



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년12월30일  
 (11) 등록번호 10-1691567  
 (24) 등록일자 2016년12월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08L 77/00 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)  
 C08J 5/00 (2006.01) C08L 9/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7020083  
 (22) 출원일자(국제) 2009년02월06일  
 심사청구일자 2014년02월04일
- (85) 번역문제출일자 2010년09월08일  
 (65) 공개번호 10-2010-0126366  
 (43) 공개일자 2010년12월01일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051398  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/098305  
 국제공개일자 2009년08월13일
- (30) 우선권주장  
 10 2008 008 098.5 2008년02월08일 독일(DE)  
 10 2008 042 368.8 2008년09월25일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌  
 EP0234393 A  
 EP0259097 A  
 EP1621571 A  
 EP1262510 A
- (73) 특허권자  
 라인 케미 라이나우 게엠베하  
 독일 테-68219 만하임 뒤셀도르퍼 스트라쎄 23-27  
 란세스 도이치란트 게엠베하  
 독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
- (72) 발명자  
 호프만 보쎌  
 스위스 체하-7013 도마트/엠스 비아 쿤클라스 4  
 스티펠만 게오르그  
 스위스 체하-7013 도마트/엠스 가사 사블레운 2  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 박장원

전체 청구항 수 : 총 34 항

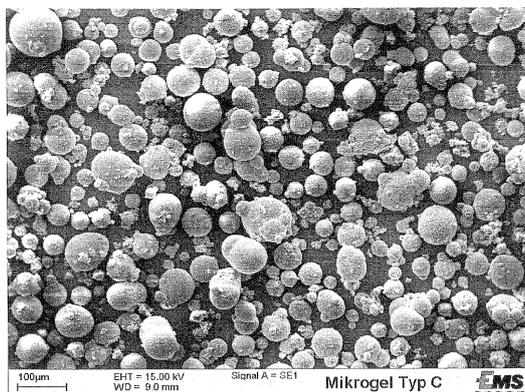
심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 **가수 분해 저항성인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물과, 이로부터 제조된 성형품 및 이들의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 가수 분해 저항성이 개선된 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물에 관한 것이다. 이러한 목적으로, 상기 엘라스토머는 특히 마이크로겔 형태로 존재한다. 본 발명에 따른 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물은 자동차 분야, 예컨대 매질을 전도하는 도관에 사용되는 성형 부품으로 가공될 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**슈스테르 로베르트 한스**

독일 30519 하노버 그라에웬하인베그 44

**로진 클라라 안토니아**

독일 73054 아이스링겐 케텔러슈트라세 8

**오브레히트 베르너**

독일 47447 모에르스 베토벤슈트라세 4

**프뤼 토마스**

독일 67112 무테르스타트 루이센슈트라세 12

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

a) 20℃, 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정된 용액 점도가 1.75 내지 2.4의 범위이고, 20 내지 120 μeq/g 범위의 말단 아미노기 농도를 가지며, 최대 30 μeq/g의 말단 카르복실기 농도를 갖는 1종 이상의 부분 결정질 폴리아마이드 30 내지 95 중량%와,

b) 에멀전 중합화 및 상기 에멀전 중합화에 후속하는 에멀전 중합화 도중 얻어진 라텍스의 분무 건조에 의하여 제조되는 1종 이상의 가교결합된 또는 부분 가교결합된 엘라스토머 5 내지 50 중량%로서,

상기 에멀전 중합화는

b1) 1종 이상의 컨쥬게이트 디엔 ≥ 55 중량%와,

b2) 아크릴로니트릴 5 내지 45 중량%와,

b3) 임의로, 1종 이상의 다관능성의 라디칼 중합 가능한 단량체 0 내지 5 중량%와,

b4) 임의로, b1) 내지 b3)과는 상이한 1종 이상의 라디칼 중합 가능한 단량체 0 내지 20 중량%의 에멀전 중합화로서, 상기 b1) 내지 b4)에 언급된 중량% 표시는 성분 (b1) 내지 (b4)의 총량에 대한 것이고,

상기 분무 건조는 에멀전 중합화 도중 얻어진 상기 라텍스를 분무 건조하는 도중에 추가적으로 분리제를 이용하여 수행되는 것인, 1종 이상의 가교결합된 또는 부분 가교결합된 엘라스토머 5 내지 50 중량%와,

c) 20℃, 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정된 용액 점도가 1.4 이상 1.75 미만인 1종 이상의 폴리아마이드 0 내지 20 중량%, 및

상기 성분 (a) 내지 (c)의 100 중량부에 대하여 1종 이상의 첨가제 0 내지 100 중량부

를 함유하는 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물로서,

상기 a) 내지 c)에 언급된 중량% 표시는 성분 (a) 내지 (c)의 총량에 대한 것인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 부분 결정질 폴리아마이드 (a)는

폴리아마이드 PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T,

이들의 코폴리아마이드,

이들의 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리실록산 또는 폴리올레핀계 연결 세그먼트와의 폴리아마이드 블록 공중합체 및

그 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 폴리아마이드 블록 공중합체 중 폴리아마이드 함량은 40 중량% 이상인 것인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (a)의 말단 아미노기 농도는 30 내지 100 μeq/g 범위인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (a)의 말단 카르복실기 농도는 최대 20 μeq/g인 것이 특징인 폴리아마이드

-엘라스토머 혼합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 부분 결정질 폴리아마이드 (a)는 20℃, 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정된 용액 점도가 1.8 내지 2.3인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 퀴뉴게이트 디엔 (b1)은 부타디엔, 이소프렌, 2-클로로부타디엔 및 2,3-디클로로부타디엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 b1) 내지 b3)과는 상이한 라디칼 중합 가능한 단량체 b4)는

스티렌, 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로펜, 이중 결합 함유 카르복실산, 아민 관능성 (메트)아크릴레이트, 아크롤레인, N-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐-피리딘, 4-비닐-피리딘, N-알릴-우레아 및 N-알릴-티오우레아, (메트)아크릴아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 다관능성의 라디칼 중합 가능한 단량체 b3)은

라디칼 중합 가능한 이중결합을 2 이상 갖는 불포화 단량체, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 다관능성의 라디칼 중합 가능한 단량체 (b3)은

디비닐벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올-1,4-디(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머 b)는

유기 퍼옥사이드, 유기 아조 화합물, 디머캡토 화합물 및 폴리머캡토 화합물, 및 머캡토 말단 폴리술폰아이드 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 라디칼 개시제의 존재하에,

성분 b3)를 사용함이 없이 성분 b1) 및 b2)를 예멸전 중합한 후 가교결합함에 의하여 수득되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머 b)는  $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서의 중합에 의하여 다관능성의 라디칼 중합 가능한 단량체 b3)을 첨가하지 않는 중합 및

사용된 단량체 혼합물의 총량에 대한 전환율  $\geq 70\%$ 의 중합에 의하여 생성되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 분리제는 무기 분리제 및 유기 분리제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 분리제는

탄산칼슘, 탄산마그네슘, 규산염, 지방산염, 인산칼슘, 산화알루미늄, 황산바륨, 산화아연, 이산화티타늄, 60℃를 넘는 높은 유리 전이 온도를 갖는 중합체, 친수성 중합체, 및 플루오로카본으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머 b) 중의 상기 아크릴로니트릴 b2)의 양은 성분 b1) 내지 b3)의 양에 대하여 10 내지 40 중량% 범위인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 엘라스토머 (b)는 5 내지 40 중량%가 함유되어 있는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)는 20℃, 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정된 용액 점도가 1.5 내지 1.7인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)는 락탐 무함유 폴리아마이드인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)는 무정형(無晶形) 또는 미세결정형 폴리아마이드인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)는

지방족, 지환족 또는 방향족 디아민,

디카르복실산, 아미노카르복실산 중 어느 하나 또는 양자 모두를 포함하는 폴리아마이드,

이러한 호모폴리아마이드, 코폴리아마이드 또는 양자 모두를 포함하는 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 20**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)는 코폴리아마이드 MACM12/PACM12, MACM13/PACM13, MACM14/PACM14, MACM16/PACM16, MACM18/PACM18의 MACM12, MACM13, MACM14, MACM16, MACM18, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18과, 이러한 폴리아마이드의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 21**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드 (c)의 유리 전이 온도는 110℃ 이상인 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 22**

제1항에 있어서, 상기 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물의 275℃ 및 로드 (load) 21.6 kg에서의 용융 부피 속도는 DIN ISO 1133: 1991에 따라 측정된 50 내지 200 cm<sup>3</sup>/10 분 범위인 것인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물로부터 얻을 수 있는 성형품은 135℃ 및 저장 시간 500 시간, 60:40의 혼합비를 갖는 물/글리콜 혼합물 중에서 인장 시험봉의 저장 후에, 초기값에 대하여 20% 이상의 잔류 파단 신장율을 나타내는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 24**

제1항에 있어서,

상기 b1) 내지 b3)과는 상이한 라디칼 중합 가능한 단량체 b4)는

2차 아미노알킬(메트)아크릴산 에스테르, 단일 N-치환되거나 이중 N-치환된 (메트)아크릴아마이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 25**

제12항에 있어서, 상기 분리제는

폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 특징인 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 26**

제1항 내지 제25항 중 어느 하나의 항에 기재된 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물로부터 얻을 수 있는 성형품.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 상기 성형품은 135℃, 저장 시간 500 시간으로 60:40의 혼합비를 갖는 물/글리콜 혼합물 중에 인장 충격 시험봉의 저장 후에, 초기값에 대하여 잔류 파단 신장율이 20% 이상인 것이 특징인 성형품.

**청구항 28**

제26항에 있어서, 상기 성형품은 파단 신장율이 건조 조건 하에서 150% 이상인 것이 특징인 성형품.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 상기 성형품은 인장 강도가 건조 조건 하에서 ISO 시험봉으로 측정시 300 내지 1500 MPa인 것이 특징인 성형품.

**청구항 30**

제26항에 있어서, 상기 성형품은 노치 충격 강도가 ISO 시험 봉으로 측정시 -30℃에서 10 kJ/m<sup>2</sup> 이상인 것이 특징인 성형품.

**청구항 31**

제26항에 있어서, 상기 성형품은 125℃의 온도에서 최대 3%의 4d에 따른 IRM 903에서의 오일 팽윤을 나타내는 것이 특징인 성형품.

**청구항 32**

제26항에 있어서, 크랭크실형, 또는 매끄럽고 곱이 진 또는 부분적으로 곱이 진 단일층 또는 다중층 파이프형의 성형품.

**청구항 33**

물, 오일, 글리콜, 메탄올, 에탄올, 연료 및 이들의 조합 중 어느 하나를 함유하는 액체 매질과 접촉되는 자동차 분야의 성형품 제조를 위한 제1항 내지 제25항 중 어느 하나의 항에 기재된 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 크랭크실용 환기 시스템, 음압 또는 양압 범위의 단일층 또는 다중층 파이프, 냉각 액체 파이프, 오일 전도용 도관, 또는 오일과 접촉되는 파이프의 제조를 위한 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 가수 분해 저항성이 개선된 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물에 관한 것이다. 이 경우에, 상기 엘라스토머는 특히 마이크로겔 형태로 존재한다. 본 발명에 따른 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물은 사용되는 성형품으로 가공되는데, 예를 들어 이러한 성형품으로는 자동차 분야 분야에서의 특히 매질 전도용 도관 (media-conducting conduit)을 들 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 자동차 분야에서 매질 전도용 도관을 제조하기 위하여 중간 내지 높은 정도의 가요성이 있는 물질이 요구된다. 임의의 연화제를 함유하지 않은 가요성 중합체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

[0003] 첫번째 가요성 폴리아마이드의 제조 방법은 폴리에테르 또는 폴리에스테르 단편 (segment)의 혼입에 기초한 방법이다.

[0004] 두번째 방법은 에틸렌/프로필렌 또는 에틸렌/부틸렌 공중합체를 첨가함으로써 가요성으로 될 수 있도록 폴리아마이드가 조정되는 혼합법에 기초한 방법이다.

[0005] 두 가지 변형법, 즉, 상기 중합법 및 혼합법은 모두 제품의 화학적 저항성이 낮고 연료 및 오일에서 팽윤 증가를 보인다는 단점을 나타낸다. 더욱이, 이들 제품은 승온에서 양호하지 않은 가수 분해 저항성이라는 단점을 보유하고 있다.

[0006] 다른 방법은 가교 결합된 엘라스토머 상(phase)의 가요성 효과를 활용하는 방법이다. 예를 들어, DE 103 45 043 A1은 열가소성 물질과 마이크로겔로 이루어진 조성물을 기재하고 있는데, 이는 고에너지 방사에 의하여 가교 결합되지 않고, 낮은 오일 중에서의 팽윤을 나타낸다. 이 명세서에서 사용되는 마이크로겔은 따로 생성되는데, 즉, 혼합되기 전에 가교 결합된다. 가교 결합은 적당한 단량체를 선택함으로써 중합화 도중에 직접 수행하거나, 피옥사이드를 사용하여 중합화 후에 수행한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 여기에 기초하여, 본 발명의 목적은 양호한 가요성을 가지는 동시에, 가수 분해 저항성과 오일 팽윤성에 관하여 양호한 특성을 가지는 폴리아마이드계 물질을 제공하는 것이었다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 이 목적은 청구항 제1항에 기재된 특징을 가지는 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물과, 제25항에 기재된 특징을 가지는 이로부터 제조된 성형품을 사용하여 달성되었다. 다른 종속항은 유리한 실시 상태를 설명하고 있다. 본 발명에 따른 용도는 제32항, 제33항, 제34항에 설명되어 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0009] 본 발명에 따르면,
- [0010] a) 용액 점도가 1.75 이상 (20°C에서 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정)인 1종 이상의 부분 결정질 폴리아마이드 30 내지 95 중량%와,
- [0011] b) 에멀전 중합화 및 에멀전 중합화 도중에 얻은 라텍스의 분무 건조에 의하여 제조된 1종 이상의 엘라스토머 5 내지 50 중량%와,
- [0012] c) 임의로는 용액 점도가 1.75 미만 (20°C에서 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정)인 1종 이상의 폴리아마이드

드 0 내지 20 중량% (이상의 중량% 표시는 성분 (a) 내지 (c)의 총량에 대한 것임)와,

- [0013] 상기 성분 (a) 내지 (c)의 100 중량부에 대하여 1종 이상의 추가의 첨가제 0 내지 100 중량부를 함유하는 폴리 아마이드-엘라스토머 혼합물이 제공된다.
- [0014] 에멀전 중합화 도중에 얻은 라텍스의 분무 건조에 의하여 제조되는 엘라스토머 b)는 종기로는 이의 평균 입경이 2 내지 300  $\mu\text{m}$ , 종기로는 2 내지 200  $\mu\text{m}$ , 특히 5 내지 150  $\mu\text{m}$  범위이다. 이 평균 입경은 예컨대, Mastersizer 2000을 사용하여 라텍스 중에서 레이저 회절에 의하여 측정된  $d_{50}$  값으로서 입자 크기 분포로부터 측정할 수 있다. 특히 종기로는 모든 입자의 입경이 2 내지 300  $\mu\text{m}$ , 종기로는 2 내지 200  $\mu\text{m}$ , 특히 5 내지 150  $\mu\text{m}$  범위이다. 이는 예컨대, 전자 현미경 사진을 평가함으로써 측정할 수 있다.
- [0015] 놀랍게도, 본 발명에 따른 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물은 가수 분해 저항성이 높은 것으로 측정될 수 있었다. 이는 135°C, 저장 시간 500시간에서 물/글리콜 (60:40) 혼합물 중의 최소 20% (최초 값에 대비한 것)의 잔류 과단 신장율을 나타내는 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물로부터 제조된 인장 시험 봉 (rod)에 의하여 입증될 수 있었다.
- [0016] 종기로는, 부분 결정질 폴리아마이드 (a)는 폴리아마이드 PA46, PA6, PA66, PA69, PA610, PA612, PA614, PA616, PA618, PA11, PA12, PA1010, PA1012, PA1212, PA MXD6, PA MXD6/MXDI, PA9T, PA10T, PA12T, PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, 및 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리실록산 또는 폴리올레핀계 연결 단편 (segment)과 이들의 코폴리아마이드 및 폴리아마이드 블록 공중합체 [여기서 폴리아마이드 블록 공중합체 중 폴리아마이드 함량은 40 중량% 이상이다], 그리고 전술한 것의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0017] 특히, 부분 결정질 폴리아마이드 (a)는 락탐 함유 호모폴리아마이드 PA6 및 PA12와, 코폴리아마이드 PA6/12, PAX/66, PAX/69, PAX/610, PAX/612, PAX/614, PAX/618, PA6T/X, PA6T/6I/X, PA6T/66/X [여기서, 코폴리아마이드의 락탐 함량은 20 중량% 이상이고, X=6 또는 12이다), 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리실록산 또는 폴리올레핀계 연결 단편과의 폴리아마이드 블록 공중합체 [여기서, 폴리아마이드 블록 공중합체의 락탐 함량은 40 중량% 이상이다]와, 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물은 성분 (a) 내지 (c)의 총합에 대하여, 종기로는 40 내지 85 중량%, 특히 종기로는 50 내지 78 중량%의 성분 (a)를 함유한다.
- [0019] 폴리아마이드 (a)와 관련하여 "부분 결정질"이라는 용어는 본 발명의 명세서에서 무정형(無晶形) 및 결정형 영역을 동시에 나타내는 중합체를 말한다 것이다 [예컨대, 다음 문헌 (Hans Batzer: "Polymere Werkstoffe in drei Banden", Vol. I, chapter 4, pp. 253 et seq. and chapter 5, pp. 277 et seq.)을 참조할 것].
- [0020] 폴리아마이드 (a)의 말단 아민기 농도는 20 내지 120  $\mu\text{eq/g}$  범위, 종기로는 30 내지 100  $\mu\text{eq/g}$  범위이다. 폴리 아마이드 (a)의 말단 카르복실기 농도는 종기로는 최대 30  $\mu\text{eq/g}$ , 특히 종기로는 최대 20  $\mu\text{eq/g}$ 이다.
- [0021] 본 발명에 따라 함유되는 폴리아마이드 (a)는 종기로는 용액 점도 (20°C에서 0.5 중량%의 m-크레졸 용액에서 측정)가 1.75 내지 2.4 범위, 특히 1.8 내지 2.3 범위이다.
- [0022] 마이크로겔이라고도 불리는 엘라스토머 b)는 에멀전 중합화에 의하여 제조된다. 본 발명에 따르는 "엘라스토머"라는 용어는 가교 결합된 것, 또한 부분적으로 가교 결합된 것을 나타내는데, 즉 종기로는 유리 전이 온도가 10°C 미만, 종기로는 0°C 미만인 분지쇄형 중합체 물질을 나타낸다.
- [0023] 엘라스토머 b)는 종기로는 성분 b1) 내지 b4)의 총량에 대하여 중량%로 나타내어, 아래 성분의 에멀전 중합화에 의하여 제조된다.
- [0024] b1) 1종 이상의 컨쥬게이트 디엔  $\geq$  55 중량%와,
- [0025] b2) 아크릴로니트릴 5 내지 45 중량%와,
- [0026] b3) 임의로, 1종 이상의 다작용성의 라디칼 중합 가능한 단량체 0 내지 5 중량%와,
- [0027] b4) 임의로, b1) 내지 b3)과는 상이한 1종 이상의 라디칼 중합 가능한 단량체 0 내지 20 중량%.
- [0028] 종기로는, 컨쥬게이트 디엔 (b1)으로서, 부타디엔, 이소프렌, 2-클로로부타디엔 및 2,3-디클로로부타디엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 단량체가 사용된다. 부타디엔이 특히 좋다.
- [0029] 양호한 실시 상태에 있어서, 성분 b2)로서의 아크릴로니트릴의 양은 성분 b1) 내지 b4)의 총량에 대하여, 10 내

지 40 중량% 범위, 특히 좋기로는 28 내지 40 중량% 범위이다.

- [0030] 다작용성의 라디칼 중합 가능한 단량체 (b3)은 좋기로는 라디칼 반응으로 중합 가능한 이중불포화 단량체 또는 다중불포화 단량체 등의 2종 이상의 라디칼 중합 가능한 작용기를 포함하는 단량체, 특히, 좋기로는 2개, 3개 또는 4개의 중합 가능한 C=C 이중 결합을 가진 화합물, 특히, 디소프로페닐벤젠, 디비닐벤젠, 디비닐에테르, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 1,2-폴리부타디엔, N,N'-m-페닐렌말레이미드, 2,4-톨루일렌비스 (말레이미드), 트리알릴트리멜리테이트 및 C<sub>2</sub>- 내지 C<sub>10</sub>-폴리알콜, 특히, 에틸렌 글리콜, 프로판디올-1,2 부탄디올-1,4, 헥산디올, 폴리에틸렌 글리콜 (2 내지 20개, 특히 2 내지 8개 옥시에틸렌 단량체 가지는 것), 네오펜틸 글리콜, 비스페놀-A, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨 (지방족 디올 및 폴리올로부터의 불포화 폴리에스테르 함유)의 다작용성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와, 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0031] 더욱 좋기로는, 다작용성의 라디칼 중합 가능한 단량체 (b3)은 디비닐벤젠, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올-1,4-디(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물 중에서 선택된다.
- [0032] 전술한 다작용성의 라디칼 중합 가능한 단량체 (b3)은 특히 엘라스토머 (b)의 제조 도중에 가교 결합체로서 작용한다.
- [0033] 그러나, 엘라스토머 (b)를 가교 결합시키는 것은, b1)과 b2) 성분을 에멀전 중합화한 후, 이어서 라디칼 개시제의 존재하에 가교 결합시킴으로써, 성분 b3)을 사용하지 않고 수행할 수도 있다. 적당한 라디칼 개시제는 이 경우에 유기 퍼옥사이드, 특히, 디쿠밀퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 비스-(t-부틸퍼옥시-이소프로필)벤젠, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-3,2,5-디하이드로퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 비스-(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, t-부틸퍼벤조에이트와 유기 아조 화합물, 특히, 아조-비스-이소부티로니트릴 및 아조-비스-사이클로헥산니트릴 및 디머캡토 화합물 및 폴리머캡토 화합물, 특히, 디머캡토에탄, 1,6-디머캡토헥산, 1,3,5-트리머캡토타리아진 및 머캡토 말단 폴리술폰과이드 고무, 특히, 비스-클로로에틸포르말과 나트륨 폴리술폰과이드 등의 머캡토 말단 반응 생성물로부터 선택된다.
- [0034] 중합화 후 가교 결합에 관해서는, 특히 EP 1307 504를 참조하면 된다.
- [0035] 더욱이, 가교 결합은 엘라스토머 b)의 제조 도중에 발생할 수 있고, 사용된 단량체의 총량에 대하여, 전환율 ≥ 70 몰%, 좋기로는 ≥80 몰% 등의 고전환율에 이를 때까지, 좋기로는 ≥10℃의 온도에서, 더욱 좋기로는 ≥20℃의 온도에서, 중합화를 계속함으로써, 또는 높은 내부 전환율로 중합화함으로써 단량체 공급 공정으로 다작용성의 라디칼 중합 가능한 단량체 b3)을 첨가하지 않고 수행하는 것이 가능하다.
- [0036] 조절제의 부재하에 및/또는 증가된 온도에서 특히 ≥10℃의 온도에서 중합화를 수행하는 것도 가능하다. 이러한 조건에서, 디엔이 중합물 (b)에서 단량체로 사용된 경우에 남아있는 이중 결합은 가교 결합 반응에 다시 사용 가능해진다.
- [0037] 임의로는 본 발명에 따라 사용되는 엘라스토머 (b)는 성분 b1) 내지 b3)과는 상이한 라디칼 중합 가능한 단량체 b4)를 0 내지 20 중량% 함유할 수 있다. 좋기로는, 상기 라디칼 중합 가능한 단량체 b4)는 에틸(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트를 비롯하여, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트 등의 스티렌, 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 헥사플루오로프로펜과, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 이중 결합 함유 카르복실산, 아미노에틸(메트)아크릴레이트, 아미노프로필(메트)아크릴레이트 및 아미노부틸(메트)아크릴레이트 등의 1차 아미노알킬(메트)아크릴산 에스테르와, 2차 아미노알킬(메트)아크릴산 에스테르, 특히, tert-부틸아미노(C2-C4)알킬(메트)아크릴레이트 등의 아민 작용성 (메트)아크릴레이트, 아크롤레인, N-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐-피리딘, 4-비닐-피리딘, N-알릴-우레아 및 N-알릴-티오우레아, (메트)아크릴아마이드, 단독 N-치환 또는 2중 N-치환된 (메트)아크릴아마이드 등의 (메트)아크릴아마이드 및 이들의 혼합물이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 좋기로는, 엘라스토머 b)는 니트릴 고무 (NBR)로 이루어지고, 에멀전 중합화에 의하여 제조되는데, 여기서 가교 결합은 중합화 도중에 일어나게 된다. 에멀전 중합화 후반에, 니트릴 고무는 가교 결합된 입자 형태로 존재하게 되는데, 이는 NBR 마이크로겔로 불린다.

- [0039] 본 발명에 따라 양호한 NBR 마이크로겔은 일반적으로 1개 이상의  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴, 1개 이상의 컨쥬게이트 디엔 및 임의로는 1개 이상의 추가의 공중합 가능한 단량체의 반복 단위를 가진다.
- [0040] 컨쥬게이트 디엔은 임의의 종류일 수 있다.  $(C_4-C_6)$ -컨쥬게이트 디엔이 양호하게 사용된다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페틸렌, 1,3-펜타디엔 또는 이들의 혼합물이 특히 좋다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 좋다. 1,3-부타디엔이 가장 좋다.
- [0041] 임의의 기지의  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴이  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴로 사용될 수 있고, 예컨대, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 1-클로로아크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등의  $(C_3-C_5)$ - $\alpha, \beta$  불포화 니트릴 또는 이들의 혼합물이 좋다. 아크릴로니트릴이 특히 좋다.
- [0042] 그러므로, 특히 좋은 니트릴 고무는 아크릴로니트릴과 1,3-부타디엔의 공중합체이다.
- [0043] 컨쥬게이트 디엔 및  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴과는 별도로, 1종 이상의 추가로 공중합 가능한 단량체를 사용할 수도 있다. 예컨대, 이러한 것으로는  $\alpha, \beta$  불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아마이드가 있다.
- [0044] 푸마르산, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 이타콘산은  $\alpha, \beta$  불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산으로서 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 말레산, 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산이 좋다. 이러한 니트릴 고무는 흔히 카르복실화 니트릴 고무로 불리고, 또는 약자로 "XNBR"로 표현한다.
- [0045] 알킬 에스테르, 알콕시알킬 에스테르, 하이드록시알킬 에스테르 또는 이들의 혼합물이  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 에스테르로서 사용된다.
- [0046]  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 특히 좋은 알킬 에스테르로는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 및 라우릴(메트)아크릴레이트가 있다. 특히, n-부틸아크릴레이트를 사용한다.
- [0047] 특히 양호한  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 알콕시알킬 에스테르로는 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸(메트)아크릴레이트가 있다. 메톡시에틸아크릴레이트가 특히 사용된다.
- [0048] 특히 양호한  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 하이드록시알킬 에스테르로는 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 하이드록시(부틸(메트)아크릴레이트가 있다.
- [0049] 더욱이, 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 에폭시(메트)아크릴레이트 및 우레탄(메트)아크릴레이트가 예컨대  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 에스테르로서 사용된다.
- [0050] 다른 가능한 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 및 비닐피리딘 등의 비닐 방향족 화합물이 있다.
- [0051] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 니트릴 고무 중의 컨쥬게이트 디엔 및  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴의 함량은 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 컨쥬게이트 디엔의 함 또는 함량은 총 중합체에 대하여, 보통 20 내지 95 중량%, 좋기로는 40 내지 90 중량%, 특히 좋기로는 60 내지 85 중량% 범위이다.  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴의 함량 또는 함은 보통 총 중합체에 대하여, 5 내지 80 중량%, 좋기로는 10 내지 60 중량%, 특히 좋기로는 15 내지 40 중량%이다. 각 경우에 단량체의 함량은 최대 100 중량%까지이다.
- [0052] 추가의 단량체는 총 중합체에 대하여 보통 0 내지 40 중량%, 좋기로는 0.1 내지 40 중량%, 특히 좋기로는 1 내지 30 중량%로 존재할 수 있다. 이 경우에, 컨쥬게이트 디엔 및/또는  $\alpha, \beta$  불포화 니트릴의 해당 함량은 이들 단량체의 함량으로 대체되고, 이 중 모든 단량체의 함량은 각 경우에 최대 100 중량%까지 첨가될 수 있다.
- [0053] (메트)아크릴산의 에스테르가 추가의 단량체로서 사용된 경우, 이는 1 내지 25 중량%의 양으로 수행된다.
- [0054]  $\alpha, \beta$  불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산이 추가의 단량체로서 사용된 경우, 이는 10 중량% 미만의 양으로 수행된다.
- [0055] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 니트릴 고무 마이크로겔에서, 질소 함량은 Kjedadl에 따른 DIN 53 625에 따라서 측정하였다. 가교 결합 때문에, 니트릴 고무 마이크로겔은 20°C,  $\geq 85$  중량%에서 메틸에틸케톤 중에 용해되지 않는다.

- [0056] 가교 결합 니트릴 고무 또는 니트릴 고무 마이크로겔의 유리 전이 온도는 보통 -70 내지 +10°C, 좋기로는 -60 내지 0°C 범위이다.
- [0057] 좋기로는, 본 발명에 따라 사용되는 엘라스토머 b)는 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔 및 임의로는 1종 이상의 다른 공중합 가능한 단량체의 반복 단량체를 가지는 니트릴 고무이다. 니트릴 고무는 보통 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔 및 1종 이상의  $\alpha, \beta$  불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산, 이들의 에스테르 또는 아마이드의 반복 단량체를 가지는 것이 좋은데, 특히,  $\alpha, \beta$  불포화 카르복실산의 알킬에스테르, 특히 좋기로는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 또는 라우릴(메트)아크릴레이트의 반복 단량체를 가지는 것이 좋다.
- [0058] 니트릴 고무 마이크로겔 또는 엘라스토머의 제조는 본 발명에 따른 방법에서 본 발명의 에멀전 중합화를 허용하여 발생하기 위하여 사용되는 성분 b)로서 좋다.
- [0059] 에멀전 중합화는 일반적으로 에멀전화제를 사용하여 수행된다. 이러한 목적을 위하여, 폭넓은 에멀전화제가 알려져 있고, 이 기술 분야의 숙련자가 입수 가능하다. 음이온성 에멀전화제 또는 중성 에멀전화제가 예컨대 에멀전화제로서 사용될 수 있다. 음이온성 에멀전화제가 좋기로는 사용되고, 특히 좋기로는 수용성 염 형태의 에멀전화제가 사용된다.
- [0060] 아비에트산 (abietic acid), 네오아비에트산 (neoabietic acid), 팔루스트르산 (palustric acid), 라에보피마르산 (laevopimaric acid)을 함유하는 수지산 (resin acid) 혼합물의 이량체화, 편중화 (disproportionation), 수화 및 변형에 의하여 얻을 수 있는 변형된 수지산이 음이온성 에멀전화제로서 사용될 수 있다. 특히 양호한 변형된 수지산은 분획화 수지산이다 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, Volume 31, pp. 345-355).
- [0061] 지방산은 음이온성 에멀전화제로서 사용될 수 있다. 이들은 분자당 6 내지 22개의 탄소 원자를 함유한다. 이들은 완전히 포화되거나 또는 분자 내에 1개 또는 그 이상의 이중 결합을 함유한다. 지방산에 대한 예로는 카프르산 (capric acid), 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산이 있다. 카르복실산은 보통 오리지널 특이적 오일 또는 지방에 기초하는데, 예컨대, 카스터 오일, 면화유, 땅콩유, 린시드 오일, 코코넛 지방, 팜 커넬 오일, 올리브유, 평지씨 기름, 콩기름, 어유 및 쇠고기 지방 등이 있다 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, Volume 13, pp. 75-108). 양호한 카르복실산은 코코넛 지방산 및 쇠고기 지방으로부터 유래한 것이고, 부분적으로 또는 완전히 수소화된 것이다.
- [0062] 이러한 변형된 수지산 또는 지방산에 기초한 카르복실산은 수용성 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염의 형태로 사용된다.
- [0063] 나트륨염 및 칼륨염이 좋다.
- [0064] 추가의 음이온성 에멀전화제는 유기 잔기에 결합된 술포네이트, 술페이트 및 포스페이트이다. 가능한 유기 잔기로는 지방족, 방향족, 알킬화된, 축합된 방향족 화합물을 비롯하여 메틸렌-브릿징 (methylene-bridged) 방향족 화합물이 있는데, 여기에서 메틸렌-브릿징 화합물 및 축합된 방향족 화합물은 추가로 알킬화될 수 있다. 알킬쇄의 길이는 6 내지 25개의 탄소 원자이다. 방향족 화합물에 결합된 알킬쇄의 길이는 3 내지 12개 C 원자이다.
- [0065] 술페이트, 술포네이트 및 포스페이트는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 및 암모니아염 형태로 사용된다. 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염이 좋다.
- [0066] 이러한 술포네이트, 술페이트 및 포스페이트의 예에는 Na-라우릴술포네이트, Na-알킬술포네이트, Na-알킬아릴술포네이트, 메틸렌-브릿징 아릴술포네이트의 Na-염, 알킬화된 나프탈렌 술포네이트의 Na-염을 비롯하여, 메틸렌-브릿징 나프탈렌 술포네이트의 Na-염이 있는데, 이들은 2 내지 10개의 올리고머화도로 올리고머화될 수도 있다. 보통은 알킬화된 나프탈렌 술포산 및 메틸렌-브릿징 (임의로는 알킬화된) 나프탈렌 술포산은 분자 내에서 1개보다 많은 술포산기 (2 내지 3개의 술포산기)를 함유할 수 있는 아이소머 혼합물로서 존재한다. Na-라우릴술포네이트, Na-알킬술포네이트 혼합물 (탄소수 12 내지 18), Na-알킬아릴술포네이트, Na-디이소부틸렌 나프탈렌술포네이트, 메틸렌-브릿징 폴리나프탈렌술포네이트 혼합물을 비롯하여, 메틸렌-브릿징 아릴술포네이트 혼합물이 특히 좋다.
- [0067] 중성 에멀전화제는 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 충분히 수소산과 함께 화합물에 첨가한 첨가 생성물로부터 유래된다. 이것에는 예컨대, 페놀, 알킬화된 페놀 및 알킬화된 아민이 있다. 에폭사이드의 평균 중

합도는 2 내지 20이다. 중성 에멀전화제에 대한 예로는 8, 10, 12개의 에틸렌 옥사이드 유닛이 있는 에톡실화된 노닐페놀이 있다. 중성 에멀전화제는 보통 단독으로는 사용되는 것이 아니라, 음이온성 에멀전화제와 배합하여 사용된다.

- [0068] 편중화된 아비에트산 및 부분 수소화된 우지 지방산의 Na염 및 K염과 이들의 혼합물, 라우릴황산나트륨, Na-황산알킬, 알킬벤젠황산나트륨 및 알킬화된 및 메틸렌-브릿징 나프탈렌 술폰산이 좋다.
- [0069] 에멀전화제는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.2 내지 15 중량부, 좋기로는 0.5 내지 12.5 중량부, 특히 좋기로는 1.0 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.
- [0070] 에멀전 중합화는 일반적으로 전술한 에멀전화제를 사용하여 수행한다. 만약 중합화가 완료된 후 어떠한 불안정성 때문에 자동으로 미리 응집되는 경향이 있는 라텍스가 얻어지는 경우라면, 전술한 에멀전화제는 라텍스의 후안정화 (post-stabilization)를 위하여 첨가될 수 있다. 이는 수증기로 처리함으로써 반응하지 않은 단량체를 제거하기 전에, 그리고 분무 건조를 수행하기 전 또는 라텍스를 저장하기 전에 필요해질 수 있다.
- [0071] 분자량 조절제:
- [0072] 좋기로는, 에멀전 중합화는 특히, 본 발명에 따라 양호한 니트릴 고무가 중합화 도중에 가고 결합될 수 있도록 하는 방식으로 수행된다. 그러므로, 분자량 조절제의 사용은 일반적으로 이 경우 필요하지 않다. 그러나, 그 성질이 별로 중요하지 않은 분자량 조절제는 사용될 수 있다. 이어서, 조절제는 보통 단량체 혼합물의 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 3.5 중량부의 양으로, 좋기로는 0.05 내지 2.5 중량부의 양으로 사용된다. 머캅탄 함유 카르복실산, 머캅탄 함유 알콜, 잔탄 디설파이드, 티우람 디설파이드, 할로겐화 탄수화물, 분지쇄형 방향족 또는 지방족 탄화수소 및 직쇄형 또는 분지쇄형 머캅탄 등이 분자량 조절제로서 사용될 수 있다. 이들 화합물은 보통 1개 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다 (참조: Rubber Chemistry and Technology (1976), 49(3), 610-49 (Uranek, C. A.): "Molecular weight control of elastomers prepared by emulsion polymerization" and D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Theory and Practice, Applied Science Publishers Ltd London, 1975, pp. 329-381).
- [0073] 머캅탄 함유 알콜 및 머캅탄 함유 카르복실산의 예에는 모노티오에틸렌글리콜 및 머캅토프로피온산이 있다.
- [0074] 잔토겐 디설파이드의 예에는 디메틸잔토겐 디설파이드, 디에틸잔토겐 디설파이드 및 디이소프로필잔토겐 디설파이드가 있다.
- [0075] 티우람 디설파이드의 예에는 테트라메틸티우람 디설파이드, 테트라에틸티우람 디설파이드 및 테트라부틸티우람 디설파이드가 있다.
- [0076] 할로겐화 탄화수소의 예에는 사염화수소, 클로로포름, 요오드화메틸, 디요오도메탄, 디플루오로디요오도메탄, 1,4-디요오도부탄, 1,6-디요오도헥산, 에틸브로마이드, 요오드화에틸, 1,2-비브로모테트라플루오로에탄, 브로모트리플루오로에탄, 브로모디플루오로에텐이 있다.
- [0077] 분지쇄형 탄화수소의 예로는 H 라디칼이 쉽게 생길 수 있는 것들이 있다. 이러한 것의 예로는 톨루엔, 에틸벤젠, 쿠몰, 펜타페닐에탄, 트리페닐메탄, 2,4-디페닐, 4-메틸-1-펜텐, 디펜텐 및 리모넨,  $\alpha$ -피넨,  $\beta$ -피넨,  $\alpha$ -카로틴 및  $\beta$ -카로틴 등의 터펜이 있다.
- [0078] 직쇄형 및 분지쇄형 머캅탄의 예로는 n-헥실머캅탄 또는 12개 내지 16개의 탄소 원자와 3개 이상의 3차 탄소 원자를 함유하는 머캅탄이 있는데, 여기서 황은 3차 탄소 원자 중 어느 하나에 결합되어 있다. 이들 머캅탄은 단독으로 사용되거나, 혼합물 형태로 사용된다. 예를 들어, 황화수소를 올리고머화된 프로펜에, 특히, 4량체 프로펜에서, 또는 올리고머화된 이소부텐에, 특히 3량체 이소부텐에서 첨가한 화합물은 문헌에서 3차 도데실 머캅탄 ("t-DDM")으로 불리고, 이것이 적합하다.
- [0079] 이러한 알킬티올 또는 알킬티올의 (아이소머) 혼합물은 시중에서 구입할 수 있거나, 또는 문헌에 기재된 방법에 따라 이 기술 분야의 당업자가 제조할 수 있다 [참조: JP 07-316126, JP 07-316127 및 JP 07-316128을 비롯하여 GB 823,823 및 GB 823,824].
- [0080] 개별적인 알킬티올 또는 이의 혼합물은 보통 단량체 혼합물의 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 3 중량부의 양으로, 좋기로는 0.1 내지 1.5 중량부의 양으로 사용된다.
- [0081] 분자량 조절제 또는 분자량 조절제 혼합물의 투여는 중합화 개시시에, 또는 중합화가 진행되는 도중에 나누어 수행될 수 있다. 중합화가 진행되는 도중에 조절제 혼합물의 개별 성분 또는 모든 성분을 나누어 첨가하는 것이

좋다.

- [0082] 보통, 라디칼로 붕괴되는 중합화 개시제 (라디칼 중합화 개시제)가 에멀전 중합화를 개시하기 위하여 사용된다. 여기에는 -O-O- 단위체를 함유하는 화합물 (퍼옥소 화합물) 또는 -N=N- 단위체를 함유하는 화합물 (아조 화합물)이 있다.
- [0083] 과산화 화합물에는 과산화수소, 퍼옥소 디설페이트, 퍼옥소 디포스페이트, 하이드로퍼옥사이드, 과산 (per-acid), 과산 에스테르, 과산 무수물 및 2개의 유기 잔기를 가지는 퍼옥사이드가 있다. 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염이 퍼옥소디설퍼산 및 퍼옥소디포스포산의 적당한 염이다. 적당한 하이드로과산화물에는 예컨대, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠밀하이드로퍼옥사이드 및 p-멘탄하이드로퍼옥사이드가 있다. 2개의 유기 잔기를 함유하는 적합한 과산화물로는 디벤조일퍼옥사이드, 2,4,-디클로로벤조일퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, t-부틸퍼벤조에이트, t-부틸퍼아세테이트 등이 있다. 적합한 아조 화합물로는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스발레로니트릴 및 아조비스사이클로헥산니트릴이 있다.
- [0084] 과산화수소, 하이드로과산화물, 과산, 과산 에스테르, 퍼옥소 디설페이트 및 퍼옥소 디포스페이트는 환원제와 함께 사용된다. 적합한 환원제에는 술페네이트, 술페네이트, 술폭실레이트, 디티오나이트, 술폜이트, 메타비술폜이트, 디설폜이트, 당, 우레아, 티오우레아, 잔토게네이트, 티오잔토게네이트, 하이드라지늄 염, 아민 및 아닐린, 디메틸아닐린, 모노에탄올아민, 디에탄올아민 또는 트리에탄올아민 등의 아민 유도체가 있다. 산화제 및 환원제로 이루어지는 개시제 시스템은 산화환원 시스템으로 불린다. 이러한 산화환원 시스템을 사용할 때, 전이 금속 화합물, 예컨대, 철, 코발트, 니켈의 염이, 보통 나트륨 에틸렌 디아미테트라아세테이트, 나트륨 니트릴로트리아세테이트 및 트리나트륨포스페이트 또는 테트라포타슘디포스페이트 등의 적당한 착화제와 함께 추가적으로 사용된다.
- [0085] 양호한 레독스 시스템은 예컨대, 다음을 포함한다. 1) 트리에탄올아민과 함께 포타슘 퍼옥소디설페이트, 2) 나트륨 메타비술폜이트( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )와 함께 암모늄 퍼옥소디포스페이트, 3) Fe-II-술페이트 ( $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ), 나트륨 에틸렌 디아미노아세테이트 및 트리나트륨포스페이트와 함께 p-메탄하이드로퍼옥사이드/나트륨 포름알데히드술폭실레이트, 4) Fe-II-술페이트 ( $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ), 나트륨 에틸렌 디아미노아세테이트 및 테트라포타슘 디포스페이트와 함께 쿠밀하이드로퍼옥사이드/나트륨 포름알데히드술폭실레이트.
- [0086] 산화제의 양은 종기로는 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 1 중량부이다. 환원제의 몰양은 사용되는 산화제의 분자량의 50 내지 500%에 달한다.
- [0087] 착화제의 몰양은 사용되는 전이 금속의 양에 따라 달라지고 보통 이와 동일하다.
- [0088] 중합화를 수행하기 위하여, 개시 시스템의 모든 성분 또는 개별 성분을 중합화 개시시, 또는 중합화 진행 도중에 계량하여 중합화 반응에 첨가한다.
- [0089] 중합화 도중에 활성화제 시스템에 모든 성분 또는 개별 성분을 나누어 첨가하는 것이 좋다. 반응 속도는 순차적 첨가법을 사용하여 조절할 수 있다.
- [0090] 중합 시간은 일반적으로 5 내지 30시간 범위이고, 단량체 혼합물의 아크릴 니트릴 함량에 따라, 활성화제 시스템에 따라, 그리고 중합 온도에 따라 실질적으로 달라진다.
- [0091] 중합 온도는 일반적으로 0 내지 100°C, 종기로는 20 내지 80°C 범위이다.
- [0092] 전환율이 50 내지 100% 범위, 종기로는 85% 이상의 범위에 이른 경우에, 중합화는 일반적으로 중단된다.
- [0093] 중합화 도중에, 니트릴 고무를 가교 결합시키기 위하여, 더욱 많은 중합화 전환이 될 수 있도록 하는 것이 좋다. 이러한 이유로, 중단제 사용을 생략할 수 있다. 그럼에도 불구하고 중단제가 사용된 경우, 디메틸디티오카르바메이트, Na-니트라이트, 디메틸디티오카르바메이트 및 Na-니트라이트의 혼합물, 하이드라진 및 하이드록실아민과 이로부터 유래한 염, 예컨대, 하이드라지늄 술페이트 및 하이드록실암모늄설페이트, 디에틸하이드록실아민, 디이소프로필하이드록실아민, 하이드로퀴논의 수용성 염, 나트륨디티오나이트, 페닐- $\alpha$ -나프틸아민 및 방향족 페놀, 가령, tert-부틸브렌즈카테콜, 또는 페노티아진이 적합하다.
- [0094] 에멀전 중합화에 사용되는 물의 양은 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 70 내지 300 중량부, 종기로는 80 내지 250 중량부, 특히 종기로는 90 내지 200 중량부이다.
- [0095] 중합화 도중에 점도를 감소시키기 위하여, pH를 조정하기 위하여, 그리고 pH 완충제로서, 에멀전 중합화 도중에

수성상에 염을 첨가할 수 있다. 전형적인 염은 수산화칼륨 및 수산화나트륨, 황산나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 염화나트륨 및 염화칼륨 형태의 1가 금속염이다. 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 탄산수소나트륨 및 염화칼륨이 좋다. 이들 전해질의 양은 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0 내지 1 중량부, 종기로는 0 내지 0.5 중량부이다.

- [0096] 중합화는 교반되고 있는 연속 탱크 반응기에서 지속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다.
- [0097] 일정한 중합화 과정을 수행하기 위하여, 개시제 시스템의 일부만을 중합화의 개시를 위하여 사용하고, 나머지를 중합화 도중에 계량하여 첨가한다. 보통은, 중합화는 개시제 총량의 10 내지 80 중량%, 종기로는 30 내지 50 중량%를 사용하여 개시한다. 나중에, 개시제 시스템의 개별 성분을 계량하여 첨가하는 것이 가능하다.
- [0098] 화학적으로 균일한 생성물이 제조되는 경우, 아크릴로니트릴 또는 부타디엔은 조성물이 공비 (azeotropic) 비율의 부타디엔/아크릴로니트릴을 벗어나는 경우에 계량하여 나중에 첨가한다. 종기로는, 추후의 첨가는 10 내지 34의 아크릴로니트릴 함량을 가지는 NBR 타입으로, 그리고 40 내지 50 중량%의 아크릴로니트릴을 함유하는 MBR 타입으로 수행한다 (W. Hofmann, Rubber Chem, Technol. 36 (1963) 1). 계량하여 추후 첨가하는 것은, DD 154 702에도 기재되어 있는 바와 같이, 종기로는 컴퓨터로 제어되는 방식으로 컴퓨터 프로그램에 기반하여 수행한다.
- [0099] 숏-스탑드 (short-stopped) 라텍스를 전환되지 않은 단량체와 휘발성 성분을 제거하기 위하여 수증기 증류에 투입한다. 이 경우에, 70 내지 150°C 범위의 온도가 사용되며, < 100°C의 온도에서는 감압하에 사용된다.
- [0100] 휘발성 성분을 제거하기에 앞서, 에멀전화제를 사용하여 라텍스를 안정화시키는 것이 수행될 수 있다. 이러한 목적으로, 전술한 에멀전화제를 니트릴 고무 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 2.5 중량%, 종기로는 0.5 내지 2.0 중량%의 양으로 사용한다.
- [0101] 분무 건조하기 전에 또는 분무 건조하는 도중에, 1종 이상의 항노화제를 라텍스에 첨가할 수 있다. 페놀성, 아민성 또는 기타의 항노화제가 이 목적을 위하여 적합하다.
- [0102] 적합한 페놀성 항노화제로는 알킬화된 페놀, 스티렌화된 페놀, 입체 화학적으로 방해받는 페놀, 예컨대, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 (BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 에스테르기 함유, 입체 화학적으로 방해받는 페놀, 티오에테르 함유, 입체화학적으로 방해받는 페놀, 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-tert-부틸페놀)(BPH)를 비롯하여, 입체 화학적으로 방해받는 티오비스페놀이 있다.
- [0103] 고무의 탈색이 그다지 크지 않은 경우에는, 아민성 항노화제를 사용하는데, 예컨대, 디알릴-p-페닐렌디아민 (DTPD), 옥틸화된 디페닐아민 (ODPA), 페닐- $\alpha$ -나프틸아민 (PAN), 페닐- $\beta$ -나프틸아민 (PBN), 종기로는 페닐렌디아민에 기초한 것들의 혼합물이 있다. 페닐렌디아민의 예로는 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD), N-1,4-디메틸헥틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (7PPD), N,N'-비스-1,4-(1,4-디메틸헥틸)-p-페닐렌디아민 (77PD) 등이 있다.
- [0104] 기타 항노화제로는 트리스-(노닐페닐)포스파이트 등의 포스파이트, 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 (TMQ), 2-머캅토벤즈이미다졸 (MBI), 메틸-2-머캅토벤즈이미다졸 (MMBI), 아연-메틸-머캅토벤즈이미다졸 (ZMMBI)이 있다. 포스파이트는 일반적으로 페놀계 항노화제와 함께 사용된다. TMQ, MBI 및 MMBI가 퍼옥사이드로 가황된 NBR 타입에 대하여 주로 사용된다.
- [0105] 본 발명에 따라 사용되는 엘라스토머 b)는 일반적으로 고에너지 조사에 의하여 가교 결합되지 않은 엘라스토머 또는 마이크로겔인데, 왜냐하면 이들의 사용이 폴리아마이드 매트릭스와 의 적합성에 관하여 문제를 일으킬 수 있고, 이에 따라서 기계적 강도를 훼손시킬 수 있기 때문이다.
- [0106] 본 발명자는 의외로, 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물이 엘라스토머 또는 마이크로겔 b)의 가공이 에멀전 중합화 도중에 얻은 라텍스의 분무 건조에 의하여 수행되는 경우에도 양호한 특성을 보유한다는 것을 발견하게 되었다. 라텍스의 분무 건조는 일반적으로 통상적인 분무탑에서 이루어진다. 이 경우에, 종기로는 30 내지 100°C로 가열된 라텍스를 펌프를 통하여 분무탑에 공급하고, 이를 분무탑 꼭대기에 위치한 노즐을 통하여, 종기로는 50 내지 500 바아의 압력으로, 종기로는 100 내지 300 바아의 압력으로 분무하게 된다. 종기로는 100 내지 200°C의 유입 온도를 갖는 고온 공기가 반대 방향으로 공급되어 물을 증발시킨다. 분말은 바닥으로 가라앉고, 건조된 분말이 탑의 바닥으로부터 추출된다. 분리제와 다른 첨가제를, 임의로는 가령 항노화제, 항산화제, 형광 발광제 등을, 종기로는 건조 분말 형태로, 탑의 꼭대기에서 넣어놓는다. 분무탑에 공급된 라텍스의 고체 농도는 종기로는 라텍스를 기준으로 하여 (ISO 126:2005에 따라 측정), 10 내지 60 중량%, 더욱 종기로는 20 내지 50 중량%이

고, 더욱 좋기로는 30 내지 50 중량%이다.

- [0107] 이러한 방식의 처리를 사용하여, 구형 또는 거의 구형인 마이크로겔 입자 응집체가 특히 얻어지고, 그 평균 입경은 300  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않으며, 더욱 좋기로는 200  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않고, 더 더욱 좋기로는 100  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다 (도 1 참조).
- [0108] 본 발명에 따라 사용되는 엘라스토머 (b)는 폴리아마이드 (a)와 함께 이 형태로 혼합되고, 임의로는 폴리아마이드 (c)에 추가적으로 혼합되며, 임의로는 다른 첨가제와 함께 혼합되어, 좋기로는 평균 직경이 2 내지 300  $\mu\text{m}$ 이고, 더욱 좋기로는 2 내지 200  $\mu\text{m}$ 이고, 더 더욱 좋기로는 5 내지 150  $\mu\text{m}$  범위이며, 특히 5 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 거의 구형 입자로 이루어진다. 마이크로겔 라텍스를 가공하는 다른 방법, 예컨대, 특히 다른 라텍스 중합체와의 응집법, 공응집법을 비롯하여, 라텍스의 동결 응집법, 여과법, 추후 펠렛 세척법, 건조후 분쇄법은 일반적으로 평균 직경이 더 큰 비교적 굵고 불규칙적인 형태의 마이크로겔 입자를 생성한다 (도 2 및 3 참조).
- [0109] 좋기로는, 분무 건조법에 의하여 에멀전 중합화 도중에 얻은 라텍스를 가공할 때, 시중에서 구입가능한 분리제를 추가로 사용할 수 있다.
- [0110] 좋기로는, 분리제는 특히 BET 법에 따라 표면적이  $5\text{m}^2/\text{g}$ 을 넘는 실리산 등의 실리산, 탄산칼슘, 탄산마그네슘과, 예컨대 활석 및 운모 등의 규산염과, 스테아르산칼슘, 스테아르산마그네슘 및 스테아르산아연 알루미늄 등의 탄소 원자수 10개 이상의 지방산의 칼슘염 및 마그네슘염 등의 알칼리염 및 알칼리 토염 등의 지방산염과, 인산칼슘, 산화알루미늄, 황산바륨, 산화아연, 이산화티타늄과, 폴리에스테르, 폴리올레핀 및 전분 등의 유리 전이 온도가 높은, 예컨대 60°C 이상인 중합체, 폴리비닐 알콜 등의 친수성 중합체와, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜에테르 등의 산화폴리에틸렌 화합물과, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜 에테르 등의 폴리에틸렌 옥사이드 화합물 등의 폴리알킬렌옥사이드 화합물, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로스 유도체 등의 친수성 중합체 및 플루오로카본 중합체 및 전술한 분리제의 혼합물이 있다.
- [0111] 좋기로는, 탄산칼슘이 엘라스토머 라텍스의 가공 도중에 분리제로서 첨가된다.
- [0112] 그러나, 엘라스토머 (b)는 분리제를 첨가하지 않고 사용하는 (분무 건조 마이크로겔) 유리한 형태로 전환될 수 있고, 이에 따라서, 폴리아마이드 매트릭스에 혼입될 수도 있다.
- [0113] 본 발명에 따르면, 폴리아마이드-엘라스토머 혼합물은 좋기로는 성분 (a) 내지 (c)의 총합에 대하여 엘라스토머 (b)를 5 내지 40 중량%, 특히 좋기로는 10 내지 30 중량% 함유한다.
- [0114] 특히, 부분 결정질 (앞서 정의함) 폴리아마이드 뿐만 아니라, 무정형 또는 미세 결정질 폴리아마이드 모두 폴리아마이드 (c)로서 함유될 수 있다.
- [0115] 양호한 실시 상태에 있어서, 성분 (a)와는 별도로, 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민, 디카르복실산 및/또는 아미노카르복실산, 좋기로는 6 내지 36개의 탄소 원자를 가진 것에 기초한 1종 이상의 무정형 또는 미세 결정질 폴리아마이드 (성분 (c)) 및 이러한 호모폴리아마이드 및/또는 코폴리아마이드의 혼합물인 폴리아마이드 성형 물질도, 성분 a) 내지 c)의 총합에 대하여, 최대 20 중량%, 특히 15 중량%까지 함유할 수 있다. 이 실시 상태에서는, 상기 성형 물질은 좋기로는 성분 a) 내지 c)의 총합에 대하여 2 내지 20 중량%, 특히 3 내지 15 중량%의 성분 c)를 함유한다.
- [0116] 좋기로는 본 발명에 따라 사용되는 무정형 또는 미세 결정질 폴리아마이드 (성분 c) 및/또는 코폴리아마이드를 위하여,
- [0117] 지방족, 지환족 또는 방향족 디아민, 디카르복실산, 락탐 및/또는 아미노카르복실산 [좋기로는 6개 내지 36개의 탄소 원자를 가지는 것], 또는 이러한 호모폴리아마이드 및/또는 코폴리아마이드의 혼합물에 기초한 폴리아마이드 시스템이 좋다. 좋기로는, 지환족 디아민은 추가의 치환체가 있거나 없는 MACM, IPD 및/또는 PACM이다. 지방족 디카르복실산은 좋기로는 탄소 원자가 2 내지 36개이고, 좋기로는 8 내지 20개이며, 직쇄형이거나 분지쇄형이고, 특히 좋기로는 탄소 원자가 10, 12, 13, 14, 16 또는 18개인 지방족 디카르복실산이다.
- [0118] 이 경우, MACM은 ISO 지정 비스-(4-아미노-3-메틸-사이클로헥실)-메탄을 나타내고, 이는 상표명 3,3'-디메틸-4-4'-디아미노디사이클로헥실메탄 (Laromin C260 타입) (CAS Nr. 6864-37-5)으로서 시판 중이며, 좋기로는 녹는점이 -10 내지 0°C이다. MACM12에서 숫자는 C12의 직쇄형 지방족 카르복실산을 나타내는 것이고 (DDS, 도데칸디오산), 디아민 MACM은 이것과 다중 축합된다.
- [0119] TPS는 이소프탈산을 나타내고, PACM은 ISO 지정 비스-(4-아미노-사이클로헥실)-메탄을 나타내는데, 이는 디사이

칸 타입 (Dicykan type)으로서 (CAS Hr. 1761-71-3) 상표명 4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄으로 시판중이며, 종기로는 녹는점은 30 내지 45℃이다.

- [0120] MACM12, MACM13, MACM14, MACM16, MACM18, PACM12, PACM13, PACM14, PACM16, PACM18으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 호모폴리아마이드, 및/또는 MACM12/PACM12, MACM13/PACM13, MACM14/PACM14, MACM16/PACM16, MACM18/PACM18로 이루어지는 군으로부터 선택되는 코폴리아마이드. 이러한 폴리아마이드의 혼합물도 가능하다.
- [0121] 8개 내지 18개, 종기로는 8개 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복실산에 기초한 폴리아마이드 또는 이러한 호모폴리아마이드 및/또는 코폴리아마이드의 혼합물, 종기로는 PXDA 및/또는 MXDA, 특히, 락탐 및/또는 아미노카르복실산에 기초한 폴리아마이드 [여기서, 방향족 디카르복실산은 종기로는 TPS, 나프탈렌 디카르복실산 및/또는 IPS이다].
- [0122] MACM9-18, PACM9-18, MACMI/12, MACMI/MACMT, MACMI/MACMT/12, 6I6T/MACMI/MACMT/12, 3-6T, 6I6T, TMDT, 6I/MACMI/MACMT, 6I/PACMI/PACMT, 6I/6T/MACMI, MACMI/MACM36, 6I, 12/PACMI 또는 12/MACMT, 6/PACMT, 6/6I, 6/IPDT 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리아마이드 [여기서, IPS의 50몰%는 TPS로 대체될 수 있다].
- [0123] 전술한 종기로는 무정형 또는 미세결정질 폴리아마이드 (성분 c)의 유리 전이 온도는 종기로는 40℃ 이상이고, 더욱 종기로는 60℃ 이상이며, 더욱 더 종기로는 90℃ 이상이고, 특히 더 종기로는 110℃ 이상이며, 특히 130℃ 이상이며, 가장 종기로는 150℃ 이상이다. 상대적인 용액 점도는 종기로는 1.3 내지 1.75 미만 범위 (m-크레졸 용액에서 측정, 0.5 중량%), 더욱 종기로는 1.4 내지 1.70 범위이고, 특히 1.5 내지 1.70 범위이다.
- [0124] 폴리아마이드 c)는 종기로는 4 내지 40 J/g의 용해열을 가지고, 특히 4 내지 25 J/g 범위의 용해열을 가지는데 (DSC 법으로 측정), 무정형 폴리아마이드는 4 J/g의 용해열을 가진다. 종기로는, 디아민 MACM 및 PACM에 기초한 미세 결정질 폴리아마이드가 사용된다. 이러한 폴리아마이드의 예에는 PA MACM12/PACM12를 함유하고, PACM 함량이 55 몰% 이상인 (디아민 총량에 비하여) 시스템 PA MACM9-18/PACM9-18이 있으며, 이것이 특히 본 발명에 따라 사용된다.
- [0125] 본 발명에 따른 폴리아마이드와 엘라스토머 조성물은 성분 a) 내지 c)의 100 중량부에 대하여, 1종 이상의 통상적인 첨가제를 0 내지 100 중량부 함유할 수 있다. 이는 만일 a) 내지 c)의 100 중량부에 대하여 통상적인 첨가제 0부가 성분 존재하는 경우에, 조성물은 일반적으로 성분 a) 내지 c) 100 중량%로 이루어지고, 또는 예컨대, 통상적인 첨가제 100부가 성분 a) 내지 c)의 100 중량부에 대하여 존재하는 경우에, 조성물은 일반적으로 성분 a) 내지 c) 50 중량%로 이루어짐을 나타내는 것이다.
- [0126] 종기로는, 본 발명에 따른 폴리아마이드와 엘라스토머 조성물은 성분 a) 내지 c)와, 임의로 존재하는 통상적인 첨가제로 이루어진다. 이는, 본 발명에 따른 폴리아마이드와 엘라스토머 조성물이, 폴리아마이드와 엘라스토머의 조성물의 총량에 대하여, 특히 첨가제 0 내지 50 중량%와, 성분 a) 내지 c) 50 내지 100 중량%를 포함함을 의미한다.
- [0127] 임의로 존재하는 첨가제 성분은 일반적으로 시판되는 첨가제이다. 이들은 특히 전술한 분리제, 향노화제, 예컨대, 향산화제와 형광 발광제, 난연제, 광안정제, 핵생성제, 향진균제, 향미생물제, 향미수분해제 등으로부터 선택되며, 이들은 성분 b)의 제조 도중에 첨가되는 것이 좋다. 더욱이 이들은 무기 또는 유기 충전제, 가령, 유리 섬유, 무기 또는 유기 색소, 가령, 카본 블랙 또는 색소, 정전기방지제, 항블록킹제 등의 통상적인 첨가제일 수 있다.
- [0128] 원리적으로는 전술한 첨가제는 개별 성분 a) 내지 c)의 제조를 비롯한 이의 제조 과정 중 임의의 단계에서 폴리아마이드와 엘라스토머 조성물에 첨가될 수 있다. 그러므로, 이미 설명한 바와 같이, 전술한 분리제는 분무 건조 중에 성분 b)의 제조 시에 첨가되며, 여기서, 특히 향산화제 등의 향노화제가 추가로 첨가되는 것이 가능하다.
- [0129] 또한, 본 발명에 따르면, 전술한 바와 같은 폴리아마이드와 엘라스토머의 혼합물로부터 얻을 수 있는 성형품이 제공된다.
- [0130] 이러한 성형품은 종기로는 135℃에서, 보관 온도 500 시간에서, 물/글리콜 (60:40) 혼합물 중의 인장 시험 봉으로 측정하여 초기값에 비하여 20% 이상, 종기로는 30% 이상의 파단 신장율을 가진다.
- [0131] 건조 조건에서는, 성형품은 종기로는 파단 신장율이 150% 이상이다.

- [0132] 더욱이, 성형품은 높은 정도의 가요성을 나타내는데, 이는 건조 조건하에서 ISO 시험 봉에서의 300 내지 1500 MPa 범위의 인장 탄성으로부터 입증된다.
- [0133] 좋기로는, 성형품은 ISO 시험봉으로 측정하여, -30℃에서 10 kJ/m<sup>2</sup> 이상의 노치 충격 강도 (notch impact strength)를 가진다.
- [0134] 성형품은 좋기로는 125℃의 온도에서 최대 3%의 4d에 따른 IRM 903에서의 오일 팽윤을 나타낸다.
- [0135] 275℃, 21.6 kg에서 MVR (용융 부피 속도)는 좋기로는 50 내지 200 cm<sup>3</sup>/10 분 범위이다.
- [0136] 전술한 매개 변수는 실시예에 언급된 방법 또는 기준에 따라 측정된 것이다.
- [0137] 본 발명에 따른 폴리아마이드와 엘라스토머는 물, 오일, 글리콜, 메탄올, 에탄올 및/또는 연료를 함유하는 액체 매질과 접촉되는, 성형품 또는 부드럽고 골이 진 또는 부분적으로 골이 진 단일층 또는 다중층 파이프의 제조시에 특히 사용된다. 여기에는 자동차 분야에서 크랭크실 (crankcase)을 위한 환기 시스템과, 특히 음압 및 양압에 있는 단일층 및 다중층 파이프, 물 및/또는 오일과 접촉되는 냉각 액체 파이프, 또는 오일 전도용 도관 또는 오일과 접촉되는 파이프가 있다.
- [0138] 본 발명에 따른 보호 범위는 다음의 실시예와, 도면을 참조로 하여 설명될 것이며, 본 명세서에 나타난 특정한 실시 상태에 제한은 없다.
- [0139] **실시예 1**
- [0140] 다음의 표 1에 있어서, 본 발명에 따른 혼합물의 조성을 선행 기술로부터 알려져 있는 두 가지 혼합물 (비교 실시예 1 및 2로 언급)과 비교하여 나타내었다.

**표 1**

	비교 실시예 1	비교 실시예 2	실시예 1
폴리아마이드 타입 A	70.8	70.8	70.8
폴리아마이드 타입 B	8	8	8
마이크로겔 타입 A (본 발명의 것이 아님)	20		
마이크로겔 타입 B (본 발명의 것이 아님)		20	
마이크로겔 타입 C (본 발명의 것이 아님)			20
PA12에 기초한 Black MB	1.2	1.2	1.2

- [0142] 다음의 출발 물질을 혼합물을 제조하기 위하여 사용하였다.
- [0143] 폴리아마이드 타입 A:  $\eta_{rel}$ =2.11, NH<sub>2</sub>: 52  $\mu$ eq/g, COOH: 15  $\mu$ eq/g인 폴리아마이드 12
- [0144] 폴리아마이드 타입 B:  $\eta_{rel}$ =1.65, NH<sub>2</sub>: 105  $\mu$ eq/g, COOH: 10  $\mu$ eq/g인 폴리아마이드 12
- [0145] 마이크로겔 타입 A (본 발명의 것이 아님): 부타디엔: 68.8 %, 아크릴로니트릴: 26.7 %, HEMA: 1.5 %, TMPMA: 3.0 %로부터 제조된 공중합체, EP 1 152 030 A2의 교시에 따라 제조; 중합화 전환율:99%; 염화칼슘 수용액으로 응집, 건조 및 분리제 탄산칼슘 (분쇄 중 첨가, 마이크로겔 및 분리제의 총 부피를 기준으로 5 중량%)를 사용하는 후속 분쇄를 통하여 제조. [도 3]
- [0146] 마이크로겔 B (본 발명의 것이 아님) 및 C는 동일한 라텍스로부터 출발하여 제조하였다. 가교 결합제 및 다른 단량체를 첨가하지 않고, tert-도데실 머캅탄 (Phillips Petroleum Corp.) 0.37 중량부와, 62/38의 중량비로 단량체 부타디엔과 아크릴로니트릴의 공중합화에 의하여 라텍스를 제조하였다. 암모늄 피옥소디실페이트 (0.025 중량부) 및 트리에탄올아민 (0.018 중량부)을 첨가함으로써 30℃에서 중합화를 시작하였다. 중합화는 부분적 아디아벤틱 (adiabatic)으로 수행하였다. 45℃에서 암모늄 피옥소디실페이트 0.018 중량부를 사용하여 후활성화를 수행하고, 90%의 중합 전환율을 달성하였다. 디에틸하이드록실아민 0.08 중량부를 첨가함으로써 97%의 중합 전환율에서 숏 스타핑 (short-stopping)을 달성하였다. 잔류 단량체 및 휘발성 성분을 수증기 증류법으로 제거한

후, 라텍스의 고체 함량은 48.5 중량%였고, pH는 10.6이었으며, 평균 입경은 198 mm였다. 겔함량 및 팽윤 지수 (각 경우 툴루엔에서 측정)는, 각각 90.5 중량% 및 7.6이었다. 유리 전이 온도는 -18℃였으며, 유리 전이 온도의 폭은 7℃였다. 가공 전에, 항산화제 Wingstay L (에일로캠 (Eliokem)사에 의한 디사이클로펜타디엔과 p-크레졸의 부틸화 반응 생성물) 1.15 중량%를 라텍스에 첨가하였다.

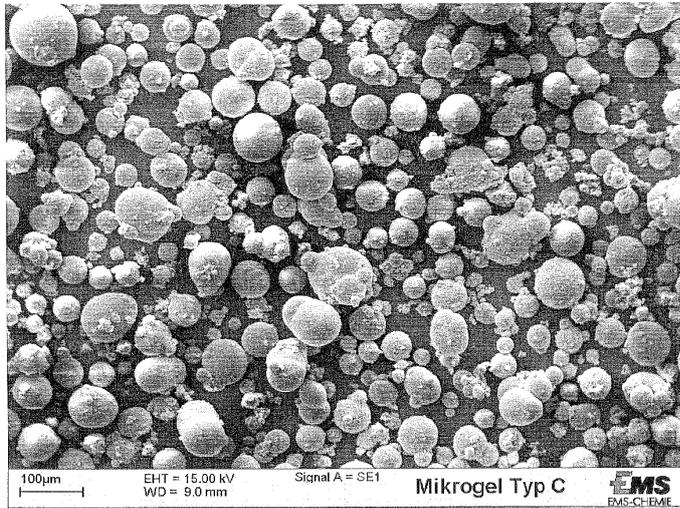
- [0147] 마이크로겔 타입 B (본 발명의 것이 아님): 염화칼슘 수용액을 사용한 응집, 세척, 건조 및 분리제 탄산칼슘을 첨가하면서 추후 분쇄 (마이크로겔 및 분리제의 총 중량에 비하여 5 중량%)함으로써 제조. [도 2]
- [0148] 마이크로겔 타입 C (본 발명의 것): 분리제 염화칼슘 (마이크로겔과 분리제의 총 중량을 기준으로 하여 5 중량%)를 첨가하면서 분무 건조함으로써 라텍스를 제조하였다. [도 1] (Lanxess Deutschland GmbH에 의하여 시판중인 마이크로겔 Baymod N VPKA 8641)
- [0149] 폴리아마이드 (a)와 (c), 그리고 마이크로겔 (b)를 이중 나사 압출기 (ZSK 30, Coperion)의 공급 장치에 함께 투입하고, 실린더 온도를 200 내지 280℃로 하고, 나사 속도를 180 r.p.m.으로 하고 처리량을 12 kg/h로 하여 컴파운딩하였다. 노즐을 빠져나오는 스트랜드를 수조에서 냉각시킨 다음에 과립화하였다. 80℃에서 건조시킨 다음에, 성형되는 덩어리는 주사 성형하여 성형품과 시편을 만들었다.
- [0150] 성형되는 물질을 다음과 같이 시험하였다.
- [0151] MVR: ISO 1133에 따라 275℃에서 (용융 부피 속도)
- [0152] SZ: SO 179/1eU (Charpy)에 따라 충격 강도 및 노치 충격 강도
- [0153] 인장 강도, 파괴 강도 및 파단 신장율을 23℃의 온도에서 ISO 시험봉, 표준 ISO/CD 3167, 타입 A1 170x20/10x4 mm를 사용하여 ISO 527에 따라 측정하였다. 기계적 품질을 건조 조건에서 측정하였다.
- [0154] 상대 점도 ( $n_{rel}$ )를 20℃에서 0.5% m-크레졸 용액으로 표준 DIN EN ISO 307에 따라 측정하였다.

		비교 실시예 1	비교 실시예 2	P 12 (타입 A)	실시예 1
MVR (275℃/5kg)	cm <sup>3</sup> /10분	20	n.m.	27	n.m.
MVR (275℃/21.6kg)	cm <sup>3</sup> /10분	205	135	n.d.	165
탄성 계수	Mpa	1110	1130	1600	1150
인장 강도	Mpa	39	41	45	45
파단 신장율	%	210	240	230	250
충격 강도 Charpy new, 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	w.b.	w.b.	w.b.	w.b.
충격 강도 Charpy new, -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	w.b.	w.b.	w.b.	w.b.
노치 충격 강도 Charpy new, 23℃	kJ/m <sup>2</sup>	90	80	8	100
노치 충격 강도 Charpy new, -30℃	kJ/m <sup>2</sup>	12	11	6	15
오일 팽윤	중량%	3.6	2.1	1.1	1.8
반감기 (가수 분해 시험)	H	115	210	n.d.	350

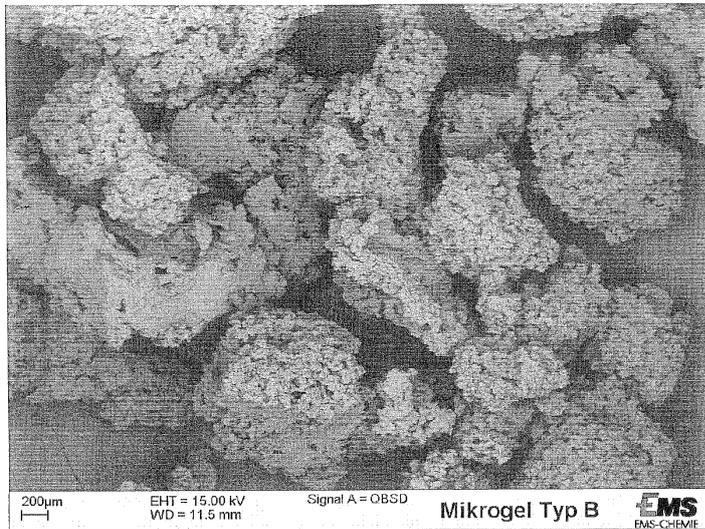
- [0155] n.d.: 측정되지 않음
- [0156] n.m.: 측정할 수 없음
- [0157] w.b.: 파괴 없음
- [0158] 뿐만 아니라, 가수 분해 내성을 비교 실시예로부터의 혼합물과 비교하여 측정하였다. 이러한 목적을 위하여, 135℃에서, 정해진 저장 시간 동안 60 대 40의 혼합 비율로 물과 글리콜 혼합물 중에서 보관하였다. 시판 중인 냉각제 첨가제 Havoline XLC를 글리콜로서 사용하였다. 두께 4 mm의 인장 시험봉을 보관을 위하여 사용하였다. 도 4로부터, 본 발명에 따른 혼합물은 잔류 파단 신장율이 선행 기술로부터 알려진 혼합물과 비교하여 상당히 더 높음을 알 수 있다(초기 값에 비하여 상대적). 본 발명에 따른 마이크로겔 분무 건조법을 사용하여, 가수 분해 시험에서의 반감기가 평균 2배로 늘어났다.

도면

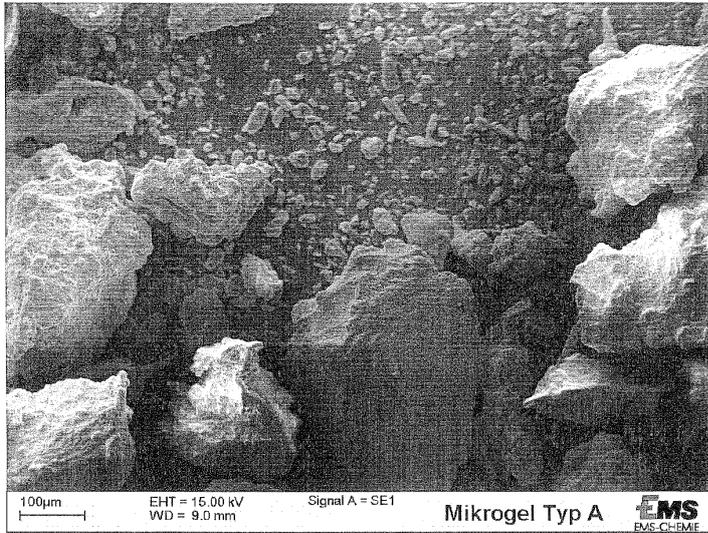
도면1



도면2



도면3



도면4

