(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0122729
(43) 공개일자 2017년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 19/00 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08L 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 19/003 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7022092
(22) 출원일자(국제) 2016년02월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년08월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/055143
(87) 국제공개번호 WO 2016/136697
국제공개일자 2016년09월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-034887 2015년02월25일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
에모리 노부요시
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
오가와 토모노리
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
아라카와 타카노리
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **고무 가교물**

(57) 요 약

아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물로서, 상기 아크릴계 엘라스토머 중의 (a) 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, (b) 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하이고, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있다.

(52) CPC특허분류
C08L 13/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물로서,

상기 아크릴계 엘라스토머 중의

(a) 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하,

(b) 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하

이고,

80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있는 고무 가교물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-부틸, 및 아크릴산 2-메톡시에틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 고무 가교물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산에스테르 단위를 30~99.9 중량% 함유하는 고무 가교물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교점 모노머가, 카르복실기, 활성 염소기, 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 기를 갖는 가교점 모노머인 고무 가교물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아크릴계 엘라스토머는, 가교점 모노머 단위를 0.1~10 중량% 함유하는 고무 가교물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 내수성을 갖고, 또한 열화(劣化) 엔진 오일에 대한 내성을 갖는 고무 가교물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아크릴 고무 가교물은, 사용 환경에 준한 내한성을 갖고, 내유성, 특히 고온 하에서의 내유성이 우수한 고무 재료로서 알려져 있다. 그 때문에 아크릴 고무 가교물은, 자동차용의 호스, 오일 시일, O링이나 장치·기계 내장 컨베이어 벨트 등으로서 수요가 증대되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2 및 특허문헌 3에는, 아크릴산에스테르 및 가교점 모노머 등을 공중합시킨 아크릴계 엘라스토머, 그리고 이 아크릴계 엘라스토머를 가교함으로써 얻어지는 아크릴 고무 가교물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-99515호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평11-92614호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2000-44757호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 근년, 내연 기관의 고출력화나 배기 가스 대책 등에 의해 내연 기관 주위의 열적 환경 조건이 과혹화(過酷化)된 것, 및 엔진 오일이 고온 조건 하에서 장기간 교환되지 않고 사용되어, 열, 공기, 수분, 배기 가스 등과의 접촉에 의해 열화가 진행되는 것 등에 의해, 고무 부품에 대한 영향이 염려된다.

[0006] 그 때문에, 상기 고무 부품이 엔진 오일 등과 접촉하는 자동차용 시일 부재(O-링, 개스킷 등)인 경우에는, 상기 고무 부품은 열화된 엔진 오일(이하, 「열화 엔진 오일」이라고 한다.)에 대한 내성을 갖는 것이 요구된다. 또한, 엔진 오일에 포함되는 수분과의 접촉 및 열 등의 영향에 의한 가수분해로 열화가 진행되어 경화되기 때문에, 내수성을 갖는 것도 요구된다.

[0007] 본 발명의 목적은, 내수성을 갖고, 또한 열화 엔진 오일에 대한 내성을 갖는 아크릴 고무 가교물(이하, 간단히 「고무 가교물」이라고 하는 경우가 있다.)을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머 중에 포함되는 산소 원자와 질소 원자가 각각 특정 비율 이하이고, 이 엘라스토머를 사용하여 얻어진 고무 가교물이 특정한 내수성을 나타내는 경우에 상기의 목적이 달성되는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0009] 이렇게 하여 본 발명에 의하면,

[0010] (1) 아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물로서, 상기 아크릴계 엘라스토머 중의 (a) 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, (b) 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하이고, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있는 고무 가교물,

[0011] (2) 상기 아크릴산에스테르가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-부틸, 및 아크릴산 2-메톡시에틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 (1)의 고무 가교물,

[0012] (3) 상기 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산에스테르 단위를 30~99.9 중량% 함유하는 (1) 또는 (2) 기재의 고무 가교물,

[0013] (4) 상기 가교점 모노머가, 카르복실기, 활성 염소기, 및 에폭시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 기를 갖는 가교점 모노머인 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 고무 가교물,

[0014] (5) 상기 아크릴계 엘라스토머는, 가교점 모노머 단위를 0.1~10 중량% 함유하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 고무 가교물

[0015] 이 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 고무 가교물에 의하면, 내수성을 갖고, 또한 열화 엔진 오일에 대한 내성을 갖는 고무 가교물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명의 고무 가교물에 대하여 설명한다. 본 발명의 고무 가교물은 아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물로서, 상기 아크릴계 엘라스토머 중의 (a) 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, (b) 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하이고, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있다.

[0018] (아크릴계 엘라스토머)

[0019] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산에스테르, 가교점 모노머를 공중합함으로써 얻어진다.

[0020] (아크릴산에스테르)

[0021] 아크릴산에스테르로는, 예를 들어, 아크릴산알킬에스테르, 아크릴산알콕시알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0022] 아크릴산알킬에스테르로는, 내유성을 향상시키는 관점에서, 예를 들어, 탄소수 1~8의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르, 바람직하게는 탄소수 1~4의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르를 들 수 있다.

[0023] 탄소수 1~8의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르의 구체예로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산시클로헥실 및 아크릴산옥틸 등을 들 수 있다. 이들 중, 내열성, 내유성 및 내한성의 밸런스가 양호한 관점에서, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-부틸이 바람직하다. 이들 아크릴산알킬에스테르는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0024] 아크릴산알콕시알킬에스테르로는, 특별히 한정되지 않지만, 내유성을 향상시키는 관점에서, 예를 들어, 탄소수 1~4의 알콕시기 및 탄소수 1~4의 알킬렌기를 갖는 아크릴산알콕시알킬에스테르를 들 수 있다. 탄소수 1~4의 알콕시기 및 탄소수 1~4의 알킬렌기를 갖는 아크릴산알콕시알킬에스테르의 구체예로는, 아크릴산 2-메톡시에틸, 아크릴산 2-에톡시에틸, 아크릴산 2-부톡시에틸, 아크릴산 2-메톡시프로필 등을 들 수 있다. 이들 중, 내열성, 내유성 및 내한성의 밸런스가 양호한 관점에서, 아크릴산 2-메톡시에틸, 아크릴산 2-부톡시에틸이 바람직하다. 이들 아크릴산알콕시알킬에스테르는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0025] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 단량체 단위 중에 있어서의 아크릴산에스테르 단위의 함유량은, 얻어지는 고무 가교물의 고무 탄성이 양호해지고, 충분한 가교 밀도가 얻어지는 관점에서, 바람직하게는 30~99.9 중량%, 보다 바람직하게는 40~99.5 중량%, 더욱 바람직하게는 50~99 중량%, 특히 바람직하게는 55~99 중량%이다.

[0026] (가교점 모노머)

[0027] 가교점 모노머로는, 상기 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-부틸 및 아크릴산 2-메톡시에틸과 공중합 가능하고, 고무 가교물로 할 때의 가교점을 도입할 수 있는 모노머이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있는데, 가교점 모노머로는, 카르복실기를 갖는 가교점 모노머, 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머, 및 에폭시기를 갖는 가교점 모노머 등을 들 수 있다.

[0028] 카르복실기를 갖는 가교점 모노머로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 단량체를 들 수 있다. 카르복실기 함유 α,β-에틸렌성 불포화 단량체로는, α,β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산, α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산, α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 무수물, α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 부분 에스테르 등을 들 수 있다.

[0029] α,β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 에틸아크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.

[0030] α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산으로는, 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등을 들 수 있다.

[0031] α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 무수물로는, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0032] α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 부분 에스테르로는, 푸마르산모노메틸, 푸마르산모노 n-부틸, 말레산모노에틸, 말레산모노 n-부틸, 푸마르산모노시클로펜틸, 푸마르산모노시클로헥실, 말레산모노시클로헥세닐 등의 부텐디온산모노에스테르; 이타콘산모노에틸, 이타콘산모노 n-부틸 등의 이타콘산모노에스테르; 등을 들 수 있다.

[0033] 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 카르복실기를 갖는 가교점 모노머

로는, α,β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산 또는 α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 부분 에스테르가 바람직하고, α,β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산 중에서는 아크릴산이 특히 바람직하고, α,β-에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 부분 에스테르 중에서는 부텐디온산모노에스테르가 보다 바람직하며, 말레산모노 n-부틸 및 푸마르산모노 n-부틸이 특히 바람직하다.

[0034] 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머로는, 예를 들어, 2-클로로에틸아크릴레이트, 2-클로로에틸비닐에테르, 비닐클로로아세테이트, 알릴클로로아세테이트, 비닐벤질클로라이드, 클로로메틸비닐케톤, 5-클로로메틸-2-노르보르넨 등을 들 수 있다. 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머로는 비닐클로로아세테이트가 바람직하다.

[0035] 또한, 에폭시기를 갖는 가교점 모노머로는, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 메탈릴글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다.

[0036] 본 발명에 사용하는 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 단량체 단위 중에 있어서의 가교점 모노머 단위의 함유량은, 얻어지는 고무 가교물의 고무 탄성이 양호해지고, 충분한 가교 밀도가 얻어지는 관점에서, 바람직하게는 0.1~10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5~9 중량%, 더욱 바람직하게는 1~8 중량%이다.

[0037] 가교점 모노머 단위의 함유량이 상기 범위이면, 가교점 모노머 단위의 함유량이 과도하게 많기 때문에, 얻어지는 고무 가교물이 딱딱해져, 신장이 작아진다는 현상을 억제할 수 있고, 또한, 가교점 모노머 단위의 함유량이 과도하게 적기 때문에, 얻어지는 고무 가교물의 강도가 부족하다는 현상을 억제할 수 있다.

[0038] 본 발명의 고무 가교물은, 본 발명의 목적을 본질적으로 손상하지 않는 한, 상기의 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체의 단위(「다른 단량체 단위」라고 하는 경우가 있다)를 함유하고 있어도 된다.

[0039] 이러한 공중합 가능한 다른 단량체로는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산 n-부틸 등의 메타크릴산알킬에스테르 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐벤질클로라이드, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 α,β-에틸렌성 불포화 니트릴 단량체; 에틸렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르, 프로필렌글리콜의 (메트)아크릴산디에스테르 등의 (메트)아크릴로일옥시기를 2개 이상 갖는 단량체(다관능 아크릴 단량체); 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-3-펜텐, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴산, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴산, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴산, (메트)아크릴아미드, N-하이드록시(메트)아크릴아미드, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등을 들 수 있다. 이들 단량체는, 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」은 「아크릴」 및 「메타크릴」을 의미한다.

[0040] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 중의 다른 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 69.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 59.5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 49 중량% 이하, 특히 바람직하게는 44 중량% 이하이다.

[0041] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머는, 아크릴산에스테르, 가교점 모노머 및 필요에 따라 다른 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을, 유화 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 괴상 중합 등의 공지의 방법을 채용하여 제조할 수 있다.

[0042] 상기의 단량체는 반드시 반응 당초부터 전체 종류, 전량이 반응의 장에 공급되어 있지 않아도 되고, 공중합 반응성비, 반응 전화율 등을 고려하여 반응 시간의 전체에 걸쳐 연속적 또는 단속적으로 첨가되거나, 또는, 도중 또는 후반에 일괄 혹은 분할로 도입되어도 된다.

[0043] 중합 반응에 있어서의 상기 각 단량체의 투입 비율은, 취득하고 싶은 아크릴계 엘라스토머의 단량체 단위 조성 및 각 단량체의 반응성에 따라 조정한다.

[0044] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머는, (a) 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, 바람직하게는 11.2 mol% 이하이고, 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 고무 가교물의 내유성의 관점에서, 바람직하게는 1 mol% 이상, 보다 바람직하게는 3 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 5 mol% 이상이다. 또한, (b) 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하, 바람직하게는 0.3 mol% 이하이다. 산소 원자의 몰분율이 지나치게 많으면, 열화 엔진 오일에 대한 내성이 떨어질 우려가 있다. 또한, 질소 원자의 몰분율이 지나치게 많아도, 열화 엔진 오일에 대한 내성이 떨어질 우려가 있다.

[0045] 여기서, 산소 원자 및 질소 원자의 몰분율은, 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 원자 레벨에 있어서의 전체 성분의 물질량을 n_A로 하고, 산소 원자, 질소 원자의 물질량을 각각 n_O, n_N으로 할 때, 하기의 계산식으로 나타낼 수

있다.

[0046] 산소 원자의 몰분율(mol%) = (n_O/n_A) × 100

[0047] 질소 원자의 몰분율(mol%) = (n_N/n_A) × 100

[0048] 한편, 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 원자 레벨에 있어서의 각 성분의 물질량은, 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 각 단량체 단위의 함유 비율을 몰비로 얻은 후에, 각 단량체 단위에 함유되는 원자 성분의 개수(예를 들어, 아크릴산메틸 단위이면, 탄소 원자를 4개, 수소 원자를 6개, 산소 원자를 2개, 질소 원자를 0개 함유함)에 각 단량체 단위의 함유 비율(몰비)을 곱하고, 원자 성분마다 모든 단량체 단위에 대하여 더함으로써 얻을 수 있다. 즉, 이에 의해 산소 원자의 물질량 n_O, 질소 원자의 물질량 n_N을 구할 수 있다. 또한, 전체 성분의 물질량 n_A는, 원자 성분마다 구한 각 성분의 물질량을 모두 더함으로써 구할 수 있다.

[0049] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머의 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는, 바람직하게는 10~90, 보다 바람직하게는 15~80, 특히 바람직하게는 20~70이다. 무니 점도가 상기 범위이면, 무니 점도가 과도하게 작기 때문에, 아크릴계 엘라스토머 조성물의 형상 유지성이 저하됨으로써 성형 가공성이 저하되거나, 고무 가교물의 인장 강도가 저하되거나 한다는 현상을 억제할 수 있고, 또한, 무니 점도가 과도하게 크기 때문에, 아크릴계 엘라스토머 조성물의 유동성이 저하됨으로써 성형 가공성이 저하된다는 현상을 억제할 수 있다.

[0050] (아크릴계 엘라스토머 조성물)

[0051] 본 발명의 고무 가교물은, 상기의 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 것이다. 가교할 때, 통상, 상기 아크릴계 엘라스토머 조성물은, 가교제를 더 포함하는 것이다.

[0052] (가교제)

[0053] 가교제로는, 아크릴계 엘라스토머 중의 가교점으로서 작용하는 가교점 모노머 단위와 반응하여 가교 구조를 형성하는 것이면 한정되지 않는다.

[0054] 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 카르복실기를 갖는 가교점 모노머인 경우에는, 카르복실기용 가교제를 사용할 수 있다. 이 카르복실기용 가교제로는, 다가 아민 화합물, 다가 하이드라지드 화합물, 다가 에폭시 화합물, 다가 이소시아네이트 화합물, 아지리딘 화합물 등을 들 수 있다.

[0055] 다가 아민 화합물은, 탄소수 4~30의 것이 바람직하다. 이러한 다가 아민 화합물로는, 예를 들어, 지방족 다가 아민 화합물, 방향족 다가 아민 화합물 등을 들 수 있고, 구아니딘 화합물과 같이 비공액의 질소-탄소 이중 결합을 갖는 것은 포함되지 않는다.

[0056] 지방족 다가 아민 화합물로는, 헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민카바메이트, N,N'-디신나밀리덴-1,6-헥산디아민 등의 지방족 디아민; 등을 들 수 있다. 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다.

[0057] 방향족 다가 아민 화합물로는, 4,4'-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디아닐린, 2,2'-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕프로판, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민 등의 방향족 디아민; 1,3,5-벤젠트리아민; 등을 들 수 있다. 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다.

[0058] 다가 하이드라지드 화합물로는, 옥살산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드, 숙신산디하이드라지드, 글루타르산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 피멜린산디하이드라지드, 수베린산디하이드라지드, 아젤라산디하이드라지드, 세바스산디하이드라지드, 도데칸2산디하이드라지드, 프탈산디하이드라지드, 이소프탈산디하이드라지드, 테레프탈산디하이드라지드, 2,6-나프탈렌디카르복실산디하이드라지드, 나프탈산디하이드라지드, 아세톤디카르복실산디하이드라지드, 푸마르산디하이드라지드, 말레산디하이드라지드, 이타콘산디하이드라지드, 트리멜리트산디하이드라지드, 1,3,5-벤젠트리카르복실산디하이드라지드, 피로멜리트산디하이드라지드, 아코니트산디하이드라지드 등을 들 수 있다. 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다.

[0059] 다가 에폭시 화합물로는, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 크레졸형 에폭시 화합물, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 브롬화비스페놀 A형 에폭시 화합물, 브롬화비스페놀 F형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 화합물 등의 글리시딜에테르형 에폭시 화합물; 지

환식 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르형 에폭시 화합물, 글리시딜아민형 에폭시 화합물, 이소시아누레이트형 에폭시 화합물 등의 그 밖의 다가 에폭시 화합물; 등의 분자 내에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 이들은 1종이어도 되고, 또는 복수종 조합하여 사용해도 된다.

[0060] 다가 이소시아네이트 화합물로는, 탄소수 6~24의 디이소시아네이트류 및 트리이소시아네이트류가 바람직하다. 디이소시아네이트류의 구체예로는, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트(2,4-TDI), 2,6-톨릴렌디이소시아네이트(2,6-TDI), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 트리이소시아네이트류의 구체예로는, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트, 비시클로헵탄트리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종, 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0061] 아지리딘 화합물로는, 트리스-2,4,6-(1-아지리디닐)-1,3,5-트리아진, 트리스〔1-(2-메틸)아지리디닐〕포스핀옥사이드, 헥사〔1-(2-메틸)아지리디닐〕트리포스파트리아진 등을 들 수 있고, 이들을 1종, 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0062] 카르복실기용 가교제 중에서는, 다가 아민 화합물 및 다가 하이드라지드 화합물이 바람직하고, 다가 아민 화합물이 보다 바람직하며, 지방족 디아민 및 방향족 디아민을 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 지방족 디아민 중에서는 헥사메틸렌디아민카바메이트가 바람직하고, 방향족 디아민 중에서는, 2,2'-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕프로판이 바람직하다.

[0063] 또한, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머인 경우에는, 활성 염소기용 가교제를 사용할 수 있다. 활성 염소기용 가교제로는, 트리티오시아누르산, 2,4,6-트리메르캅토-s-트리아진 등의 트리아진티올 유도체; 암모늄벤조에이트, 암모늄아디페이트 등의 유기 카르복실산암모늄염; 금속 비누와 황; 등을 사용할 수 있다. 활성 염소기용 가교제 중에서는, 트리아진티올 유도체가 바람직하고, 2,4,6-트리메르캅토-s-트리아진을 보다 바람직하게 사용할 수 있다.

[0064] 또한, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 에폭시기를 갖는 가교점 모노머인 경우에는, 에폭시기용 가교제를 사용할 수 있다. 에폭시기용 가교제로는, 암모늄벤조에이트, 디티오카르바민산염, 폴리아민 및 그 유도체, 이미다졸류, 폴리카르복실산과 제4급 암모늄염 또는 제4급 포스포늄염 등을 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 조성물에 있어서의 가교제의 함유량은, 아크릴계 엘라스토머 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~20 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~10 중량부, 특히 바람직하게는 0.2~7 중량부이다. 가교제의 함유량이 상기 범위이면, 가교제의 함유량이 과도하게 적기 때문에 가교가 불충분해져, 고무 가교물의 형상 유지가 곤란해진다는 현상을 억제할 수 있고, 또한, 가교제의 함유량이 과도하게 많기 때문에 고무 가교물이 지나치게 딱딱해져, 탄성이 손상된다는 현상을 억제할 수 있다.

[0066] (가교 촉진제)

[0067] 또한, 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 조성물은, 가교 촉진제를 더 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0068] 가교 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 카르복실기를 갖는 가교점 모노머이고, 또한, 가교제가 다가 아민 화합물인 경우에는, 지방족 1가 2급 아민 화합물, 지방족 1가 3급 아민 화합물, 구아니딘 화합물, 이미다졸 화합물, 제4급 오늄염, 제3급 포스핀 화합물, 약산의 알칼리 금속염, 및 디아자비시클로알켄 화합물 등이 바람직하게 사용된다. 이들 가교 촉진제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0069] 지방족 1가 2급 아민 화합물은, 암모니아의 수소 원자 2개를 지방족 탄화수소기로 치환한 화합물이다. 수소 원자와 치환하는 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1~30의 것이고, 보다 바람직하게는 탄소수 8~20의 것이다. 지방족 1가 2급 아민 화합물의 구체예로는, 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디알릴아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-t-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디운데실아민, 디도데실아민, 디트리데실아민, 디테트라데실아민, 디펜타데실아민, 디세틸아민, 디-2-에틸헥실아민, 디옥타데실아민, 디-시스-9-옥타데세닐아민, 및 디노나데실아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디옥틸아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디테트라데실아민, 디세틸아민, 디옥타데실아민, 디-시스-9-옥타데세닐아민, 및 디노나데실아민 등이 바람직하다.

[0070] 지방족 1가 3급 아민 화합물은, 암모니아의 3개의 수소 원자 전부를 지방족 탄화수소기로 치환한 화합물이다. 수소 원자와 치환하는 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 탄소수 1~30의 것이고, 보다 바람직하게는 탄소수

1~22의 것이다. 지방족 1가 3급 아민 화합물의 구체예로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리알릴아민, 트리이소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-t-부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리운데실아민, 트리도데실아민, 트리트리데실아민, 트리테트라데실아민, 트리펜타데실아민, 트리세틸아민, 트리-2-에틸헥실아민, 트리옥타데실아민, 트리-시스-9-옥타데세닐아민, 트리노나데실아민, N,N-디메틸데실아민, N,N-디메틸도데실아민, N,N-디메틸테트라데실아민, N,N-디메틸세틸아민, N,N-디메틸옥타데실아민, N,N-디메틸베헤닐아민, N-메틸디데실아민, N-메틸디도데실아민, N-메틸디테트라데실아민, N-메틸디세틸아민, N-메틸디옥타데실아민, N-메틸디베헤닐 아민, 및 디메틸시클로헥실아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, N,N-디메틸도데실아민, N,N-디메틸테트라데실아민, N,N-디메틸세틸아민, N,N-디메틸옥타데실아민, 및 N,N-디메틸베헤닐아민 등이 바람직하다.

[0071] 구아니딘 화합물의 구체예로는, 1,3-디-o-톨릴구아니딘, 1,3-디페닐구아니딘 등을 들 수 있고, 1,3-디-o-톨릴구아니딘이 바람직하다.

[0072] 이미다졸 화합물의 구체예로는, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다.

[0073] 제4급 오늄염의 구체예로는, 테트라 n-부틸암모늄브로마이드, 옥타데실트리 n-부틸암모늄브로마이드 등을 들 수 있다.

[0074] 제3급 포스핀 화합물의 구체예로는, 트리페닐포스핀, 트리-p-톨릴포스핀 등을 들 수 있다.

[0075] 약산의 알칼리 금속염의 구체예로는, 나트륨, 칼륨의 인산염, 탄산염 등의 무기 약산염, 및 나트륨, 칼륨의 스테아르산염, 라우르산염 등의 유기 약산염을 들 수 있다.

[0076] 디아자비시클로알켄 화합물의 구체예로는, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔(DBN) 등을 들 수 있다.

[0077] 또한, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머이고, 또한, 가교제가 황인 경우에는, 가교 촉진제로는, 지방산 금속 비누 등이 바람직하게 사용된다.

[0078] 또한, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 활성 염소기를 갖는 가교점 모노머이고, 또한, 가교제가 트리아진티올 유도체인 경우에는, 가교 촉진제로는, 디티오카르바민산염 및 그 유도체, 티오우레아 화합물, 그리고 티우람술파이드 화합물 등이 바람직하게 사용된다. 이들 가교 촉진제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0079] 지방산 금속 비누의 구체예로는, 스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 올레산칼륨, 라우르산나트륨, 및 2-에틸헥산산나트륨 등을 들 수 있다.

[0080] 디티오카르바민산염 및 그 유도체의 구체예로는, 디메틸디티오카르바민산아연, 디에틸디티오카르바민산아연, 디부틸디티오카르바민산아연, 메틸벤질디티오카르바민산아연, 디벤질디티오카르바민산아연, 메틸시클로헥실디티오카르바민산아연, N-펜타메틸렌디티오카르바민산아연, 디메틸디티오카르바민산구리, 디메틸디티오카르바민산납, 디메틸디티오카르바민산카드뮴, 디메틸디티오카르바민산비스무트, 디메틸디티오카르바민산제2철, 디메틸디티오카르바민산텔루르, 디메틸디티오카르바민산셀렌 등의 디티오카르바민산 금속염; 디티오카르바민산 금속염과, 디부틸아민, 시클로헥실에틸아민 등의 아민과의 착염 혹은 복염; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아연을 사용한 디티오카르바민산염이 바람직하고, 디부틸디티오카르바민산아연이 보다 바람직하다.

[0081] 티오우레아 화합물의 구체예로는, 디페닐티오우레아, 디에틸티오우레아, 디부틸티오우레아, 디오르토톨릴티오우레아, 트리메틸티오우레아, 및 에틸렌티오우레아 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디에틸티오우레아가 바람직하다.

[0082] 티우람술파이드 화합물의 구체예로는, 테트라메틸티우람모노술파이드, 테트라메틸티우람디술파이드, 테트라에틸티우람디술파이드, 테트라-n-부틸티우람디술파이드, 및 디펜타메틸렌티우람테트라술파이드 등을 들 수 있다.

[0083] 또한, 가교점 모노머 단위를 유도하는 가교점 모노머가 에폭시기를 갖는 가교점 모노머이고, 또한, 가교제가 디티오카르바민산염인 경우에는, 가교 촉진제로는, 가교제로서 사용한 디티오카르바민산염 이외의 그 밖의 디티오카르바민산염 등이 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 가교제로서 디티오카르바민산아연을 사용하는 경우에는, 가교 촉진제로서 디티오카르바민산제2철이 바람직하다. 이들 가교 촉진제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0084] 가교 촉진제의 사용량은, 아크릴계 엘라스토머 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~20 중량부, 보다 바람직

하게는 0.2~15 중량부, 특히 바람직하게는 0.3~10 중량부이다. 가교 촉진제의 사용량이 상기 범위이면, 가교 촉진제의 사용량이 과도하게 많기 때문에, 가교시에 가교 속도가 지나치게 빨라지거나, 가교물 표면으로의 가교 촉진제의 블룸이 발생하거나, 가교물이 지나치게 딱딱해지거나 한다는 현상을 억제할 수 있고, 또한, 가교 촉진제의 사용량이 과도하게 적기 때문에, 가교물의 인장 강도가 현저하게 저하된다는 현상을 억제할 수 있다.

[0085] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 조성물은, 그 밖에 필요에 따라 가공 조제, 노화 방지제, 광 안정제, 가소제, 보강제(예를 들어, 카본 블랙, 실리카, 탄산칼슘 등), 활제, 실란 커플링제, 점착제, 윤활제, 난연제, 방미제, 대전 방지제, 착색제, 충전제 등의 첨가제를 함유해도 된다.

[0086] 또한, 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 조성물에는, 필요에 따라, 아크릴계 엘라스토머 이외의 엘라스토머, 수지 등의 중합체를 배합해도 된다.

[0087] 엘라스토머로는, 예를 들어, 올레핀계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리실록산계 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0088] 수지로는, 예를 들어, 올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리페닐렌에테르, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드 등을 들 수 있다.

[0089] 본 발명에 사용되는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 조제하는 방법으로는, 롤 혼합, 밴버리 혼합, 스크루 혼합, 용액 혼합 등의 혼합 방법을 임의 채용할 수 있다. 배합 순서는 특별히 한정되지 않지만, 열로 반응이나 분해를 일으키기 어려운 성분을 충분히 혼합한 후, 열로 반응하기 쉬운 성분 혹은 분해하기 쉬운 성분(예를 들어, 가교제, 가교 촉진제 등)을 반응이나 분해가 일어나지 않는 온도에서 단시간에 혼합하면 된다.

[0090] (고무 가교물)

[0091] 본 발명의 고무 가교물은, 상기의 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어진다.

[0092] 가교는, 통상, 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가열함으로써 행하여진다. 가교 조건은, 가교 온도가, 바람직하게는 130~220℃, 보다 바람직하게는 140~200℃이고, 가교 시간은, 바람직하게는 30초간~2시간, 보다 바람직하게는 1분간~1시간이다. 이 제1 단계의 가교를 1차 가교라고 하는 경우도 있다.

[0093] 원하는 형상의 고무 가교물을 얻기 위한 성형 방법으로는, 압출 성형, 사출 성형, 트랜스퍼 성형, 압축 성형 등의 종래 공지의 성형법을 채용할 수 있다. 당연히 성형과 동시에 가열하여, 가교할 수도 있다.

[0094] 압출 성형에는, 일반적인 엘라스토머의 가공 순서를 채용할 수 있다. 즉, 롤 혼합 등에 의해 조제한 엘라스토머 조성물을, 압출기의 피드구에 공급하고, 스크루로 헤드부에 보내는 과정에서 배럴로부터의 가열에 의해 연화시키고, 헤드부에 설치한 소정 형상의 다이스에 통과시킴으로써, 목적의 단면 형상을 갖는 장척의 압출 성형품(판, 봉, 파이프, 호스, 이형품 등)을 얻는다.

[0095] 사출 성형, 트랜스퍼 성형 및 압축 성형에서는, 제품 1개분의 또는 수개분의 형상을 갖는 금형의 캐비티에 아크릴계 엘라스토머 조성물을 충전하여 부형할 수 있다. 이 금형을 가열함으로써, 부형과 가교를 거의 동시에 행할 수 있다.

[0096] 또한, 상기의 1차 가교에 더하여, 필요에 따라, 이 고무 가교물을 전기, 열풍, 증기 등을 열원으로 하는 오븐 등에서 130~220℃, 보다 바람직하게는 140~200℃에서 1~48시간 가열하여 2차 가교할 수도 있다.

[0097] 본 발명의 고무 가교물은, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있다. 체적 변화가 이 범위에 없는 경우에는, 열화 엔진 오일에 대한 내성이 떨어질 우려가 있다. 상기 체적 변화는, 아크릴계 엘라스토머를 구성하는 단량체 단위의 조성, 그리고 중합, 응고, 건조 방법 등의 아크릴계 엘라스토머의 제조 조건, 및 고무 가교물을 제조할 때의 가교 조건 등에 의해, 조절할 수 있다.

[0098] 한편, 고무 가교물의 체적 변화를 측정하기 위한 내수성 시험은, 예를 들어, 후술하는 실시예에 기재된 방법(JIS K6258에 준하는 방법)에 의해 행할 수 있다.

[0099] 본 발명의 고무 가교물은, 인장 강도, 신장, 경도 등의 아크릴 고무로서의 기본 특성을 유지하는 것 외에, 내수성을 갖고, 또한 열화 엔진 오일에 대한 내성이 우수하다. 그 때문에 본 발명의 고무 가교물은, 예를 들어, 연료유나 엔진 오일 등과 접촉하는 자동차용 시일 부재(O-링, 개스킷 등) 등에 호적하게 사용할 수 있다.

[0100] **실시예**

[0101] 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하에 있어서 「부」 및 「%」는, 특별히

언급이 없는 한 중량 기준이다. 단, 본 발명은, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 각 특성의 시험, 평가는 이하와 같이 하여 행하였다.

[0102] (1) 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)

[0103] JIS K6300의 미가교 고무 물리 시험법의 무니 점도 시험에 따라, 측정 온도 100℃에 있어서의 아크릴계 엘라스토머의 무니 점도를 측정하였다.

[0104] (2) 상태(常態) 물성(인장 강도, 신장, 경도)

[0105] 실시예 및 비교예에서 얻어진 시트상의 고무 가교물을 덤벨형 3호형으로 블랭킹하여 시험편을 제작하였다. 다음으로, 이 시험편을 사용하여, JIS K6251에 따라 인장 강도 및 신장을, 또한, JIS K6253에 따라, 듀로미터 경도 시험기(타입 A)를 사용하여 경도를, 각각 측정하였다.

[0106] (3) 내수성 시험

[0107] 내수성 시험은, JIS K6258에 준하여 행하였다.

[0108] 시험편에 대해서는, 상술한 상태 물성의 평가와 동일하게 하여, 시트상의 고무 가교물을 얻고, 얻어진 시트상의 고무 가교물을 세로 30 ㎜, 가로 20 ㎜, 두께 2.0±0.2 ㎜의 크기로 블랭킹함으로써 체적 변화용 시험편을 제작하였다.

[0109] 체적 변화 시험용 시험편을 내용적 250 cc의 유리제의 튜브에 넣고, 거기에 증류수를 200 cc 넣어, 시험편이 전부 액 중에 침지되도록 설치하였다. 다음으로, 유리제의 튜브를 가열조에 넣고, 80℃에서 200시간 가열을 행하였다.

[0110] 가열 후, 체적 변화 시험용 시험편을 취출하고, 증류수를 닦아낸 후, 체적을 측정하여, 초기 체적과의 체적 변화 ΔV(%)를 계산하였다.

[0111] (4) 열화 엔진 오일 침지 시험

[0112] 시험편에 대해서는, 상술한 상태 물성의 평가와 동일하게 하여, 시트상의 고무 가교물을 얻고, 얻어진 시트상의 고무 가교물을 덤벨형 3호형으로 블랭킹하여 인장 시험용 시험편을 제작하였다.

[0113] 인장 시험용 시험편을, 내용적 1000 cc의 유리제의 세퍼러블 플라스크에 PTFE제의 현수 도구에 매다는 형태로 넣고, 거기에 시험용 액체(열화 엔진 오일)를 800 cc 넣어, 시험편이 전부 액 중에 침지되도록 설치하였다. 다음으로, 세퍼러블 플라스크 안에 PTFE 코트된 교반자를 넣은 후, 전용 클립으로 유리제의 덮개를 고정하였다. 계속해서, 유리제의 덮개에 달려 있는 접속구의 하나에 환류관을 접속하여 냉각수를 흘리고, 나머지 접속구는 전부 유리 마개로 봉하였다. 또한, 세퍼러블 플라스크를 마그네틱 스터러가 장착된 가열 장치(상품명 「케미스트 플라자 CP-300」, 시바타 과학사 제조)에 설치하여, 마그네틱 스터러로 시험용 액체를 교반하면서, 150℃에서 1000시간 가열을 행하였다.

[0114] 시험용 액체(열화 엔진 오일)로는, 엔진 오일(상품명 「Mobil1 0W-40SM/CF」, 엑손 모빌사 제조) 973 g에 대하여, 순도 95%의 황산 10.5 g, 순도 69%의 질산 14.5 g, 순도 99.7%의 아세트산 1.0 g 및 순도 98%의 포름산 1.0 g의 비율로 혼합하여 제작하였다. 한편, 시험용 액체 중의 산 농도는, 각각 황산 10,000 ppm, 질산 10,000 ppm, 아세트산 1,000 ppm 및 포름산 1,000 ppm이다.

[0115] 가열 후, 유리제의 덮개를 열어, 세퍼러블 플라스크 안에서 인장 시험용 시험편을 취출하였다. 다음으로, 인장 시험용 시험편에 부착된 시험용 액체를 잘 닦아내고 나서, 실온 조건으로 방냉한 후, 인장 시험용 시험편을 손으로 상하로 잡아 당기기, 절곡 등을 하여, 고무 가교물의 내열화(耐劣化)엔진오일성을 판정하였다. 내열화엔진오일성의 판정은, 이하의 기준에 따랐다.

[0116] A: 고무 가교물은, 고무 탄성을 유지하고 있어, 잡아 당겨도 단면에 크랙이 생기는 일이 없었다.

[0117] B: 고무 가교물은, 고무 탄성이 소실되어 있어, 잡아 당기면 단면에 크랙(일롱게이션 크랙)이 생겼다.

[0118] C: 고무 가교물은, 수지와 같이 경화되어 있어, 180° 로 절곡하려고 하면 깨져 버렸다(벤딩 크랙).

[0119] 시험용 액체(열화 엔진 오일)로의 침지 후에도, 고무 탄성을 유지하고 있어, 일롱게이션 크랙이나 벤딩 크랙이 관찰되지 않는 쪽이, 내열화엔진오일성이 우수하다. 즉, 판정 기준 A, B 및 C의 순으로 내열화엔진오일성이 우수한 것을 나타낸다.

[0120] (제조예 1)

[0121] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산에틸 20 부, 아크릴산 n-부틸 78 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A1)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A1)의 조성은, 아크릴산에틸 단위 20 중량%, 아크릴산 n-부틸 단위 78 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A1)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A1) 중의 산소 원자의 몰분율은 10.36 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0122] (제조예 2)

[0123] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 78 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 20 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A2)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A2)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 78 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 20 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A2)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A2) 중의 산소 원자의 몰분율은 10.79 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0124] (제조예 3)

[0125] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 68 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 20 부, 메타크릴산메틸 10 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A3)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A3)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 68 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 20 중량%, 메타크릴산메틸 단위 10 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A3)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A3) 중의 산소 원자의 몰분율은 11.17 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0126] (제조예 4)

[0127] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 68 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 25 부, 메타크릴산 n-부틸 5 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A4)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A4)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 68 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 25 중량%, 메타크릴산 n-부틸 단위 5 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A4)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A4) 중의 산소 원자의 몰분율은 11.02 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0128] (제조예 5)

[0129] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 98 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A5)를 얻었다.

아크릴계 엘라스토머(A5)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 98 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A5)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A5) 중의 산소 원자의 몰분율은 9.65 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0130] (제조예 6)

[0131] 온도계, 교반 장치를 구비한 내압제의 중합 반응기에 메틸렌클로라이드 150 부, 아크릴산메틸 55 부, 아크릴산 7.5 부, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) 0.15 부 및 3불화붕소 20 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 에틸렌 75 부를 압입하였다. 다음으로, 중합 반응기를 50℃로 가열하여, 6시간 반응시켰다. 이어서, 가스를 방출시킨 후에, 중합 반응기로부터 생성물을 취출하고, 거기에 수증기를 통과시켜, 메틸렌클로라이드와 3불화붕소를 포함하는 휘발물을 제거하고, 분리한 중합물을 아세톤 중에 용해하였다. 얻어진 용액을 여과하고, 물을 첨가하여 침전시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A6)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A6)의 조성은, 아크릴산메틸 단위 55 중량%, 에틸렌 단위 37.5 중량% 및 아크릴산 단위 7.5 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 20이었다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A6)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A6) 중의 산소 원자의 몰분율은 8.94 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0132] (제조예 7)

[0133] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 150 부, 부분 비누화 폴리비닐알코올 6.25 부, 아세트산나트륨 0.2 부, 아크릴산 n-부틸 78 부, 아세트산비닐 15 부 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 에틸렌을 압입하고, 압력을 80 kg/cm^2로 조정하였다. 주입구로부터 t-하이드로퍼옥사이드 수용액을 압입하고, 온도는 55℃에서 유화 중합을 개시하여, 6시간 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을, 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A7)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A7)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 78 중량%, 아세트산비닐 단위 15 중량%, 에틸렌 단위 5 중량% 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A7)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A7) 중의 산소 원자의 몰분율은 9.94 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0134] (제조예 8)

[0135] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 68 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 30 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A8)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A8)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 68 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 30 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A8)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A8) 중의 산소 원자의 몰분율은 11.39 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0136] (제조예 9)

[0137] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산메틸 30 부, 아크릴산 n-부틸 68 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A9)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A9)의 조성은, 아크릴산메틸 단위 30 중량%, 아크릴산 n-부틸 단위 68 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 40이었다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A9)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A9) 중의 산소 원자의 몰분율은 11.57 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0138] (제조예 10)

[0139] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산에틸 50 부, 아크릴산

n-부틸 48 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A10)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A10)의 조성은, 아크릴산에틸 단위 50 중량%, 아크릴산 n-부틸 단위 48 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A10)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A10) 중의 산소 원자의 몰분율은 11.48 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0140] (제조예 11)

[0141] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산에틸 48 부, 아크릴산 n-부틸 25 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 20 부, 메타크릴산 n-부틸 5 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A11)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A11)의 조성은, 아크릴산에틸 단위 48 중량%, 아크릴산 n-부틸 단위 25 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 20 중량%, 메타크릴산 n-부틸 단위 5 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A11)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A11) 중의 산소 원자의 몰분율은 12.57 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0142] (제조예 12)

[0143] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산에틸 98 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A12)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A12)의 조성은, 아크릴산에틸 단위 98 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 40이었다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A12)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A12) 중의 산소 원자의 몰분율은 13.40 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0144] (제조예 13)

[0145] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 78 부, 아크릴산 2-메톡시에틸 20 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 50 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A13)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A13)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 78 중량%, 아크릴산 2-메톡시에틸 단위 20 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A13)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A13) 중의 산소 원자의 몰분율은 10.79 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0146] (제조예 14)

[0147] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 90.5 부, 아크릴로니트릴 7.5 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A14)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A14)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 90.5 중량%, 아크릴로니트릴 단위 7.5 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한,

아크릴계 엘라스토머(A14)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A14) 중의 산소 원자의 몰분율은 9.06 mol%, 질소 원자의 몰분율 0.88 mol%였다.

[0148] (제조예 15)

[0149] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 200 부, 라우릴황산나트륨 3 부, 아크릴산 n-부틸 83 부, 아크릴로니트릴 15 부, 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 0.005 부 및 포름알데히드술폭실산나트륨 0.002 부를 첨가하여 상압 하, 온도 30℃에서 유화 중합을 개시하고, 중합 전화율 95%에 도달할 때까지 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A15)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A15)의 조성은, 아크릴산 n-부틸 단위 83 중량%, 아크릴로니트릴 단위 15 중량%, 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 35였다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A15)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A15) 중의 산소 원자의 몰분율은 8.46 mol%, 질소 원자의 몰분율 1.78 mol%였다.

[0150] (제조예 16)

[0151] 온도계, 교반 장치를 구비한 중합 반응기에 물 150 부, 부분 비누화 폴리비닐알코올 6.25 부, 아세트산나트륨 0.2 부, 아크릴산에틸 78 부, 아세트산비닐 15 부 및 말레산모노 n-부틸 2 부를 투입하고, 감압 탈기 및 질소 치환을 두 번 행하여 산소를 충분히 제거한 후, 에틸렌을 압입하여, 압력을 80 kg/cm^2로 조정하였다. 주입구로부터 t-하이드로퍼옥사이드 수용액을 압입하고, 온도는 55℃에서 유화 중합을 개시하여, 6시간 반응시켰다. 얻어진 유화 중합액을, 물 1000 부와 염화칼슘 5 부로 이루어지는 염화칼슘 수용액에 첨가하여 응고시키고, 수세, 건조하여 아크릴계 엘라스토머(A16)를 얻었다. 아크릴계 엘라스토머(A16)의 조성은, 아크릴산에틸 단위 78 중량%, 아세트산비닐 단위 15 중량%, 에틸렌 단위 5 중량% 및 말레산모노 n-부틸 단위 2 중량%이고, 무니 점도(ML_{1+4}, 100℃)는 40이었다. 또한, 아크릴계 엘라스토머(A16)의 조성으로부터 계산되는 아크릴계 엘라스토머(A16) 중의 산소 원자의 몰분율은 12.91 mol%, 질소 원자의 몰분율 0 mol%였다.

[0152] (실시예 1)

[0153] 밴버리 믹서를 사용하여, 아크릴계 엘라스토머(A1) 100 부에 HAF 카본 블랙(상품명 「시스트 3」, 토카이 카본사 제조, 충전제) 60 부, 스테아르산 1 부, 에스테르계 왁스(상품명 「그레그 G-8205」, 다이닛폰 잉크 화학 공업사 제조, 활제) 1 부, 4,4'-디-(α,α-디메틸벤질)디페닐아민(상품명 「노크락 CD」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 노화 방지제) 2 부를 첨가하고, 50℃에서 5분간 혼합하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 50℃의 롤에 옮겨, 헥사메틸렌디아민카바메이트(상품명 「Diak#1」, 듀폰 엘라스토머사 제조, 가교제) 0.5 부, 및 1,3-디-o-톨릴구아니딘(상품명 「녹셀러 DT」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 가교 촉진제) 2 부를 배합하여, 혼련함으로써, 아크릴계 엘라스토머 조성물을 얻었다.

[0154] 얻어진 아크릴계 엘라스토머 조성물을 세로 15 cm, 가로 15 cm, 깊이 0.2 cm의 금형에 넣고, 프레스압 10 MPa로 가압하면서, 170℃에서 20분간 프레스를 함으로써 시트상의 고무 가교물을 얻었다. 이어서, 얻어진 시트상의 고무 가교물을 기어식 오븐에 넣고, 170℃에서 4시간 열처리를 행하였다.

[0155] 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] (실시예 2)

[0157] 밴버리 믹서에서의 혼련시에 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS735」, ADEKA사 제조) 10 부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0158] (실시예 3)

[0159] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A2)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0160] (실시예 4)

[0161] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A3)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0162] (실시예 5)

[0163] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A4)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0164] (실시예 6)

[0165] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A5)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0166] (실시예 7)

[0167] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A6)를 사용하고, 롤에 의한 혼련시에 있어서의 헥사메틸렌디아민카바메이트(상품명 「Diak#1」, 듀폰 엘라스토머사 제조, 가교제)의 배합량을 1.25 부, 1,3-디-o-톨릴구아니딘(상품명 「녹셀러 DT」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 가교 촉진제)의 배합량을 4 부로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0168] (실시예 8)

[0169] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A6)를 사용하고, 밴버리 믹서에 의한 혼련시에 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS735」, ADEKA사 제조) 15 부를 첨가하고, 또한, 롤에 의한 혼련시에 있어서의 헥사메틸렌디아민카바메이트(상품명 「Diak#1」, 듀폰 엘라스토머사 제조, 가교제)의 배합량을 1.25 부, 1,3-디-o-톨릴구아니딘(상품명 「녹셀러 DT」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 가교 촉진제)의 배합량을 4 부로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0170] (실시예 9)

[0171] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A7)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0172] (비교예 1)

[0173] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A8)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0174] (비교예 2)

[0175] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A9)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸

다.

[0176] (비교예 3)

[0177] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A10)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0178] (비교예 4)

[0179] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A11)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0180] (비교예 5)

[0181] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A12)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0182] (비교예 6)

[0183] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A13)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0184] (비교예 7)

[0185] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A14)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0186] (비교예 8)

[0187] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A15)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0188] (비교예 9)

[0189] 아크릴계 엘라스토머(A1)를 사용하는 대신에, 아크릴계 엘라스토머(A16)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고무 가교물을 얻었다. 얻어진 고무 가교물을 사용하여 상술한 방법에 의해 시험편을 얻어, 상태 물성(인장 강도, 신장, 경도), 내수성, 및 내열화엔진오일성의 각 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
아크릴계 엘라스토머 조성(중량%)	아크릴계 엘라스토머 (A1)	아크릴계 엘라스토머 (A1)	아크릴계 엘라스토머 (A2)	아크릴계 엘라스토머 (A3)	아크릴계 엘라스토머 (A4)	아크릴계 엘라스토머 (A5)	아크릴계 엘라스토머 (A6)	아크릴계 엘라스토머 (A6)	아크릴계 엘라스토머 (A7)
아크릴산메틸 단위	-	-	-	-	-	-	55	55	-
아크릴산에틸 단위	20	20	-	-	-	-	-	-	-
아크릴산 n-부틸 단위	78	78	78	68	68	98	-	-	78
아크릴산 2-메톡시에틸 단위	-	-	20	20	25	-	-	-	-
메타크릴산메틸 단위	-	-	-	10	-	-	-	-	-
메타크릴산 n-부틸 단위	-	-	-	-	5	-	-	-	-
아크릴로니트릴 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	-
에틸렌 단위	-	-	-	-	-	-	37.5	37.5	5
아세트산비닐 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	15
말레산모노 n-부틸 단위	2	2	2	2	2	2	-	-	2
아크릴산 단위	-	-	-	-	-	-	7.5	7.5	-
아크릴계 엘라스토머 조성물 배합(부)									
아크릴계 엘라스토머(A1)	100	100	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A2)	-	-	100	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A3)	-	-	-	100	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A4)	-	-	-	-	100	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A5)	-	-	-	-	-	100	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A6)	-	-	-	-	-	-	100	100	-
아크릴계 엘라스토머(A7)	-	-	-	-	-	-	-	-	100
아크릴계 엘라스토머(A8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A13)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머(A16)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HAF 카본 블랙(충전제)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
스테아르산	1	1	1	1	1	1	1	1	1
에스테르계 왁스(활제)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4,4'-디-(α,α-디메틸벤질)디페닐아민(노화 방지제)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
폴리에테르에스테르계 가소제	-	10	-	-	-	-	-	15	-
헥사메틸렌디아민카바메이트(가교제)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.25	1.25	0.5
1,3-디-o-톨릴구아니딘(가교 촉진제)	2	2	2	2	2	2	4	4	2
아크릴계 엘라스토머 중의 원소 몰분율									
산소 원자의 몰분율(mol%)	10.36	10.36	10.79	11.17	11.02	9.65	8.94	8.94	9.94
질소 원자의 몰분율(mol%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
내수성 시험(증류수, 80℃×200hr)									
체적 변화율 ΔV (%)	3.5	2.8	4.6	4.2	4.6	3.6	2.9	-0.2	4.0
상태 물성									
인장 강도(MPa)	10.8	9.8	10.6	11.1	10.9	10.4	20.6	17.0	12.8
신장 (%)	210	250	200	220	210	220	300	370	200
경도 (Duro A)	70	63	69	73	71	67	82	74	74
열화 엔진 오일 침지 시험(시험용 액체: 엔진 오일, 황산 10,000 ppm, 질산 10,000 ppm, 아세트산 1,000 ppm, 포름산 1,000 ppm, 150℃×1,000hr)									
내열화엔진오일성 판정	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0190]

표 2

아크릴계 엘라스토머 조성(중량부)		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9
		아크릴계 엘라스토머 (A8)	아크릴계 엘라스토머 (A9)	아크릴계 엘라스토머 (A10)	아크릴계 엘라스토머 (A11)	아크릴계 엘라스토머 (A12)	아크릴계 엘라스토머 (A13)	아크릴계 엘라스토머 (A14)	아크릴계 엘라스토머 (A15)	아크릴계 엘라스토머 (A16)
	아크릴산메틸 단위	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴산에틸 단위	-	-	50	48	98	-	-	-	78
	아크릴산 n-부틸 단위	68	68	48	25	-	78	90.5	83	-
	아크릴산 2-에톡시에틸 단위	30	-	-	20	-	20	-	-	-
	메타크릴산메틸 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	메타크릴산 n-부틸 단위	-	-	-	5	-	-	7.5	15	-
	아크릴로니트릴 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	5
	에틸렌 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	15
	아세트산비닐 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	말레산모노 n-부틸	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	아크릴산 단위	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아크릴계 엘라스토머 조성물 배합(부)										
	아크릴계 엘라스토머(A1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머(A2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A8)	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A9)	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A10)	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A11)	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A12)	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A13)	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A14)	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	아크릴계 엘라스토머 (A15)	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	아크릴계 엘라스토머 (A16)	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	HAF 카본 블랙(충전제)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	스테아르산	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	에스테르계 왁스(활제)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4,4'-디-(α,α-디메틸벤질)디페닐아민(노화 방지제)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	폴리에틸렌글리콜에테르계 가소제	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	헥사메틸렌디아민카바메이트(가교제)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1,3-디-o-톨릴구아니딘(가교 촉진제)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
아크릴계 엘라스토머 중의 원소 몰분율										
	산소 원자의 몰분율(mol%)	11.39	11.57	11.48	12.57	13.40	10.79	9.06	8.46	12.91
	질소 원자의 몰분율(mol%)	0	0	0	0	0	0	0.88	1.78	0
내구성 시험(증류수 80℃×200hr)										
	체적 변화율ΔV(%)	4.8	5.3	3.8	4.2	6.1	6.5	3.6	4.1	4.4
상태 물성										
	인장 강도 (MPa)	10.8	13.4	12.1	11.8	14.7	10.5	13.8	16.4	13.5
	신장 (%)	200	290	210	210	320	190	310	360	210
	경도 (Duro A)	71	72	75	74	75	69	71	85	76
열화 엔진 오일 침지 시험(시험용 액체: 엔진 오일, 황산 10,000 ppm, 질산 10,000 ppm, 아세트산 1,000 ppm, 포름산 1,000 ppm, 150℃×1,000hr)										
	내열화엔진오일성 판정	B	C	C	C	C	B	C	C	C

[0191]

[0192] 표 1에 나타내는 바와 같이, 아크릴산에스테르 및 가교점 모노머를 공중합하여 얻어지는 아크릴계 엘라스토머를 포함하여 이루어지는 아크릴계 엘라스토머 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물로서, 아크릴계 엘라스토머 중의 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하이고, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 있는 고무 가교물은, 내열화엔진오일성이 우수하다(실시예 1~9).

[0193] 한편, 표 2에 나타내는 바와 같이, 아크릴계 엘라스토머 중의 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol%보다 큰 것은, 내열화엔진오일성이 떨어진다(비교예 1~5, 및 비교예 9). 또한, 아크릴계 엘라스토머 중의 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol%보다 큰 것은, 내열화엔진오일성이 떨어진다(비교예 7, 및 비교예 8). 또한, 아크릴계 엘라스토머 중의 산소 원자의 몰분율이 11.3 mol% 이하, 질소 원자의 몰분율이 0.5 mol% 이하이기는 하지만, 80℃의 증류수에 200시간 침지시켰을 때의 체적 변화가 -3~6%의 범위에 없는 것은, 내열화엔진오일성이 떨어진다(비교예 6).