15	15	15	15	15
디페닐구아니딘	3	3	3	3	3	3
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

주 : *1 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 EPDM

*2 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 폴리이소프렌 고무

[표 2]

단위 : 중량부

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
NBR-1	50	50	50	50	50
JSR EP35	50	50	50	50	
JSR IR2200					50
JSR AES110*1	5	10			
JSR TR2000**			10		10
Vustenamer 8012**				10	
산화아연	5	5	5	5	5
스테아로산	1	1	1	1	1
FEF카아본	40	40	40	40	40
아디포산디옥틸	15	15	15	15	15
디페닐구아니딘	3	3	3	3	3
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

주 : *1 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 AES수지.

*2 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체.

*3 부나베르케 휠스 게엠베하(Bunawerke Huis GmbH, 서독) 제품인 트란스-폴리옥테나머.

[표 3]

단위 : 중량부

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
NBR-2	50			
NBR-3		50		
NBR-A				20
NBR-B				30
NBR-AB			50	
JSR EP 35	50	50	50	50
산화아연	5	5	5	5
스테아르산	1	1	1	1
FEF카아본	40	40	40	40
아디프산디옥틸	15	15	15	15
더페닐구아니딘	3	3	3	3
황	1.5	1.5	1.5	1.5

[표 4]

단위 : 중량부

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
JSR N230S*1	50		50
JSR N240S*2		50	
JSR EP35	50	50	
JSR IR2200			50
산화아연	5	5	5
스테아르산	1	1	1
FEF카아본	40	40	40
아디프산디옥틸	15	15	15
더페닐구아니딘	3	3	3
황	1.5	1.5	1.5

주 : *1 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 NBR

 $T_g = -42^\circ\text{C}$, $\Delta T_g = 38^\circ\text{C}$

평균 니트릴 함량 : 35중량%

*2 니흔 고오세이 고무 가부시끼가이샤 제품인 NBR

 $T_g = -56^\circ\text{C}$, $\Delta T_g = 47^\circ\text{C}$

평균 니트릴 함량 : 26중량%

[표 5]

NBR-1의 종합 처방

단위 : g

	AN	BD	TDM
초기 투입량	5.7	51.1	0.11
1차 추가 첨가량	7.6	26.5	0.14
2차 추가 첨가량	22.3	79.9	0.31
3차 추가 첨가량	26.9	64.0	0.34
4차 추가 첨가량	48.5	99.2	0.56
5차 추가 첨가량	53.2	83.2	0.60
6차 추가 첨가량	81.0	112.2	0.89
7차 추가 첨가량	87.0	151.6	0.93

[표 6]

NBR-2의 종합 처방

단위 : g

	AN	BD	TDM
초기 투입량	18.3	164.6	0.35
1차 추가 첨가량	24.5	85.2	0.44
2차 추가 첨가량	11.0	13.4	0.16
3차 추가 첨가량	14.5	34.3	0.18
4차 추가 첨가량	16.9	31.9	0.20
5차 추가 첨가량	19.0	29.8	0.21
6차 추가 첨가량	118.4	174.3	1.19
7차 추가 첨가량	116.7	127.2	1.25

[표 7]

NBR-3의 종합 처방

단위 : g

	AN	BD	TDM
초기 투입량	15.6	140.6	0.30
1차 추가 첨가량	21.0	72.9	0.37
2차 추가 첨가량	30.1	94.8	0.42
3차 추가 첨가량	37.1	88.0	0.47
4차 추가 첨가량	43.3	81.6	0.52
5차 추가 첨가량	48.9	76.1	0.55
6차 추가 첨가량	53.3	71.1	0.61
7차 추가 첨가량	59.1	65.3	0.64

[표 8]

종합체 함량 (중량비)	실시에 1 NBR-1/EP35 =80/20	실시에 2 =60/40	실시에 3 =50/50	실시에 4 =40/60	실시에 5 =20/80	실시에 6 N B R - 1 / IR2200 =50/50
장력 강도 (kgf/cm ²)	210	205	200	202	205	216
신률 (%)	410	400	390	410	400	480
신장파로 *1 (반복회수)	7.0×10^4	6.0×10^4	6.0×10^4	6.0×10^4	5.5×10^4	3.0×10^4
내균열 성장 *2 (균열 성장 용력) (kgf/cm ²)	21.6	20.3	19.2	19.8	18.5	23.6

*1 마티아(Mattia) 굴곡 시험기를 사용하여, JIS 제3번 아령을 300회/분의 속도로 반복해서 0~150% 신장시키고, 아령이 파손될 때의 신장 반복회수를 측정하였음.

*2 넓이 1.5cm, 길이 15cm, 및 두께 4mm인 가황처리된 고무 시료를 사용하였음.

이 시료의 양단 7.5cm지점에 1mm깊이의 틈을 내어서, 이 시료를 50mm/분의 속도로 신장시킨 후, 틈이 커지기 시작할때의 응력을 측정하였음. 이 실험은 NBR과 극성이 낮은 고무와의 혼합물인 가황 처리 된 고무를 얇은 판자로 벗기는 작용을 조사하기 위한 모델 시험으로서 시행하였음.

[표 9]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
장력강도 (kgf/cm ²)	216	220	218	217	230
신률(%)	380	360	380	370	460
신장피로 (반복회수)	8.0×10^4	7.0×10^4	7.5×10^4	7.0×10^4	4.0×10^4
내균열 성장 (균열 성장 용력) (kgf/cm ²)	23.1	25.8	26.2	25.5	29.1

[표 10]

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
장력강도 (kgf/cm ²)	201	205	197	203
신률(%)	410	420	420	420
신장피로 (반복회수)	6.0×10^4	6.5×10^4	6.0×10^4	6.0×10^4
내균열 성장 (균열 성장 용력) (kgf/cm ²)	18.9	19.1	19.5	18.3

[표 11]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
장력강도 (kgf/cm ²)	130	123	151
신률(%)	240	220	380
신장피로(반복회수)	2.5×10^3	2.0×10^3	9.3×10^3
내균열 성장 (균열 성장 용력) (kgf/cm ²)	8.2	8.0	10.2

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) ΔT_g 가 58°C 이상이고, 평균 니트릴 함량이 15%-50중량%인 불포화 니트릴 공액 디엔 고무 90-10중량부와, (B) 에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무, 천연 고무 및 폴리이소프렌으로 구성되는 군 중에서 선택되는 1종 이상의 고무 10-90중량부와, (C) 상기 성분 (A) 및 (B)의 전체 100중량부에 대하여 스티렌 중합체 및 폴리알케나머중에서 선택되는 1종 이상의 성분 0-50중량부로 구성되는 내유성 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)가 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴과, 부타디엔 또는 이소프렌과의 공중합체인 내유성 고무 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, ΔT_g 가 63°C 내지 90°C 범위인 내유성 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 불포화 니트릴 공액 디엔 고무(A)에 T_g 가 -73°C 이하인 성분이 5%이상의 존재 확률 적분량으로 함유된 내유성 고무 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 스티렌 중합체가 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌수지, 아크릴로니트릴-부타다엔-스티렌수지, 스티렌-부타디엔-스티렌수지, 스티렌-이소프렌-스티렌 블럭 공중합체 또는 이들의 수소화 생성물 중 어느 하나인 내유성 고무 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 스티렌 중합체가 AES수지, 스티렌-부타디엔-스티렌 블럭 공중합체 또는 이들의 수소화 생성물 중 어느 하나인 내유성 고무 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리알케나머가 트란스-1,5-폴리펜테나머 또는 트란스-폴리옥테나머인 내유성 고무 조성을.

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리알케나머가 트란스-폴리옥테나머인 내유성 고무 조성을.

청구항 9

제1항에 있어서, (C)성분의 양이 (A)와 (B)성분의 전체 100중량부에 대하여 0 내지 20 중량부인 내유성 고무 조성을.

청구항 10

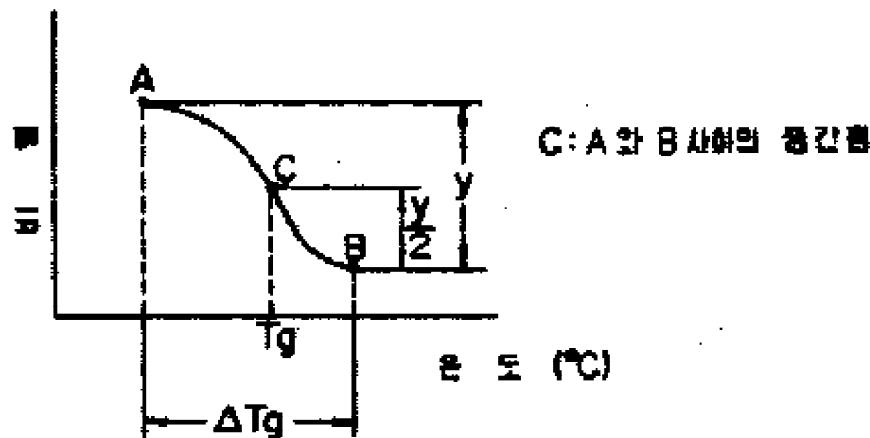
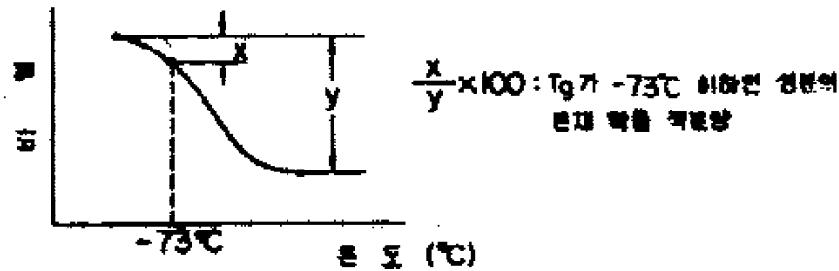
제1항에 있어서, (C)성분의 양이 (A)와 (B)성분의 전체 100중량부에 대하여 5 내지 20 중량부인 내유성 고무 조성을.

청구항 11

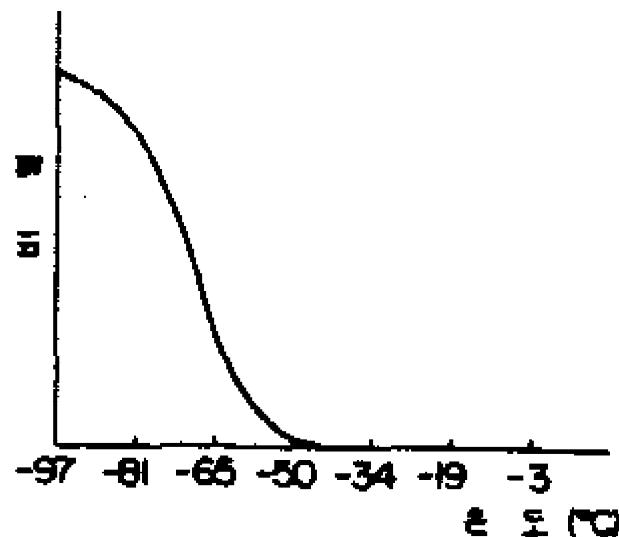
제1항에 있어서, (B)성분이 에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무인 내유성 고무 조성을.

청구항 12

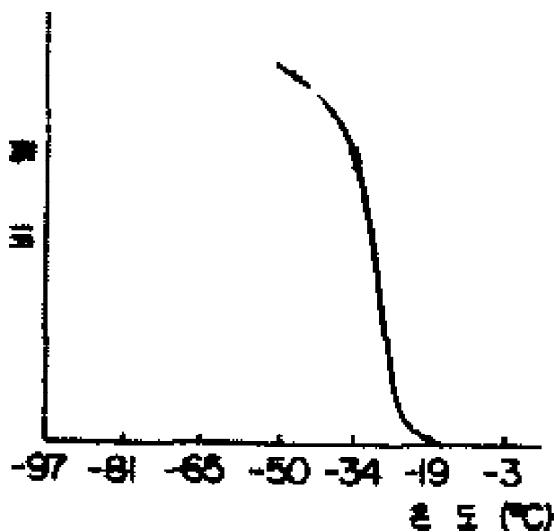
제11항에 있어서, 에틸렌-프로필렌형 공중합체 고무가 비공액 디엔이 에틸리덴노르보르넨, 시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 메틸렌노르보르넨 및 4,7,8,9-테트라하이드로인텐 중에서 선택되는 1종 이상의 성분인 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔인 내유성 고무 조성을.

도면**도면1****도면2**

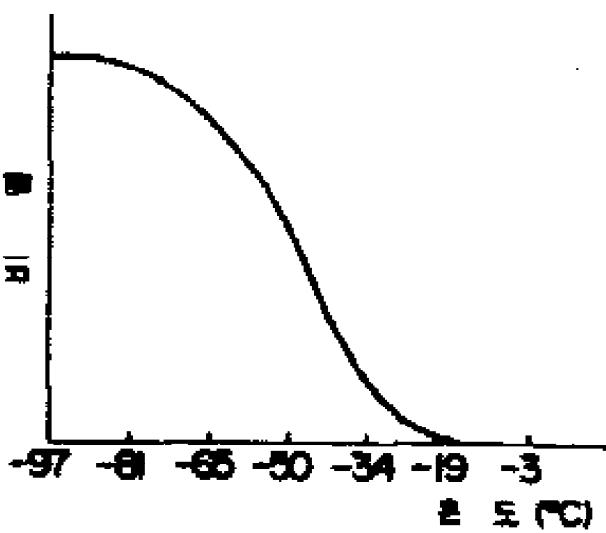
도면3a



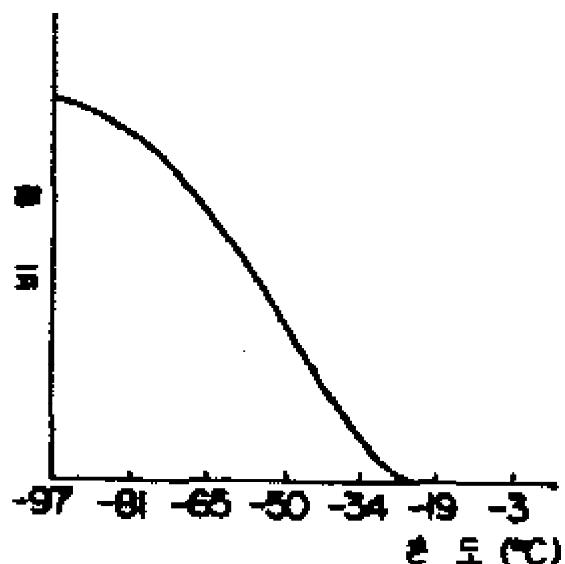
도면3b



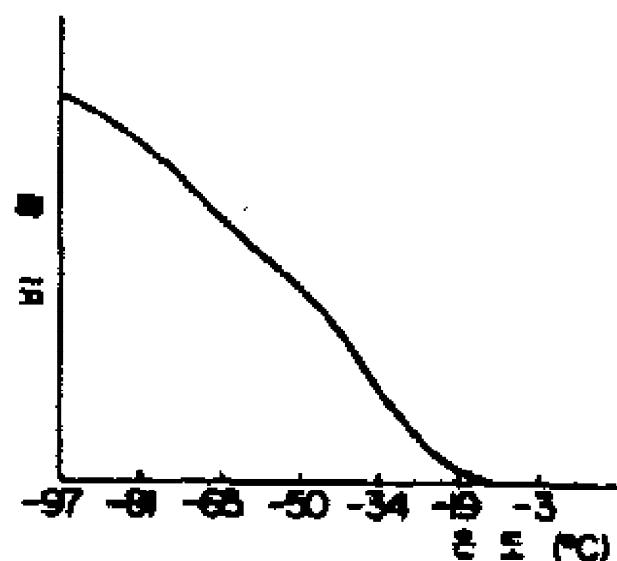
도면4



도면5



도면6



도면7

