



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0051647
(43) 공개일자 2020년05월13일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/14</i> (2006.01) <i>C08K 5/17</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/36</i> (2006.01) <i>C08K 9/06</i> (2006.01)
 <i>C08L 15/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08K 5/0025</i> (2013.01)
 <i>B29D 23/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7007746</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년09월18일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/075185</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/057703
 국제공개일자 2019년03월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 17192107.5 2017년09월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 아란세오 도이치란드 게엠베하
 독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2</p> <p>(72) 발명자
 카이저, 안드레아스
 독일 40468 뒤셀도르프 바움슈트라쎄 3
 리버, 수잔나
 독일 67663 카이저슬라우테른 마이쎄너슈트라쎄 5</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 이상영</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **높은 열 전도도를 갖는 가황성 HNBR 조성물**

(57) 요약

본 발명은 수소화된 니트릴 고무, 합성 흑연 및/또는 알루미늄 및 가교제를 함유하는 가황성 조성물, 그의 가황 생성물 및 구성요소로서의 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B29D 29/00 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/36 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 15/005 (2013.01)

C08K 2003/2227 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 100 중량부의 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무,
- (b) 150 내지 300 중량부의 적어도 하나의 산화알루미늄 및
- (c) 적어도 하나의 가교제, 바람직하게는 과산화물 화합물, 아민계 가교제 또는 황-함유 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (a) 100 중량부의 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무,
- (b) 20 내지 100 중량부의 적어도 하나의 합성 흑연, 및
- 150 내지 300 중량부의 적어도 하나의 산화알루미늄 및
- (c) 적어도 하나의 가교제, 바람직하게는 과산화물 화합물, 아민계 가교제 또는 황-함유 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무(a)는 적어도 하나의 공액 디엔 및 적어도 하나의 α, β -불포화 니트릴 단량체 및 선택적으로 추가의 공중합가능한 단량체를 함유하는 공중합체 또는 삼원중합체인 것을 특징으로 하며, 여기서 공중합된 디엔 단위는 완전 또는 부분 수소화된 것인 가황성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 흑연(b)은 70 μm 이상, 바람직하게는 80 μm 이상, 보다 바람직하게는 81 μm 의 DIN 51938에 따른 D_{90} 을 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 흑연(b)은 0.5% 미만, 바람직하게는 0.3% 미만의 ASTM C561-16에 따른 회분 함량을 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 흑연(b)은 0.01 내지 1 g/cm^3 , 바람직하게는 0.1 내지 0.2 g/cm^3 의 밀도(스코트 부피계에 의해 벌크 밀도로서 측정된 스코트 밀도)를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 합성 흑연(b)은 81 μm 의 DIN 51938에 따른 D_{90} , 0.3% 미만의 ASTM C561-16에 따른 회분 함량 및 0.15 g/cm^3 의 (벌크) 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화알루미늄(b)은 코팅되거나 코팅되지 않고, 95% 초과 순도, 0.8 내지 1.6 m^2/g 의 BET 함량(DIN ISO 9277:2003-05에 따라 측정됨) 및 1 내지 3 g/cm^3 의 충전 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화알루미늄(b)은 코팅된, 바람직하게는 알킬실란으로 코팅된 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 가교제(c)는 유기 과산화물, 바람직하게는 디쿠밀 퍼옥시드, t-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-t-부틸 퍼옥시드, 2,5-디메틸헥산 2,5-디히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸헥스-3-인 2,5-디히드로퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트, 부틸 4,4-디(t-부틸퍼옥시)발레레이트 또는 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산인 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교제(c)의 양은, 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여,

- (a) 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무,
- (b) 20 내지 100 중량부의 적어도 하나의 합성 흑연, 및 150 내지 300 중량부의 적어도 하나의 산화알루미늄,
- (c) 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 가교제, 바람직하게는 과산화물 화합물,
- (d) 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 80 중량부의 하나 이상의 통상적 고무 첨가제, 바람직하게는 하나 이상의 충전제, 특히 카본 블랙, 실리카, 산화마그네슘, 하나 이상의 충전제-활성화제, 특히 유기 실란 기재의 것, 하나 이상의 노화 안정화제, 특히 올리고머화된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린(TMQ), 스티렌화된 디페닐아민(DDA), 옥틸화된 디페닐아민(OCD), 쿠밀화된 디페닐아민(CDPA) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염(불카녹스 ZMB2) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸 및/또는 하나 이상의 금형 이형제 또는 가공처리 조제를 함유하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 13

에너지 입력에 의한, 특히 열 처리에 의한 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 가황성 조성물의 가황에 의해 수득가능한 가황물.

청구항 14

제13항에 따른 가황물을 포함하는 구성요소, 바람직하게는 개스킷, 벨트 또는 호스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소화된 니트릴 고무, 합성 흑연 및/또는 산화알루미늄 및 가교제를 포함하는 가황성 조성물, 그의 가황물 및 구성요소로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소화된 니트릴 고무 기재의 구성요소는 높은 내열성 및 내유성뿐만 아니라 낮은 열 전도도를 특징으로 한다. 순수 고무의 통상적인 열 전도도는, 예를 들어, 0.1 내지 0.5 W/m*K의 범위이다. 문헌 [Bayer-Handbuch [Bayer Handbook], 2nd edition 1999, p. 719]에는, 0.53 W/m*K(수소화된 니트릴 고무 기재의 가황물) 내지

0.95 W/m*K(클로로술폰화된 폴리에틸렌 기재의 가황물)의 상이한 가황물에 대한 값이 개시되어 있다. 통상적인 HNBR 가황물은, 예를 들어, 30 phr 내지 100 phr 카본 블랙, 2 phr 내지 4 phr 산화마그네슘, 노화 안정화제, 및 보조제(1 phr 내지 4 phr) 및 과산화물(4 phr 내지 12 phr)로 구성된 가교 시스템으로 구성된다. 가황 후 이러한 종류의 혼합물은 우수한 물리적 특성을 갖고, 이는 물질이 최대 600%의 과단 신율 및 최대 35 MPa의 인장 강도를 가짐을 의미한다. 열 전도도는 통상적으로 약 0.4 W/m*K이다.

- [0003] 열 전도성 가황물은 열 제거 목표를 갖는 구성요소에 점점 더 사용되고 있고 어느 정도 금속성 구성요소를 대체하고 있다. 가황물은 금속성 구성요소에 비해, 사출 성형 방법에 의한 가공처리가 성형에 있어 보다 많은 자유를 가능하게 하고 보다 낮은 밀도가 경량 디자인을 가능하게 한다는 이점을 갖는다. 다양한 산업적 응용, 예를 들어 자동차 산업에서의 전자장치, 메카트로닉스 또는 기술적 부분은, 탄성 특징 및 최대 5 W/m*K의 높은 열 전도도를 동시에 필요로 한다.
- [0004] 고무의 고유의 열 전도도는 매우 낮기 때문에, 열 전도도는 통상적으로 충전제 시스템 또는 첨가제 시스템에 의해 증가된다. 그러나, 이는 물질의 물리적 특성을 지나치게 현저한 정도로 손상시키지 않아야 한다.
- [0005] 수소화된 니트릴 고무에서 열 전도도 증가를 위한 공지된 열 전도성 충전제의 예는 금속성 충전제(예: 구리), 세라믹 충전제(예: 질화붕소(BN), 산화알루미늄(Al_2O_3), 질화알루미늄(AlN) 및 알칼리 토금속 산화물, 예를 들어 산화마그네슘(MgO)), 알루미늄노실리케이트($SiO_2 \cdot Al_2O_3$) 또는 유기 충전제(흑연, 탄소 나노튜브(CNT))를 포함한다.
- [0006] 예를 들어, CN-A-104945702에는 4 W/m*K의 열 전도도를 갖는 HNBR 조성물이 개시되어 있다. 열 전도도를 증가시키기 위해 사용되는 충전제는 개질된 탄소 나노튜브, 개질된 그래핀 및 질화알루미늄이다.
- [0007] EP-A-2816083에는, 청구항 5에, 적어도 1.5 W/m*K의 열 전도도를 갖는, 수소화된 니트릴 고무(HNBR) 및 열 전도성 충전제로서의 질화붕소 응집물을 포함하는 중합체-질화붕소 화합물로부터 제조된 구성요소가 개시되어 있다.
- [0008] US-A-20140/339780에는 HNBR 및 질화붕소 나노입자로부터 제조된 개스킷이 개시되어 있고, 여기서 개스킷은 약 1 W/m*K 내지 약 3 W/m*K의 열 전도도를 갖는다.
- [0009] 1 W/m*K를 초과하는 열 전도도를 갖는 HNBR 가황물을 얻기 위해서는, 다량의 열 전도성 충전제가 HNBR 중으로 혼합되어야 한다. 상승된 양의 질화붕소 또는 탄소 나노튜브는 통상적으로 고무 조성물의 가공처리를 어렵게 하고(예를 들어 화합물 무니(Mooney)의 뚜렷한 증가의 결과임), 물리적 특성을 현저히 변경시키는데, 이는, 예를 들어, 과단 신율, 인장 강도 및 인열 전파 저항의 강하 또는 정도 상승이 존재할 수 있기 때문이다.
- [0010] 추가의 공지된 열 전도성 충전제는 또한 흑연이다. JP-A-2002-080639에는, 0.36 내지 0.6 W/m*K의 열 전도도를 갖는, HNBR 및 60 phr 흑연을 기제로 하는 가황물이 개시되어 있다.
- [0011] 종래의 흑연뿐만 아니라, 플라스틱의 전기 전도도의 개선 및 마찰 계수의 감소를 위해 충전제로서 포함되는 사용을 위한, 합성 흑연이 또한 공지되어 있다.
- [0012] US-A-2016/0082774에는, 예를 들어, 니트릴 고무(NBR)와 다양한 열 전도성 충전제, 예를 들어 박리 흑연, CNT, 아세틸렌 블랙, BN, Al_2O_3 , $LiClO_4$, ZnO 및 금속성 입자, 예컨대 니켈, 구리, 알루미늄 또는 철을 포함하는, 타이어용 디엔 고무 조성물이 개시되어 있고, 그의 가황물은 적어도 0.6 W/m*K의 열 전도도를 갖는다. HNBR 및 합성 흑연으로 구성된 조성물에 대한 기재는 없다.
- [0013] EP-A-2,700,692에는 카본 블랙 및/또는 추가의 충전제를 포함하는 수소화된 니트릴 고무 조성물이 개시되어 있다. 또한 가교제와 같은 추가의 첨가제를 사용할 수 있다. 청구항 1 및 4에 가교제로서의 유기 과산화물, 및 충전제로서의 흑연 및 산화알루미늄이 개시되어 있다.
- [0014] CN-A-105,440, 379에는 개스킷용 내열성 고무 조성물이 개시되어 있다. 이들은 수소화된 니트릴 고무, 충전제, 과산화물 및 개질된 흑연을 기제로 한다. 개질된 흑연은 비닐트리메톡시실란으로의 처리에 의해 얻어진다.
- [0015] CN-A-104,262,724에는 수소화된 니트릴 고무로부터 제조된 고무 개스킷이 개시되어 있고, 여기서는 과산화물 가교제 및 산화알루미늄이 가공처리된다.
- [0016] WO-A-16120760(팀렉스(Timrex) C THERM+ 열가소성 중합체)에는, 20 중량% 내지 99 중량%의 열가소성 중합체, 1 마이크로미터 초과 두께를 갖는 0.5 중량% 내지 50 중량%의 팽창 흑연 소판, 및 0 중량% 내지 60 중량%의 추가의 첨가제를 함유하는 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 1.0 내지 30 W/m*K의 열 전도도를 갖는다. 열 전도

도의 개선을 위한 언급된 충전제는 흑연, 예를 들어 팽창/박리 흑연, 예컨대 팀텍스 C-THERM[®] 이고, 이는 종래의 "플레이크-유사" 흑연보다 높은 열 전도도를 갖는다.

- [0017] 모든 선행 기술 문헌의 공통 사항은, 가교 후, 높은 열 전도도 및 만족스런 물리적 및 기계적 특성을 갖는 가황물을 제공하는 HNBR 기재의 공지된 가황성 조성물이 존재하지 않는다는 것이다.
- [0018] 따라서, 본 발명에 의해 다루어지는 문제는, 가황물이 2.0 W/m*K 이상, 바람직하게는 3.0 W/m*K 이상, 보다 바람직하게는 3.5 W/m*K 이상, 가장 바람직하게는 4.5 W/m*K 이상의 열 전도도를 갖는, HNBR 기재의 가황성 조성물을 제공하는 것이었다.
- [0019] 다루어지는 추가의 문제는, 바람직하게는, 높은 열 전도도뿐만 아니라 우수한 가공성, 즉 155 MU 이하의 무니 값 ML 1+4를 갖는 가황성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0020] 다루어지는 추가의 문제는, 보다 바람직하게는, 물질이 충분히 탄성이며 지나치게 경질이 아니도록, 추가로 100 ShA 이하의 쇼어(Shore) A 경도를 갖는 가황물을 제공하는 가황성 조성물을 제공하는 것이다.
- [0021] 다루어지는 추가의 문제는, 보다 바람직하게는, 발포(blistering)가 물질 특성 및 가공처리를 악화시키기 때문에, 가열시 발포가 없는 가황성 조성물을 제공하는 것이다. 문제는 특히, 5 mm 초과와 비교적 큰 층 두께의 경우에 나타난다. 발포의 경우, 잘 한정된 기하구조를 갖는 성형된 고무 물품을 생성하지 않을 수 있다.
- [0022] 놀랍게도, 수소화된 니트릴 고무, 합성 흑연 및/또는 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 가교제를 포함하는 가황성 조성물이 높은 열 전도도 및 만족스런 물리적 및 기계적 특성을 갖는 가황물을 제공함이 발견되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명은
- [0024] (a) 100 중량부의 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무,
- [0025] (b) 150 내지 300 중량부의 적어도 하나의 산화알루미늄 및
- [0026] (c) 적어도 하나의 가교제, 바람직하게는 과산화물 화합물, 아민계 가교제 또는 황-함유 가교제
- [0027] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물을 제공한다.
- [0028] 이러한 해결은, 수소화된 니트릴 고무를 포함하는 가황성 조성물에서, 열 전도도의 증가를 위한 공지된 모든 열 전도성 충전제가, 경도, 무니 점도 및 가공성과 같은 만족스런 물리적 및 기계적 특성의 유지와 함께 2.0 W/m*K 이상의 높은 열 전도도를 갖는 가황물을 제공하는 것이 아니라는 점에서 놀라운 것이었다.
- [0029] 바람직한 가황성 조성물은, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여,
- [0030] (a) 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무,
- [0031] (b) 20 중량부 초과 내지 100 중량부의 적어도 하나의 합성 흑연, 바람직하게는 "팀텍스[®] C-THERM 001" 및
- [0032] 150 내지 300 중량부의 산화알루미늄, 바람직하게는 마르톡시드(Martoxid)[®] TM-2410 또는 마르톡시드[®] TM-1410,
- [0033] (c) 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 가교제, 바람직하게는 과산화물 화합물,
- [0034] (d) 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 80 중량부의 하나 이상의 통상적 고무 첨가제, 바람직하게는 하나 이상의 충전제, 특히 카본 블랙, 실리카, 산화마그네슘, 하나 이상의 충전제-활성화제, 특히 유기 실란 기재의 것, 하나 이상의 노화 안정화제, 특히 올리고머화된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린(TMQ), 스티렌화된 디페닐아민(DDA), 옥틸화된 디페닐아민(ODD), 쿠밀화된 디페닐아민(CDPA) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸의

아연 염(불카녹스(Vulkanox) ZMB2) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸 및/또는 하나 이상의 금형 이형제 또는 가공처리 조제

- [0035] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여,
- [0037] (a) 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무,
- [0038] (b) 20 내지 100 중량부의, 70 μm 이상, 바람직하게는 80 μm 이상, 보다 바람직하게는 81 μm 의 DIN 51938에 따른 D_{90} 을 갖는 합성 흑연, 예컨대 "팀렉스[®] C-THERM 001",
- [0039] (c) 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 과산화물 화합물,
- [0040] (d) 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 80 중량부의 하나 이상의 통상적 고무 첨가제, 바람직하게는 하나 이상의 충전제, 특히 카본 블랙, 실리카, 산화마그네슘, 하나 이상의 충전제-활성화제, 특히 유기 실란 기재의 것, 하나 이상의 노화 안정화제, 특히 올리고머화된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린(TMQ), 스티렌화된 디페닐아민(DDA), 옥틸화된 디페닐아민(OCD), 쿠밀화된 디페닐아민(CDPA) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염(불카녹스 ZMB2) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸 및/또는 하나 이상의 금형 이형제 또는 가공처리 조제
- [0041] 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 가황성 조성물이 본 개시내용에 포함된다.
- [0042] 대안적 구현예에서, 특히 바람직한 가황성 조성물은, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여,
- [0043] (a) 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무,
- [0044] (b) 150 내지 300 중량부, 보다 바람직하게는 150 내지 270 중량부의 산화알루미늄,
- [0045] (c) 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 과산화물 화합물,
- [0046] (d) 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 80 중량부의 하나 이상의 통상적 고무 첨가제, 바람직하게는 하나 이상의 충전제, 특히 카본 블랙, 실리카, 산화마그네슘, 하나 이상의 충전제-활성화제, 특히 유기 실란 기재의 것, 하나 이상의 노화 안정화제, 특히 올리고머화된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린(TMQ), 스티렌화된 디페닐아민(DDA), 옥틸화된 디페닐아민(OCD), 쿠밀화된 디페닐아민(CDPA) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염(불카녹스 ZMB2) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸 및/또는 하나 이상의 금형 이형제 또는 가공처리 조제
- [0047] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 것들이다.
- [0048] 수소화된 니트릴 고무는 성분(a)으로서 사용된다.
- [0049] 수소화된 니트릴 고무(a)는 상업적으로 입수가능하지만, 또한 모든 경우에 문헌을 통해 당업자가 이용가능한 제조 방법에 의해 수득가능하다.
- [0050] 본 출원과 관련하여 수소화된 니트릴 고무(HNBR)는, 적어도 하나의 공액 디엔 및 적어도 하나의 α, β -불포화 니트릴 단량체 및 선택적으로 추가의 공중합가능한 단량체를 함유하며, 여기서 공중합가능한 디엔 단위는 완전 또는 부분 수소화된 것인 공중합체 및/또는 삼원중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0051] 본 출원과 관련하여 "수소화" 또는 "수소화된"은, 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 85%, 보다 바람직하게는 적어도 95% 정도도의 니트릴 고무 중에 원래 존재하는 이중 결합의 전환을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0052] 사용되는 α, β -불포화 니트릴은 임의의 공지된 α, β -불포화 니트릴일 수 있고, (C_3-C_5) - α, β -불포화 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0053] 임의의 공액 디엔이 사용될 수 있다. (C_4-C_6) 공액 디엔의 사용이 바람직하다. 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 매우 특히 바람직하다.
- [0054] 수소화된 니트릴 고무 중의 공액 디엔 및 α, β -불포화 니트릴의 비율은 폭넓은 범위 내에서 달라질 수 있다.

공액 디엔의 비율, 또는 합계는, 전체 중합체를 기준으로 하여, 통상적으로 40 중량% 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%의 범위이다. α, β -불포화 니트릴의 비율, 또는 합계는, 전체 중합체를 기준으로 하여, 통상적으로 10 중량% 내지 60 중량%의 범위, 바람직하게는 20 중량% 내지 50 중량%의 범위이다. 추가의 단량체는, 전체 중합체를 기준으로 하여, 0.1 중량% 내지 40 중량% 범위, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우, 공액 디엔(들) 및/또는 α, β -불포화 니트릴(들)의 상응하는 비율은 추가의 단량체의 비율로 대체되고, 여기서 각 경우에 모든 단량체의 비율은 100 중량%까지 추가된다.

- [0055] 본 발명에 따른 가황성 조성물에 적합한 이러한 수소화된 니트릴 고무의 제조는 당업자에게 충분히 친숙하다.
- [0056] 상기 언급된 단량체의 중합에 의한 니트릴 고무의 초기 제조는 문헌에 광범위하게 기재되었다(예: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. 14/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961).
- [0057] 상기에 기재된 니트릴 고무의 수소화된 니트릴 고무로의 후속 수소화는 당업자에게 공지된 방식으로 수행될 수 있다.
- [0058] 원칙적으로 균질 또는 불균질 수소화 촉매를 사용하여 니트릴 고무의 수소화를 수행할 수 있다.
- [0059] WO-A-01/77185에 기재된 바와 같이, 예를 들어, 균질 촉매, 예를 들어 "윌킨슨(Wilkinson)" 촉매($(PPh_3)_3RhCl$) 등으로서 공지된 균질 촉매를 사용하여 수소와의 반응을 수행할 수 있다. 니트릴 고무의 수소화 방법은 공지되어 있다. 로듐 또는 티타늄이 통상적으로 촉매로서 사용되지만, 또한 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 코발트 또는 구리를, 금속으로서 또는 바람직하게는 금속 화합물의 형태로 사용할 수 있다(예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-134,023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조).
- [0060] 균질 상의 수소화를 위한 적합한 촉매 및 용매가 하기에 기재되며, 이는 또한 DE-A-25 39 132 및 EP-A-0,471, 250으로부터 공지되어 있다.
- [0061] 선택적 수소화는, 예를 들어, 로듐 촉매의 존재 하에 달성될 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식의 촉매를 사용할 수 있다:
- [0062] $(R^1_m B)_l RhX_n$
- [0063] 여기서
- [0064] R^1 은 동일하거나 상이하고 C_1-C_8 알킬 기, C_4-C_8 시클로알킬 기, C_6-C_{15} 아릴 기 또는 C_7-C_{15} 아르알킬 기이고,
- [0065] B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드 기 S=O이고,
- [0066] X는 수소 또는 음이온, 바람직하게는 할로젠, 보다 바람직하게는 염소 또는 브로민이고,
- [0067] l은 2, 3 또는 4이고,
- [0068] m은 2 또는 3이고,
- [0069] n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 3이다.
- [0070] 바람직한 촉매는 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) 클로라이드, 트리스(트리페닐포스핀)로듐(III) 클로라이드 및 트리스(디메틸 술폭시드)로듐(III) 클로라이드, 및 또한 화학식 $((C_6H_5)_3P)_4RhH$ 의 테트라키스(트리페닐포스핀)로듐 히드라이드 및 트리페닐포스핀이 트리스클로헥실포스핀으로 완전 또는 부분 대체된 상응하는 화합물이다. 촉매는 소량으로 사용될 수 있다. 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.01 중량% 내지 1 중량% 범위, 바람직하게는 0.03 중량% 내지 0.5 중량% 범위, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.3 중량% 범위의 양이 적합하다.
- [0071] 촉매를 화학식 $R^1_m B$ (여기서, R^1 , m 및 B는 각각 촉매에 대해 상기에 정의된 바와 같음)의 리간드인 공촉매와 함께 사용하는 것이 통상적으로 바람직하다. 바람직하게는, m은 3이고, B는 인이고, R^1 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 트리알킬, 트리스클로알킬, 트리아릴, 트리아르알킬, 디아릴모노알킬, 디아릴모노시클로알킬, 디알킬모노아릴, 디알킬모노시클로알킬, 디시클로알킬모노아릴 또는 디시클로알킬모노아릴 라디칼을 갖는 공촉매가 바람직하다.

- [0072] 공촉매의 예는, 예를 들어, US-A-4,631,315에서 찾아볼 수 있다. 바람직한 공촉매는 트리페닐포스핀이다. 공촉매는, 수소화되는 니트릴 고무의 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.3 중량% 내지 5 중량% 범위, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 4 중량% 범위 내의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 추가로, 로듐 촉매 대 공촉매의 중량비는 1:3 내지 1:55의 범위, 보다 바람직하게는 1:5 내지 1:45의 범위이다. 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 하여, 적합한 방식으로, 0.1 내지 33 중량부의 공촉매, 바람직하게는 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 하여, 0.5 내지 20, 가장 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 2 중량부 초과 5 중량부 미만의 공촉매가 사용된다.
- [0073] 이러한 수소화의 실용적 성능은 당업자에게 충분히 널리, 예를 들어 US-A-6,683,136으로부터 공지되어 있다. 이는 통상적으로, 수소화되는 니트릴 고무를 100°C 내지 150°C 범위의 온도 및 50 bar 내지 150 bar 범위의 압력에서 2시간 내지 10시간 동안 톨루엔 또는 모노클로로벤젠과 같은 용매 중에서 수소와 접촉시킴으로써 수행된다.
- [0074] 상용하는 니트릴 고무의 수소화에 의한 수소화된 니트릴 고무의 제조를 위한 불균질 촉매의 사용의 경우, 촉매는 통상적으로 팔라듐 기재의 지지된 촉매이다.
- [0075] 사용된 수소화된 니트릴 고무(a)의, 또는 또한 추가의 고무가 사용되는 경우, 모든 고무(a)의 전체 혼합물의 무니 점도(100°C에서 측정된 ML 1+4)는 10 내지 120의 범위 내, 바람직하게는 20 내지 110의 범위 내, 보다 바람직하게는 30 내지 100의 범위 내이다. 무니 점도는 여기서 ASTM 표준 D 1646에 따라 측정된다.
- [0076] 본 발명에 따른 수소화된 니트릴 고무는 10% 이하, 바람직하게는 7% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하의 잔류 이중 결합 함량(RDB)을 갖는다.
- [0077] 본 발명에 따른 가황성 조성물에서 사용가능한 수소화된 니트릴 고무는 20 K/min의 가열 속도에서 DSC에 의해 측정시 -10°C 미만, 바람직하게는 -15°C 미만, 보다 바람직하게는 -20°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는다.
- [0078] 상업적으로 입수가 가능한 수소화된 니트릴 고무의 예는 17 중량% 내지 50 중량% 범위의 아크릴로니트릴 함량을 갖는 완전 및 부분 수소화된 니트릴 고무(아란세오 도이칠란트 게엠베하(ARLANXEO Deutschland GmbH)로부터의 테르반(Therban)[®] 계열 및 니폰 제온 코포레이션(Nippon Zeon Corporation)으로부터의 제트폴(Zetpol)[®] 계열)이다. 수소화된 부타디엔/아크릴로니트릴/아크릴레이트 중합체의 일례는 아란세오 도이칠란트 게엠베하로부터의 테르반[®] LT 시리즈, 예를 들어 테르반[®] LT 2157 및 테르반[®] LT 2007이다. 카르복실화된 수소화된 니트릴 고무의 일례는 아란세오 도이칠란트 게엠베하로부터의 테르반[®] XT 시리즈이다. 낮은 무니 점도를 갖는, 그리고 그에 따라 개선된 가공성을 갖는 수소화된 니트릴 고무의 일례는 테르반[®] AT 시리즈로부터의 생성물, 예를 들어 테르반[®] AT 3404이다.
- [0079] 수소화된 니트릴 고무뿐만 아니라, 적어도 하나의 불포화 니트릴 및 적어도 하나의 공액 디엔의 반복 단위는, 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르 형태의 하나 이상의 추가의 공중합가능한 단량체를 함유할 수 있다.
- [0080] 적합한 공중합가능한 카르복실산은 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖고 α , β -불포화된 모노- 또는 디카르복실산, 및 그의 에스테르이다. 바람직한 α , β -불포화 카르복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 크로톤산 및 이들의 혼합물이다.
- [0081] 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 α , β -불포화 카르복실산의 에스테르는 바람직하게는 상기 언급된 카르복실산의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르를 포함한다. 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 α , β -불포화 카르복실산의 바람직한 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트 및 1 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트(PEG (메트)아크릴레이트)이다. 바람직한 알콕시알킬 에스테르는 부틸 아크릴레이트 및 1 내지 8개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트(PEG (메트)아크릴레이트)이다.
- [0082] α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르의 바람직한 에스테르는, 예를 들어, 하기와 같다:
- [0083] o 알킬 모노에스테르, 특히 C₄-C₁₈-알킬 모노에스테르, 바람직하게는 n-부틸, tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실 모노에스테르, 보다 바람직하게는 모노-n-부틸 말레에이트, 모노-n-부틸 푸마레이트, 모노-n-부틸 시트라코네이트, 모노-n-부틸 이타코네이트,
- [0084] o 알콕시알킬 모노에스테르, 특히 C₁-C₁₈-알콕시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₄-C₁₂-알콕시알킬 모노에스테

르,

- [0085] o 1 내지 8개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 에스테르(PEG),
- [0086] o 히드록시알킬 모노에스테르, 특히 C₄-C₁₈-히드록시알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₄-C₁₂-히드록시알킬 모노에스테르,
- [0087] o 시클로알킬 모노에스테르, 특히 C₅-C₁₈-시클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₆-C₁₂-시클로알킬 모노에스테르, 보다 바람직하게는 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트, 모노시클로헥틸 말레에이트, 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레이트, 모노시클로헥틸 푸마레이트, 모노시클로펜틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트, 모노시클로헥틸 시트라코네이트, 모노시클로펜틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트 및 모노시클로헥틸 이타코네이트,
- [0088] o 알킬시클로알킬 모노에스테르, 특히 C₆-C₁₂-알킬시클로알킬 모노에스테르, 바람직하게는 C₇-C₁₀-알킬시클로알킬 모노에스테르, 보다 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트, 모노메틸시클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트, 모노메틸시클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트; 모노메틸시클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트,
- [0089] o 아릴 모노에스테르, 특히 C₆-C₁₄-아릴 모노에스테르, 바람직하게는 모노아릴 말레에이트, 모노아릴 푸마레이트, 모노아릴 시트라코네이트 또는 모노아릴 이타코네이트, 보다 바람직하게는 모노페닐 말레에이트 또는 모노벤질 말레에이트, 모노페닐 푸마레이트 또는 모노벤질 푸마레이트, 모노페닐 시트라코네이트 또는 모노벤질 시트라코네이트, 모노페닐 이타코네이트 또는 모노벤질 이타코네이트 또는 이들의 혼합물,
- [0090] o 불포화 폴리알킬 폴리카르복실레이트, 예를 들어 디메틸 말레에이트, 디메틸 푸마레이트, 디메틸 이타코네이트 또는 디에틸 이타코네이트, 또는
- [0091] o 아미노 기를 함유하는 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르, 예를 들어 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 또는 디에틸아미노에틸 아크릴레이트.
- [0092] 바람직한 구현예에서, 수소화된 니트릴 고무는, 적어도 하나의 불포화 니트릴 및 적어도 하나의 공액 디엔의 반복 단위뿐만 아니라, 추가로 α, β-에틸렌계 불포화 카르복실산의 알킬 에스테르 및 1 내지 12개의 반복 에틸렌 글리콜 단위를 갖는 폴리에틸렌 글리콜 카르복실산 에스테르를 함유한다.
- [0093] 성분(b) - 열 전도성 충전제
- [0094] 본 발명에 따른 가황성 조성물은, 성분(b)으로서, 합성 흑연 또는 산화알루미늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 열 전도성 충전제를 포함한다.
- [0095] 합성 흑연은 또한 애치슨(Acheson) 흑연으로서 공지되어 있고, 이는 규소의 존재 하에 코크스의 가열에 의해 전기 로에서 제조된다. 합성 흑연은 에스지엘 카본(SGL Carbon), 슈크 콜렌스토프테크닉(Schunk Kohlenstofftechnik), 이메리스(Imerys) 및 모르간 어드밴스드 머티리얼즈(Morgan Advanced Materials)를 포함한 공급업체로부터 상업적으로 입수가능하다.
- [0096] 합성 흑연은 본 발명에 따른 가황성 조성물에서 섬유, 로드, 구체, 중공 구체, 소관의 형태, 분말 형태(각 경우에 집합된 형태 또는 응집된 형태)로 사용된다. 본 발명에서, 소관 형태의 구조물은 편평 기하구조를 갖는 입자를 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 입자의 높이는 통상적으로 입자의 폭 또는 길이에 비해 뚜렷하게 작다. 입자의 길이 치수는 표준 방법, 예를 들어 전자 현미경검사에 의해 확인될 수 있다.
- [0097] 상업적으로 입수가능한 합성 흑연은, 예를 들어, 팀렉스® KS5-44, 팀렉스® KS6, 팀렉스® KS150, 팀렉스® SFG44, 팀렉스® SFG150, 팀렉스® C-THERM™001 및 팀렉스® C-THERM™ 011, C-Therm 012(이메리스로부터의 것)이다.
- [0098] 바람직한 합성 흑연(b)은 70 μm 이상, 바람직하게는 80 μm 이상, 보다 바람직하게는 81 μm의 DIN 51938에 따른 D₉₀을 갖는 것들이다.
- [0099] 바람직한 합성 흑연(b)은 0.5% 미만, 바람직하게는 0.3% 미만의 ASTM C561/16에 따른 회분 함량을 갖는다.
- [0100] 바람직한 합성 흑연(b)은 0.01 내지 1 g/cm³, 바람직하게는 0.1 내지 0.2 g/cm³의 밀도(스코트(Scott) 부피

계에 의해 벌크 밀도로서 측정된 스코트 밀도)를 갖는다.

- [0101] 바람직한 합성 흑연은 이메리스로부터 상업적으로 입수가능한 팀렉스[®] C-Therm 001이다. C-THERM 라인으로부터의 합성 흑연은 높은 중량비를 갖는다. 팀렉스[®] C-Therm 001은 81 μm 의 DIN 51938에 따른 D_{90} , 0.3% 미만의 ASTM C561-16에 따른 회분 함량 및 0.15 g/cm^3 의 (벌크) 밀도를 갖는다.
- [0102] 합성 흑연이 사용되는 경우, 본 발명에 따른 조성물은, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 20 중량부 초과 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 40 내지 100 중량부, 가장 바람직하게는 80 내지 120 중량부의 적어도 하나의 합성 흑연(b)을 함유한다.
- [0103] 대안적 구현예에서는, 합성 흑연보다는, 산화알루미늄(Al_2O_3)이 가황성 조성물에 사용된다.
- [0104] 바람직한 산화알루미늄은, 95% 초과와 순도, 0.8 내지 1.6 m^2/g (DIN ISO 9277:2003-05에 따라 측정됨)의 BET 함량 및 1 내지 3 g/cm^3 의 충전 밀도(tamped density)를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0105] 사용되는 산화알루미늄은, 코팅되거나 코팅되지 않은, 바람직하게는 코팅된, 보다 바람직하게는 알킬실란으로 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0106] 특히 바람직한 알킬실란-코팅된 산화알루미늄은 마르톡시드[®] TM-2410; 순도 99% 초과, BET = 1.2 m^2/g ; CAS 번호: 1344-28-1(마틴스위크(Martinswerk)(후버(Huber))로부터 상업적으로 입수가능함)이다.
- [0107] 산화알루미늄이 사용되는 경우, 본 발명에 따른 조성물은, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 150 내지 300 중량부, 보다 바람직하게는 150 내지 270 중량부의 적어도 하나의 산화알루미늄을 함유한다.
- [0108] 성분(c) - 가교제
- [0109] 유용한 가교제의 예는 과산화물 가교제, 황-함유 가교제 또는 아민계 가교제를 포함하고, 과산화물 가교제가 바람직하다.
- [0110] 바람직하게는 가교제로서의 적어도 하나의 과산화물 화합물이 성분(c)으로서 사용된다.
- [0111] 적합한 과산화물 화합물(c)은, 예를 들어, 하기 과산화물 화합물이다:
- [0112] 비스(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(4-클로로벤조일) 퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸 퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산, tert-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(tert-부틸퍼옥시)부텐, 4,4-디-tert-부틸 퍼옥시노닐발레레이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)hex산, tert-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)hex신, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 과산화수소, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 라우로일 퍼옥시드, 데카노일 퍼옥시드, 3,5,5-트리메틸hex사노일 퍼옥시드, 디(2-에틸hex실) 퍼옥시디카르보네이트, 폴리(tert-부틸 퍼옥시카르보네이트), 에틸 3,3-디(tert-부틸퍼옥시)부티레이트, 에틸 3,3-디(tert-아밀퍼옥시)부티레이트, n-부틸 4,4-디(tert-부틸퍼옥시)발레레이트, 2,2-디(tert-부틸퍼옥시)부탄, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)시클로hex산, 3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-디(tert-아밀퍼옥시)시클로hex산, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시아세테이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸hex사노에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸hex사노에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, 3-히드록시-1,1-디메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, tert-부틸 퍼옥시아세테이트, tert-아밀 퍼옥시-3,5,5-트리메틸hex사노에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸hex사노에이트, 쿠밀 퍼옥시네오데카노에이트, 3-히드록시-1,1-디메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)hex신 3-디-tert-아밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)hex산, tert-아밀 히드로퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(히드로퍼옥시)hex산, 디이소프로필벤젠 모노히드로퍼옥시드 및 칼륨 퍼옥소디술페이트.
- [0113] 본 발명에 따른 가황성 조성물의 적어도 하나의 과산화물 화합물은 바람직하게는 유기 과산화물, 특히 디쿠밀 퍼옥시드, tert-부틸 쿠밀 퍼옥시드, 비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 2,5-디메틸hex산 2,5-디히드로퍼옥시드, 2,5-디메틸hex스-3-인 2,5-디히드로퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(2,4-디클로로벤조일) 퍼옥시드, tert-부틸 퍼벤조에이트, 부틸 4,4-디(tert-부틸퍼옥시)발레레이트 및/또는 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산이다.

- [0114] 적합한 황-함유 및 아민계 가교제는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0115] 사용되는 황-함유 가교제는, 예를 들어, 원소 가용성 또는 불용성 형태의 황, 또는 황 공여체일 수 있다.
- [0116] 유용한 황 공여체의 예는 디모르폴릴 디술퍼드(DTDM), 2-모르폴리노디티오벤조티아졸(MBSS), 카프로락탐 디술퍼드, 디펜타메틸렌티우람 테트라술퍼드(DPTT) 및 테트라메틸티우람 디술퍼드(TMTD)를 포함한다.
- [0117] 본 발명에 따른 수소화된 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 황 가황에서는, 또한 가교 수율을 증가시키는 것을 도울 수 있는 추가의 첨가제를 사용할 수 있다. 원칙적으로, 가교는 또한 황 또는 황 공여체 단독으로 수행될 수 있다.
- [0118] 그러나, 역으로, 본 발명의 수소화된 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 가교는 또한 단지 상기 언급된 첨가제의 존재 하에, 즉 원소 황 또는 황 공여체의 첨가 없이 수행될 수 있다.
- [0119] 가교 수율을 증가시킬 수 있는 적합한 첨가제는 예를 들어 디티오카르바메이트, 티우람, 티아졸, 술펜아미드, 크산토게네이트, 구아니딘 유도체, 카프로락탐 및 티오우레아 유도체를 포함한다.
- [0120] 사용되는 디티오카르바메이트는, 예를 들어, 암모늄 디메틸디티오카르바메이트, 나트륨 디에틸디티오카르바메이트(SDEC), 나트륨 디부틸디티오카르바메이트(SDBC), 아연 디메틸디티오카르바메이트(ZDMC), 아연 디에틸디티오카르바메이트(ZDEC), 아연 디부틸디티오카르바메이트(ZDBC), 아연 에틸페닐디티오카르바메이트(ZEPC), 아연 디벤질디티오카르바메이트(ZBEC), 아연 펜타메틸렌디티오카르바메이트(Z5MC), 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 니켈 디메틸디티오카르바메이트 및 아연 디이소노닐디티오카르바메이트일 수 있다. 사용되는 티우람은, 예를 들어, 테트라메틸티우람 디술퍼드(TMTD), 테트라메틸티우람 모노술퍼드(TMTM), 디메틸디페닐티우람 디술퍼드, 테트라벤질티우람 디술퍼드, 디펜타메틸렌티우람 테트라술퍼드 및 테트라에틸티우람 디술퍼드(TETD)일 수 있다. 사용되는 티아졸은, 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸(MBT), 디벤조티아질 디술퍼드(MBTS), 아연 메르캅토벤조티아졸(ZMBT) 및 구리 2-메르캅토벤조티아졸일 수 있다. 사용되는 술펜아미드 유도체는, 예를 들어, N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드(CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아질술펜아미드(TBBS), N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드(DCBS), 2-모르폴리노디티오벤조티아졸(MBS), N-옥시디에틸렌티오카르바밀-N-tert-부틸술펜아미드 및 옥시디에틸렌티오카르바밀-N-옥시디에틸렌술펜아미드일 수 있다. 사용되는 크산토게네이트는, 예를 들어, 나트륨 디부틸크산토게네이트, 아연 이소프로필디부틸크산토게네이트 및 아연 디부틸크산토게네이트일 수 있다. 사용되는 구아니딘 유도체는, 예를 들어, 디페닐구아니딘(DPG), 디-o-톨릴구아니딘(DOTG) 및 o-톨릴비구아니딘(OTBG)일 수 있다. 사용되는 디티오포스페이트는, 예를 들어, 아연 디알킬디티오포스페이트(알킬 라디칼의 사슬 길이 C2 내지 C16), 구리 디알킬디티오포스페이트(알킬 라디칼의 사슬 길이 C2 내지 C16) 및 디티오포스포릴 폴리술퍼드일 수 있다. 사용되는 카프로락탐은, 예를 들어, 디티오비스카프로락탐일 수 있다. 사용되는 티오우레아 유도체는, 예를 들어, N,N'-디페닐티오우레아(DPTU), 디에틸티오우레아(DETU) 및 에틸렌티오우레아(ETU)일 수 있다. 첨가제로서 또한 적합한 것은, 예를 들어, 아연 디아민디이소시아네이트, 헥사메틸렌테트라민, 1,3-비스(시트라콘이미도메틸)벤젠 및 시클릭 디술퍼이다.
- [0121] 언급된 첨가제 및 가교제는 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 수소화된 니트릴-디엔-카르복실산 에스테르 공중합체의 가교를 위해 하기 물질들 중 하나를 사용하는 것이 바람직하다: 황, 2-메르캅토벤조티아졸, 테트라메틸티우람 디술퍼드, 테트라메틸티우람 모노술퍼드, 아연 디벤질디티오카르바메이트, 디펜타메틸렌티우람 테트라술퍼드, 아연 디알킬디티오포스페이트, 디모르폴릴 디술퍼드, 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트 및 디티오비스카프로락탐.
- [0122] 이들 가교제뿐만 아니라, 가교 수율을 증가시키는 것을 도울 수 있는 추가의 첨가제를 사용하는 것이 유리할 수 있다: 이들의 적합한 예는 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴 트리멜리테이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 아연 디아크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 1,2-폴리부타디엔 또는 N,N'-m-페닐렌비스말레이미드를 포함한다.
- [0123] 본 발명에 따른 가황성 조성물 중의 성분(c)의 양은, 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 통상적으로 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부이다.
- [0124] 추가로, 가황성 조성물은 추가의 고무 첨가제(d)를 포함할 수 있다. 표준 고무 첨가제는, 예를 들어, 성분(a)의 본 발명의 정의에 포함되지 않는 중합체, 카본 블랙, 추가의 충전제, 실리카, 산화마그네슘, 그래핀, 탄소 나노튜브(CNT), 충전제-활성화제, 오일, 특히 가공처리 오일 또는 익스텐더 오일(extender oil), 가스제, 가공처리 조제, 가속화제, 다관능성 가교제, 노화 안정화제, 오존분해방지제, 산화방지제, 금형 이형제, 지연제, 추가의

안정화제 및 산화방지제, 규회석, 염료, 유기 및 무기 섬유를 포함하는 섬유 및 섬유 필프, 가황 활성화제, 및 추가의 중합가능 단량체, 이량체, 삼량체 또는 올리고머를 포함한다.

- [0125] 유용한 충전제-활성화제는 유기 실란, 구체적으로는, 예를 들어 비닐트리메틸옥시실란, 비닐디메톡시메틸실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, N-시클로헥실-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 이소옥틸트리메톡시실란, 이소옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란 또는 (옥타데실)메틸디메톡시실란을 포함한다. 추가의 충전제-활성화제는, 예를 들어, 74 내지 10,000 g/mol의 분자량을 갖는 트리에탄올아민 또는 에틸렌 글리콜과 같은 계면-활성 물질이다. 충전제-활성화제의 양은, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 통상적으로 0.5 내지 10 중량부이다.
- [0126] 유용한 노화 안정화제는 특히 과산화물 가황에서 최소수의 라디칼을 스캐빈징하는 것들이다. 이들은 특히 올리고머화된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린(TMQ), 스티렌화된 디페닐아민(DDA), 옥틸화된 디페닐아민(OCD), 쿠밀화된 디페닐아민(CDPA), 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸(MB2) 또는 4- 및 5-메틸메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염(ZMB2)이다. 추가로, 또한 공지된 페놀계 노화 안정화제, 예컨대 입체 장애 페놀, 또는 페닐렌 디아민 기재의 노화 안정화제를 사용할 수 있다. 또한 언급된 노화 안정화제의 조합, 바람직하게는 CDPA와 ZMB2 또는 MB2, 보다 바람직하게는 CDPA와 MB2의 조합을 사용할 수 있다. 순수 CDPA가 매우 특히 바람직하다.
- [0127] 노화 안정화제는, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 통상적으로 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.3 내지 3 중량부의 양으로 사용된다.
- [0128] 유용한 금형 이형제의 예는, 포화 또는 부분 불포화 지방산 및 올레산 또는 그의 유도체(지방산 에스테르, 지방산 염, 지방 알콜 또는 지방산 아마이드의 형태), 및 또한 금형 표면에 적용가능한 생성물, 예를 들어 저분자량 실리콘 화합물 기재의 생성물, 플루오로중합체 기재의 생성물 및 페놀계 수지 기재의 생성물을 포함한다.
- [0129] 금형 이형제는, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 0.2 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 블렌드 성분으로서 사용된다.
- [0130] 방향족 폴리아미드(아라미드)에 의한 보강과 같이, US-A-4,826,721의 교시에 따른 유리 강화 요소에 의한 가황물의 보강이 또한 가능하다.
- [0131] 개시된 구현예에서는,
- [0132] (a) 100 중량부의 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무,
- [0133] (b) 20 중량부 초과 내지 150 중량부 미만의, 합성 흑연 및 산화알루미늄으로 구성된 균으로부터 선택되는 열전도성 충전제,
- [0134] (c) 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 과산화물 화합물,
- [0135] (d) 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 1 내지 80 중량부의 하나 이상의 통상적 고무 첨가제
- [0136] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물이 제공된다.
- [0137] 특히 바람직한 구현예는
- [0138] (a) 100 중량부의 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무,
- [0139] (b) 40 내지 100 중량부의 합성 흑연, 또는 150 내지 270 중량부의 산화알루미늄, 및
- [0140] (c) 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 과산화물 화합물
- [0141] 을 포함하는 가황성 조성물이다.
- [0142] 또한,
- [0143] (a) 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무,
- [0144] (b) 80 내지 120 중량부의 합성 흑연,
- [0145] (c) 2 내지 10 중량부의 적어도 하나의 과산화물 화합물
- [0146] 을 포함하는 가황성 조성물이 개시된다.

- [0147] 본 발명은 추가로, 모든 성분 (a), (b) 및 (c) 및 선택적으로 (d)를 혼합하는 것에 의한, 본 발명에 따른 상기 언급된 가황성 조성물의 제조 방법을 제공한다. 이는 당업자에게 공지된 장치 및 혼합 유닛을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0148] 성분들을 서로 혼합하는 순서는 근본적으로 중요하지 않지만, 각 경우에 이용가능한 혼합 유닛 및 온도 체제에 매칭된다.
- [0149] 여기서 성분 (a), (b) 및 (c) 및 선택적으로 (d)의 혼합은, 온도에 따라, 고무 산업에서 통상적으로 사용되는 통상적인 혼합 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. i) 혼합 롤 또는 내부 혼합기 형태의 배치식 혼합 유닛 및 ii) 혼합 압출기와 같은 연속식 혼합 유닛을 사용할 수 있다.
- [0150] 약 30 내지 40°C 범위의 한정된 혼합기 온도에서 성분 (a), (b) 및 (c) 및 선택적으로 (d)의 혼합을 수행하는 것이 특히 유용한 것으로 나타났는데, 이는 여기서 우수한 혼합을 달성하기 위해 고무 가공처리 산업에서 통상적으로 사용되는 상기 언급된 혼합 유닛으로 충분히 높은 전단력이 적용될 수 있기 때문이다.
- [0151] 바람직하게는, 수소화된 니트릴 고무(a)를 초기에 충전시키고 소련시키고(masticated), 이어서 가황 화학물질(과산화물 화합물 및 보조제) 이외의 모든 추가의 성분을 첨가한다. 적절한 혼합 시간 후, 혼합물을 배출시킨다.
- [0152] 과산화물 화합물 및 보조제를 제2 단계에서 롤 상에서 혼합한다. 여기서 롤의 속도는, 안정적 스킨이 얻어지도록 제어한다.
- [0153] 실제로, 본 발명에 따른 성분이 혼합된 후, 가황성 조성물은, 예를 들어, "스킨"이라 불리는 형태, 공급 스트립 또는 공급 슬랩 형태로, 또는 펠릿 또는 과립 형태로 얻어진다. 이어서 이들을 금형에서 압착시키거나 사출-성형시키고, 사용되는 자유-라디칼 공여체에 따라 적합한 조건 하에 가교시킨다.
- [0154] 본 발명은 추가로, 상기 언급된 가황성 조성물에 에너지 입력, 특히 열 처리를 적용하는 것에 의한 가황물의 제조를 제공한다.
- [0155] 에너지의 입력은, 예를 들어, 열 에너지의 형태로 수행될 수 있다. 열 처리에 의한 가황 생성물의 제조는, 본 발명에 따른 가황성 조성물에, 적합한 금형 내에서 통상적 방식으로, 바람직하게는 120 내지 200°C, 보다 바람직하게는 140 내지 180°C 범위의 온도를 적용함으로써 수행된다. 가황은 임의의 방법, 예컨대 압축 가황, 스틱 가황 등의 보조 하에 일어날 수 있다.
- [0156] 본 발명에 따른 가황성 조성물의 가교 동안, 과산화물 화합물(c)은 사용된 수소화된 니트릴 고무(a) 사이의, 그리고 그와의 자유-라디칼 가교를 제공한다.
- [0157] 본 발명은 또한 추가로, 에너지 입력에 의한, 특히 열 처리에 의한 상기 언급된 가황성 조성물의 가교(가황)를 통해 수득가능한 가황물, 즉 가교된 고무를 제공한다.
- [0158] 본 발명은 또한 추가로, 본 발명에 따른 가황성 조성물로부터 제조된 가황물을 포함하는 구성요소를 제공한다.
- [0159] 이들 구성요소는 바람직하게는 개스킷, 벨트 및 호스이다.
- [0160] 가황성 조성물의 가황에 의해 얻어지는 가황물을 통상적 방법에 의해 가공처리하여 벨트, 개스킷, 호스 등을 얻을 수 있고, 이들 생성물은 상기에 기재된 특성을 갖는 특히 탁월한 생성물이다. 보다 특별하게는, 이러한 가황물은 2.0 W/m*K 이상의 높은 열 전도도를 갖는다.
- [0161] 따라서 본 발명은 추가로, 155 MU 미만의 무니 점도의 유지와 함께, 가황물의 열 전도도를 2.0 W/m*K 이상으로 증가시키기 위한, 적어도 하나의 수소화된 니트릴 고무(a) 및 적어도 하나의 과산화물 화합물(c)을 포함하는 가황성 조성물 중의, 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 하여, 40 내지 120 중량부의 합성 흑연, 바람직하게는 TRIMEX C-Therm™ 001의 용도를 제공한다.
- [0162] 이러한 개스킷 및 호스의 기본적 제조는 당업자에게 공지되어 있다. 벨트의 제조를 위해, 당업자는, 예를 들어, US-A-4,715,607의 개시내용과 유사하게, 본 발명에 따른 가황성 조성물을 사용하여 진행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0163] **실시예:**

[0164] **조성물의 제조, 가황 및 특성화**

[0165] 실시예 C 내지 H는 본 발명의 실시예이다. 후속되는 실시예 A* 및 B* 및 I* 내지 K*는 본 발명에 따르지 않는 비교 실시예이다. 비교 실시예는 실시예 번호 후에 *가 후속되는 것으로 표에서 확인된다.

[0166] 사용된 1차 혼합 유닛은 GK 1.5 E 유형의 내부 혼합기(제조업체: 에이치에프 믹싱 그룹(HF Mixing Group))였다. 속도는 40 min⁻¹이었고, 냉각수 유입구 온도는 40℃였다. 이는 1분 동안의 수소화된 니트릴 고무(a)의 초기 충전물의 소련, 이어서 가황 화학물질(과산화물 화합물 및 보조제) 이외의 모든 추가의 성분의 첨가를 포함하였다. 혼합 개시 3분 후, 플런저를 당기고 브러싱하였다. 250초의 혼합 시간 후, 혼합물을 배출시켰다.

[0167] 과산화물 화합물 및 보조제를 제2 단계에서 약 30℃에서 물(제조업체: 트뢰스터(Troester), 물 직경 20 cm) 상에서 혼합하였다. 마찰은 1:1.11이었다. 여기서 물의 속도는, 안정적 스킨이 얻어지도록 제어하였다. 이어서, 이들 스킨의 가황을 180℃에서 15 min 동안 슬랩 방법으로 착수하였다.

[0168] **사용된 성분:**

[0169] **테르반[®] 3627**부분 수소화된 니트릴 고무, ACN 함량: 36 중량%, 무니 점도 ML 1+4 @100℃: 66 MU, 잔류 이중 결합 함량: 최대 2%, 아란세오로부터 입수가가능함

[0170] **테르반[®] 3407** 수소화된 니트릴 고무, ACN 함량: 34 중량%, 무니 점도 ML 1+4 @100℃: 70 MU, 잔류 이중 결합 함량: 최대 0.9%, 아란세오로부터 입수가가능함

[0171] **테르반[®] 3443 VP**부분 수소화된 니트릴 고무, ACN 함량: 34 중량%, 무니 점도 ML 1+4 @100℃: 39 MU, 잔류 이중 결합 함량: 최대 4%, 아란세오로부터 입수가가능함

[0172] **테르반[®] 3668 VP**부분 수소화된 니트릴 고무, ACN 함량: 36 중량%, 무니 점도 ML 1+4 @100℃: 80 MU, 잔류 이중 결합 함량: 최대 6%; 아란세오로부터 입수가가능함

[0173] **테르반[®] XT VP KA 8889**수소화된 카르복실화된 니트릴 고무(삼원중합체), ACN 함량: 33 중량%, 무니 점도 ML 1+4 @100℃: 77 MU, 잔류 이중 결합 함량: 3.5 %; 아란세오로부터 입수가가능함

[0174] **코락스[®] N 550**ASTM 카본 블랙; 오리온 엔지니어드 카본(Orion Engineered Carbon)으로부터 입수가가능함

[0175] **코락스(Corax)[®] N 220**ASTM 카본 블랙; 오리온 엔지니어드 카본으로부터 입수가가능함

[0176] **코락스[®] N 990**MT 카본 블랙; 오리온 엔지니어드 카본으로부터 입수가가능함

[0177] **볼카실(Vulkasil)[®] A1**나트륨 알루미늄 실리케이트, 라인케미 라이나우 게엠베하(Rheinchemie Rheinau GmbH)로부터 입수가가능함

[0178] **실라테름(Silatherm)[®] 1360-8**알루미늄노실리케이트, 하페에프 퀴츠베르케 게엠베하(HPF Quarzwerke GmbH)로부터 입수가가능함

[0179] **CFA 50 질화붕소**질화붕소, 3M 도이칠란트 게엠베하로부터 입수가가능함

[0180] **딤텍스[®] C-Therm 001**합성 흑연; D₉₀ = 81 μm(DIN 51938에 따름), 회분 0.3% 미만(ASTM C561-16에 따름), 이베리스로부터 입수가가능함, CAS-번호: 7782-42-5

[0181] **마르텍시드[®] TM-2410**알킬실란-코팅된 표면-코팅된 산화알루미늄; 순도 99% 초과, BET = 1.2 m² /g, 충전 밀도 = 1.8 g/cm³ ; 마틴스위크(후버)로부터 입수가가능함, CAS 번호: 1344-28-1

[0182] **마르텍시드[®] TM-1410**코팅되지 않은 산화알루미늄; 순도 99% 초과, BET = 1.2 m² /g, 충전 밀도 = 1.8 g/cm³ ; 마틴스위크(후버)로부터 입수가가능함, CAS 번호: 1344-28-1

[0183] **실퀘스트(Silquest)[®] RC-1** 실란유기 실란화제, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈, 인코포레이티드(Momentive

Performance Materials, Inc.)로부터 입수가 가능함,

- [0184] **다이나실란(Dynasylan)[®] 6490** 올리고머 실록산, 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries)로부터 입수가 가능함
- [0185] **다이말링크(Dymalink)[®] 633** 아연 디아크릴레이트, 크레이 밸리(Cray Valley)로부터 입수가 가능함
- [0186] **미스트론(Mistron)[®] R10C** 활석, 이메리스로부터 입수가 가능함
- [0187] **마글라이트(Maglite)[®] DE** 산화마그네슘, 씨피 홀(CP Hall)로부터 입수가 가능함
- [0188] **불카눅스[®] HS 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린**, 중합됨, 란세스(Lanxess) 도이칠란트 게엠베하로부터 입수가 가능함
- [0189] **루보막스(Luvomaxx)[®] CDPA** 4,4'-비스(1,1-디메틸벤질)디페닐아민, 레만 앤 보스(Lehmann and Voss)로부터 입수가 가능함
- [0190] **불카눅스[®] MB24-** 및 5-메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸; 란세스 도이칠란트 게엠베하로부터 입수가 가능함
- [0191] **아플럭스(Aflux)[®] 181** 급 지방 아민, 라인케미 라이나우 게엠베하로부터 입수가 가능함
- [0192] **레노핏(Rhenofit) TRIM/S30%** 실리카 상의 70% 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 보조제; 라인케미 라이나우 게엠베하로부터 입수가 가능함
- [0193] **퍼카독스(Perkadox)[®] 14-40** 실리카 상에 지지된 디(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 40%, 악조 노벨 폴리머 케미칼즈 비브이(Akzo Nobel Polymer Chemicals BV)로부터 입수가 가능함
- [0194] 실시예에서 언급된 중량부 단위의 양은 수소화된 니트릴 고무(a) 100 중량부를 기준으로 한 것이다.
- [0195] 무니 점도는 HNBR-함유 혼합물에 대해 100℃에서 DIN 53523/3 또는 ASTM D 1646에 따라 측정된다.
- [0196] 쇼어 A 경도는 ASTM-D2240-81에 따라 측정되었다.
- [0197] 가황물의 파단 신율 및 인장 강도는 실온에서 DIN 53504에 따라 S2 시편 상에서 측정된다.
- [0198] 열 전도도는 정지 방법에 의해 측정된다. 이는 2 mm-두께 시험편을, 시험편에서의 열 유동의 평행이 확립될 때까지 실온에서 열원 및 온도 센서와 접촉시켜 유지하는 것을 포함한다. 이어서, 티에이 인스트루먼트즈(TA instruments)로부터의 DTC 300 기기에 의해 측정을 수행한다. 이어서, 교정 계수, 시편 두께 및 시험편 상에서의 온도 강하로부터 열 전도도를 계산한다.

표 1

[0199] 가황성 조성물(*로 표시된 실시예는 본 발명에 따르지 않는 비교 시험임)

실시예	C*	D*	E*	F*	G	H
	[중량부]					
테르반 [®] AT 3443 VP	100	100	100	100	100	100
코락스 [®] N 550	5	5	5	5		5
코락스 [®] N 220					30	
딤렉스 [®] C-Therm 001	40	80	120	150		
마르톡시드 [®] TM-2410					150	270
다이나실란 [®] 6490	1	1	1			
마글라이트 [®] DE	3	3	3	3	3	3
불카눅스 [®] HS	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
불카눅스 [®] MB2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
아플럭스 [®] 18	1	1	1	1	1	1

레노핏 [®] TRIM/S		2	2	2	2	2	2
피카독스 [®] 14-40		5	5	5	5	5	5
특성		C*	D*	E*	F*	G	H
ML 1+4	MU	69.3	117.1	151.4	n.d.	58.6	97.7
경도	[ShA]	77	87	92	93	60	72
과단 신율	[%]	423	100	36	23	536	528
인장 강도	[MPa]	9	10.1	16	15.7	12	8.6
열 전도도	[W/m*K]	2.06	3.68	4.44	3.84	2.0	3.32
가열시 발포		y	y	y	y	n	n

[0200] MU = 무니 단위; n = 없음; y = 있음; n.d. = 측정되지 않음(155.0 MU 초과)

[0201] 시험은, 가황물 C 내지 C 및 G 내지 H가 2.00 내지 4.44 W/m*K의 높은 열 전도도를 가짐을 나타낸다.

[0202] 열 전도성 충전제로서 단지 합성 흑연(팀렉스[®] C-THERM 001)을 포함하는 가황물 C*, D*, E* 및 F*는 발포를 갖는다. 반면, 산화알루미늄(마르톡시드[®] TM-2410)을 포함하는 가황물은 임의의 발포를 갖지 않고, 따라서 바람직하다.

[0203] 팀렉스[®] C-THERM 001의 양이 증가함에 따라 가황성 조성물의 무니 점도(ML 1+4)는 증가한다. 반면, 산화알루미늄을 포함하는 가황성 조성물은, 동일한 양의 팀렉스[®] C-THERM 001을 갖는 가황성 조성물에 비해 보다 낮은 무니 점도를 갖는다. 보다 낮은 무니 점도는 가황성 조성물의 보다 우수한 가공성을 제공한다. 150 중량부의 팀렉스[®] C-THERM 001을 갖는 조성물은 과도하게 높은 무니 점도를 갖는다.

[0204] 팀렉스 C-THERM 001의 양이 증가함에 따라 과단 신율은 감소한다. 반면, 다량의 산화알루미늄을 갖는 가황물은 높은, 그리고 그에 따라 바람직한 과단 신율을 갖는다.

표 2

가황성 조성물(비교)

[0205]

실시예	A*	B*	I*	J*	K*
	[중량부]				
테르반 [®] 3443 VP	100	100			
테르반 [®] 3407			100		
테르반 [®] 3627				100	100
코락스 [®] N 550	5	5		15	15
코락스 [®] N 990			65		
불카실 [®] A1			5		5
팀렉스 [®] C-Therm 001		20			
미스트론 [®] R10 C			15		
CFA 50 질화붕소				80	
실라테름 [®] 1360-8					80
실퀘스트 [®] RC-1 실란			0.5	1	1
다이말링크 [®] 633			8		
마글라이트 [®] DE	3	3	4	3	3
불카눅스 [®] HS	1.1	1.1			
루보막스 [®] CDPA			1.5	1.5	1.5
불카눅스 [®] MB2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
아플릭스 [®] 18	1	1			

레노핏 [®] TRIM/S		2	2	2.5	2	2
퍼카독스 [®] 14-40		5	5	8	8	8
특성		A [*]	B [*]	I [*]	J [*]	K [*]
ML 1+4	MU	39.1	55.5	n.d.	n.d.	n.d.
경도	[ShA]	47	65	78	82	69
과단 신율	[%]	557	541	197	305	265
인장 강도	[MPa]	24.3	15.3	18.3	14	13.5
열 전도도	[W/m*K]	0.88	1.6	0.5	1.25	0.49
가열시 발포		n	y	y	y	n

[0206] MU = 무니 단위; n = 없음; y = 있음; n.d. = 측정되지 않음(155 MU 초과)

[0207] 실시예 A^{*} 및 B^{*} 및 I^{*} 내지 K^{*}로부터의 가황성 조성물은, 이들이 산화알루미늄(마르톡시드[®] TM-2410)을 함유하지 않기 때문에, 본 발명의 실시예에 대한 비교 시험으로서 제공된다.

[0208] 비교 실시예는, 가황물 A^{*} 및 B^{*} 및 I^{*} 내지 K^{*}가 단지 0.44 내지 1.6 W/m*K의 낮은 열 전도도를 가짐을 나타낸다.

[0209] 실시예 시리즈는 또한, 본 발명의 가황물 C 내지 E 및 G 내지 H가 비교 실시예 A^{*} 및 B^{*} 및 I^{*} 내지 K^{*}에 비해 우수한 가공성을 가짐을 나타낸다.

표 3

가황성 조성물

[0210]

실시예		L	M	N	O	P
		[중량부]				
테르반 [®] 3443 VP		100	70	100	100	100
테르반 [®] XT VP KA 8889			30			
코락스 [®] N 220		20	20	20	20	20
텀렉스 [®] C-Therm 001		60	60	60	60	60
마르톡시드 [®] TM-2410		200	200			
마르톡시드 [®] TM-1410				200	200	200
실퀘스트 [®] RC-1 실란					5	
블카실 [®] N						20
마글라이트 [®] DE		3		3	3	3
아플릭스 [®] 18		1	1	1	1	1
레노핏 [®] TRIM/S		2	2	2	2	2
퍼카독스 [®] 14-40		9	9	9	9	9
특성		L	M	N	O	P
ML 1+4	MU	120,68	117,12	137,64	115,7	139,51
경도	[ShA]	94	94	93	94	95
과단 신율	[%]	72	59	51	40	51
인장 강도	[MPa]	15,4	15,5	13,9	19	13,8
열 전도도	[W/m*K]	5,0	4,8	5,3	4,7	5,3

[0211] MU = 무니 단위

[0212] 실시예 L, M, N, O 및 P는 100 중량부의 수소화된 니트릴 고무(테르반[®] 3443 VP; 테르반[®] XT VP KA 8889), 60

중량부의 합성 흑연(팀렉스[®] C-Therm 001) 및 200 중량부의 산화알루미늄(마르톡시드[®] TM-2410; 마르톡시드[®] TM-1410)을 포함한다.

[0213] 실시예는, 모든 본 발명의 가황물 L 내지 P가 $4.5 \text{ W/m}^2\text{K}$ 초과인 높은 열 전도도를 가짐을 나타낸다.

[0214] 동일계내 실란화(실시예 0)는 개선된 인장 강도를 제공한다.

[0215] 비-관능화된 산화알루미늄(마르톡시드[®] TM-1410)을 포함하는 실시예 N은 관능화된 산화알루미늄(마르톡시드[®] TM-2410)을 갖는 실시예 L에 비해 약간 개선된 열 전도도를 갖는다.