



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월19일
(11) 등록번호 10-0874818
(24) 등록일자 2008년12월11일

(51) Int. Cl.

C08F 8/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7013487
(22) 출원일자 2003년10월15일
 심사청구일자 2007년03월15일
 번역문제출일자 2003년10월15일
(65) 공개번호 10-2003-0090744
(43) 공개일자 2003년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/012671
 국제출원일자 2002년04월16일
(87) 국제공개번호 WO 2002/83748
 국제공개일자 2002년10월24일
(30) 우선권주장
 60/284,048 2001년04월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP0181408 A

EP0458164 A

US19683396152 A1

WO199010654 A1

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 신귀임

(54) 아크릴산 에스테르 공중합체의 가교 방법

(57) 요약

본 발명에는 에스테르기의 일부를 불포화 부분을 함유하는 에스테르 또는 아미드기로 전환시키고, 그후에 황 또는 과산화물로 생성된 중합체를 경화시켜 아크릴산 에스테르의 공중합체를 가교하는 방법이 개시되어 있다. 생성된 가교된 중합체는 대개 우수한 가황물 특성을 갖고, 봉합제 및 가스켓으로서 엘라스토머 형태에 특히 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

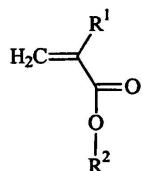
삭제

청구항 26

(a) 하기 화학식 I의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 제1 중합체를 1개 이상의 올레핀 결합을 함유하는 알코올 또는 1급 아민을 사용하여 에스테르교환 또는 아미드화시켜 상기 올레핀 결합을 함유하는 측쇄를 가진 제2 중합체를 형성하는 단계, 및

(b) 상기 제2 중합체를 황 또는過산화물을 경화제를 사용하여 가교시키는 단계를 포함하는, 중합체 가교 방법.

<화학식 I>



상기 식 중에서,

 R^1 은 메틸 또는 수소이고;

R^2 는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 제1 중합체가 엘라스토머인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 각각의 R^2 가 독립적으로, 1개 이상의 에테르 산소로 치환되거나 비치환된 탄소 원자를 1 내지 8개 함유하는 알킬인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, R^1 이 수소이고, 각각의 R^2 가 에틸, 부틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된 것이되, 단 R^2 기의 50 몰% 이상이 반드시 에틸, 부틸, 또는 이들의 조합물인 방법.

청구항 30

제26항에 있어서, 상기 공단량체가 아크릴로니트릴인 방법.

청구항 31

제26항, 제27항, 제29항 및 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 에스테르교환 반응이 수행되는 것인 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 에스테르교환 반응 촉매가 존재하는 것인 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 촉매가 테트라알킬 티타네이트 또는 주석 화합물인 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 상기 알코올이 화학식 $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2OH$ (식 중, R^3 및 각각의 R^5 는 각각 독립적으로 공유 결합, 알킬렌 또는 알킬리덴이고, R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이고, t 는 1, 2 또는 3임)을 갖는 것인 방법.

청구항 35

제31항에 있어서, 상기 알코올이 올레일, 리놀레일 또는 리놀레닐 알코올 중 하나 이상인 것인 방법.

청구항 36

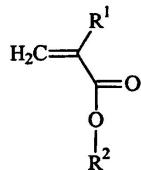
제26항에 있어서, 단계 (b) 동안 상기 제1 중합체도 존재하되, 단 상기 제2 중합체가 상기 제1 중합체 및 상기 제2 중합체의 총량의 20 중량% 이상인 방법.

청구항 37

(a) 하기 화학식 I의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 제1 중합체를 1개 이상의 올레핀 결합을 함유하는 알코올 또는 1급 아민을 사용하여 에스테르교환 또는 아미드화시켜 제조되는 제2 중합체; 및

(b) 황 또는 과산화물 경화제를 포함하는 조성물.

〈화학식 I〉



상기 식 중에서,

R^1 은 메틸 또는 수소이고;

R^2 는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 제1 중합체가 엘라스토머인 조성물.

청구항 39

제38항에 있어서, 각각의 R^2 가 독립적으로, 1개 이상의 에테르 산소로 치환되거나 비치환된 탄소 원자를 1 대지 8개 함유하는 알킬인 조성물.

청구항 40

제39항에 있어서, R^1 이 수소이고, 각각의 R^2 가 에틸, 부틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된 것이되, 단 R^2 기의 50 몰% 이상이 반드시 에틸, 부틸, 또는 이들의 조합물인 조성물.

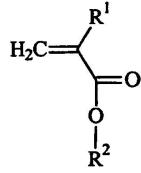
청구항 41

제38항에 있어서, 상기 공단량체가 아크릴로니트릴인 조성물.

청구항 42

제37항에 있어서, 하기 화학식 I의 화합물 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 중합체 80 중량% 이하를 더 포함하는 조성물.

〈화학식 I〉



상기 식 중에서,

R^1 은 메틸 또는 수소이고;

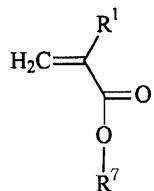
R^2 는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 43

(a) 하기 화학식 VI의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 중합체; 및

(b) 황 또는 과산화물 경화계를 포함하는 조성물.

<화학식 VI>



상기 식 중에서,

R^1 은 메틸 또는 수소이고;

R^7 은 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이되, 단 R^7 의 0.5 몰% 이상은 올레핀성 불포화 부분을 함유한다.

청구항 44

제43항에 있어서, 상기 중합체가 엘라스토머인 조성물.

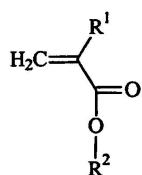
청구항 45

제44항에 있어서, 상기 중합체가 화학식 VI의 화합물 100 몰%를 필수 성분으로 포함하는 것인 조성물.

청구항 46

제43항에 있어서, 하기 화학식 I의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 중합체 80 중량% 이하를 더 포함하는 조성물.

<화학식 I>



상기 식 중에서,

R^1 은 메틸 또는 수소이고;

R^2 는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이되, 단 R^2 중 어느 것도 올레핀성 불포화 부분을 함유하지 않는다.

청구항 47

제26항에 있어서, 상기 제1 중합체가 단계 (a) 전에 건조되는 것인 방법.

청구항 48

제26항의 방법에 따른 생성물.

명세서

기술 분야

<1> 아크릴산 에스테르의 공중합체는 에스테르기의 일부를 불포화 부분을 함유하는 에스테르 또는 아미드기로 전환시키고 그후에 황 또는 과산화물로 생성된 중합체를 경화시킴으로써 가교된다.

배경기술

<2> 중합체의 가교(때때로 가황화 또는 경화로도 칭해짐)는 대개 이들의 의도된 용도를 위해 증진된 특성을 갖는 생성물을 생성한다. 이것은 중합체가 엘라스토머일 때 특히 그러하고, 엘라스토머의 경화는, 예를 들어 황 또는 과산화물에 의한 경화를 이용하여 매우 일반적으로 행해진다. 황에 의한 경화에 있어서, 일반적으로 중합체는 올레핀성 불포화 부분을 함유하고, 과산화물에 의한 경화에 있어서, 올레핀성 불포화 부분의 존재는 대개 바람직하며, 예를 들어 문헌[H. Mark, et al., Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, p. 666-698]을 참고한다.

<3> 그러나, 몇가지 유형의 엘라스토머는 올레핀성 불포화 부분을 함유하지 않고, 따라서 일반적으로 황에 의해 경화되지 않으며(않거나), 몇가지 난점을 가지고 과산화물에 의해 경화된다. 이러한 엘라스토머는 다른 경화계를 사용하여 경화된다. 예를 들어, 에틸렌/아크릴산 공중합체로 된 엘라스토머는 가교를 형성하는 1급 디아민의 사용으로 가교될 수 있으며, 예를 들어 문헌[H. Mark, et al., Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, McGraw-Hill Book Co., New York, 1985, p. 325-334]을 참고한다. 상기 가교에 있어서 보다 쉽게 가교를 형성하고(하거나) 보다 안정한 가교를 형성하도록 보조하기 위해, 카르복실산 또는 반쪽 산 에스테르와 같은 경화자리 단량체를 중합체에 공중합시킬 수 있으며, 예를 들어 미국 특허 3,883,472호 및 3,904,588호를 참고한다. 또다른 예에서, 폴리아크릴레이트 엘라스토머는 일반적으로 염소, 에폭시 및(또는) 카르복실산기를 함유하는 경화자리를 통해 가교된다. 이러한 경화자리는 중합체에 공중합된 경화자리 단량체, 예를 들어 2-클로로에틸 비닐 에테르, 비닐 클로로아세테이트, p-비닐벤질 클로라이드 또는 글리시딜 아크릴레이트로부터 얻어질 수 있으며, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, 1993 p.927] 및 [Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 1, CRC Press, New York, 1996, p.74]을 참고한다.

<4> 그러나, 당업계에서 널리 사용되는 통상적인 황 또는 과산화물 경화계를 사용하여 그러한 중합체를 가교하는 것이 대개 바람직하며, 이는 그러한 경화가 일반적인 다양한 엘라스토머를 위해 이미 많은 공장에서 이용되고 있기 때문이고(하거나), 상기 경화제가 덜 비싸며(거나) 덜 유독하기 때문이다. 상기 과산화물 또는 황 경화계를 사용하여 경화 가능한 그러한 유형의 중합체를 만들기 위해, 올레핀성 불포화 부분을 함유하는 기를 상기 중합체에 도입하는 것이 바람직하다. 상기 기는 기본적인 중합체의 특성을 훼손하지 않는 방식으로 도입되어, 중합체가 용이하게 및(또는), 경제적으로 경화될 수 있고(있거나), 생성된 가교가 안정하여, 양호한 가황물 특성을 제공하도록 하여야 한다.

<5> 폴리아크릴레이트 엘라스토머를 형성하기 위해, 올레핀성 불포화 부분을 부타디엔, 이소프렌, 알릴 말레이트, 디시클로펜테닐 아크릴레이트, 5-에틸리엔-2-노르보르넨, 또는 태트라히드로벤질 아크릴레이트와 같은 공단량체와 공중합시킴으로써 도입하는 것이 공지되어 있다. 이러한 단량체는 비싸고 몇가지 경우에 중합 반응에서 중합체에 조기 가교를 야기시킬 수 있으며, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, 1993, p. 928]을 참고한다.

<6> 또한, 중합 후에 중합체를 화학적으로 개질시킴으로써 올레핀성 불포화 부분을 함유하는 기를 도입할 수 있다. 일본 특허 출원 62-121746에는 에틸렌, 아크릴산 에스테르 및 말레산 무수물 및(또는) 말레산 반쪽 에스테르로부터 제조된 중합체를 에스테르화시켜 올레핀성 불포화 아민 또는 알코올에 의해 "개질"시킨 후, 황 또는 과산화물 경화를 이용하여 경화시키는 방법이 기재되어 있다. 아크릴산 에스테르 반복 단위만을 함유하는 중합체는 전혀 언급되어 있지 않다.

<7> 독일 특허 출원 3,715,027 A1에는 에틸렌과 아크릴산 및(또는) 에스테르 및 임의로 말레산 무수물과 같은 그밖의 단량체의 다양한 공중합체, 다중 불포화 부분을 가진 것들을 비롯한 올레핀 알코올과 이들 공중합체의 반응, 및 대개 산화 촉매의 존재하에 산화(예를 들어, 공기와의 반응)에 의한 이들의 후속 가교가 기재되어 있다. 중합체는 열경화성 용융 접착제로서 유용하다. 황 또는 과산화물에 의한 경화에 대한 언급은 없다. 미국 특허 5,736,616호는 펜던트 불포화 부분을 함유하는 중합체를 산소 스케빈져(산소와 반응함)로서 사용하는 점에 있어서, 독일 특허 출원 3,715,027과 유사하다. 중합체는 에틸렌 및 아크릴산 에스테르 및(또는) 산을 중합하고 그 후에 생성된 중합체를 불포화 알코올을 사용하여 에스테르화 또는 에스테르교환시킴으로써 만들어 진다. 황 또는 과산화물에 의한 경화를 이용한 중합체의 경화는 언급되어 있지 않다.

<8> 미국 특허 5,093,429호에는 에틸렌, 아크릴산 에스테르, 및 중합 후에도 잔존하는 불포화 부분을 함유하는 공중합 가능한 단량체(예를 들어 공중합 가능한 이중 결합 및 중합 반응에서 비반응성인 이중 결합을 가짐)의 직접적인 공중합, 또는 에틸렌 및 아크릴산 에스테르, 및 이후에 불포화 알코올 또는 아민과 반응하여 불포화 부분을 중합체에 부착시킬 수 있는 또다른 공중합 가능한 단량체의 공중합에 의한, 올레핀성 불포화 부분을 함유하는 중합체의 제조 방법이 기재되어 있다. 그후에 불포화 부분을 함유하는 중합체는 황 또는 과산화물 경화계를 사용하여 가교될 수 있다. 올레핀성 불포화 부분에 부착되기 위한 자리로서 아크릴산 에스테르의 사용은 전혀 언급되어 있지 않다.

<9> 몇가지 예에서, 상기의 몇가지 문헌에 있는 경화자리 단량체로부터 생성된 가교는 원하는 만큼 안정하지는 않는데, 이는 가교 가능한 기(예를 들어, 올레핀성 불포화 부분)들 사이의 결합이 원하는 만큼 안정하지 않기 때문이다. 미국 특허 4,399,263호에는, 예를 들어 160°C 초과의 온도에서 에틸렌/알킬 아크릴레이트/말레산 에스테르 중합체가 산-에스테르 경화자리에서 내부 반응에 의해 무수물 잔기를 형성하는 것이 기재되어 있다. 가교는 충분히 안정할 수 없는데, 이는 경화 가능한 관능기를 중합체에 부착시키는 경화자리 단량체 및(또는) 중합체 개질제가 기를 원하지 않는 반응을 촉매화하는 조성물로 혼입시키기 때문이다.

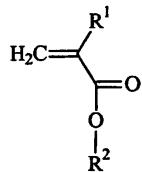
<10> <발명의 개요>

<11> 본 발명은

<12> (a) 하기 화학식 I의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 제1 중합체를 1개 이상의 올레핀 결합을 함유하는 알코올 또는 1급 아민을 사용하여 에스테르교환 또는 아미드화시켜, 상기 올레핀 결합을 함유하는 측쇄를 가진 제2 중합체를 형성하는 단계, 및

<13> (b) 상기 제2 중합체를 황 또는 과산화물 경화계를 사용하여 가교시키는 단계를 포함하는, 중합체의 가교 방법에 관한 것이다.

화학식 I



<14>

<15> 상기 식 중에서,

<16> R^1 은 메틸 또는 수소이고;

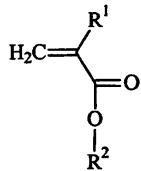
<17> R^2 는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이다.

<18> 또한, (a) 하기 화학식 I의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰

% 이하를 필수 성분으로 포함하는 제1 중합체를 1개 이상의 올레핀 결합을 함유하는 알코올 또는 1급 아민을 사용하여 에스테르교환 또는 아미드화시켜 제조된 제2 중합체; 및

<19> (b) 황 또는 과산화물 경화계를 포함하는 조성물이 본 명세서에 개시되어 있다.

<20> <화학식 I>



<21>

<22> 상기 식 중에서,

<23> R¹은 메틸 또는 수소이고;

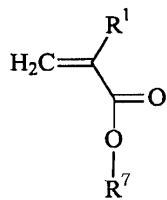
<24> R²는 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이다.

<25> 본 명세서에 개시된 또다른 조성물은

<26> (a) 하기 화학식 VI의 화합물 약 60 몰% 이상, 및 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 및 카르복실산으로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 관능기를 함유하는 올레핀 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 공단량체 약 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함하는 중합체; 및

<27> (b) 황 또는 과산화물 경화계를 포함한다.

화학식 VI



<28>

<29> 삭제

<30> 상기 식 중에서,

<31> R¹은 메틸 또는 수소이고;

<32> R⁷은 히드로카르빌, 치환된 히드로카르빌, 또는 이들의 혼합물이되, 단 R⁷의 0.5 몰% 이상은 올레핀성 불포화 부분을 함유한다.

발명의 상세한 설명

<33> 본 명세서에는 특정 용어들이 사용되고, 이들은 하기와 같이 정의된다.

<34> 히드로카르빌은 탄소 및 수소만을 함유한 1가의 라디칼을 의미한다. 달리 명기되지 않는다면, 탄소 원자를 1 내지 30개 함유하는 것이 바람직하다.

<35> 치환된 히드로카르빌은 아미드화, 에스테르교환 및 가교 반응을 간섭하지 않는(적합한 것으로서) 1종 이상의 치환체(관능기)를 함유하는 히드로카르빌을 의미한다. 사용될 수 있는 치환체로는 옥소(케토), 할로, 에테르 및 티오에테르를 들 수 있다. 달리 명기되지 않는다면 탄소 원자를 1 내지 30개 함유하는 것이 바람직하다.

- <36> 탄화수소 올레핀은 탄소와 수소만을 함유한 중합 가능한 올레핀을 의미한다.
- <37> 올레핀성 이중 결합은 방향족 고리의 일부가 아닌 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다. 올레핀성 이중 결합은, 특히 과산화물에 의한 경화가 이용될 때, 1개 이상의 알릴성 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.
- <38> 아크릴산 에스테르는 화학식 I의 화합물을 의미한다.
- <39> 이중합체는 2종의 단량체로부터 유도된 반복 단위를 함유하는 공중합체를 의미한다.
- <40> 통상적인 황 경화계는 황 화학을 이용하여 불포화 중합체를 경화시키는 임의의 통상적인 공지된 경화계를 의미하며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 인용된 문헌[H. Mark, et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, McGraw-Hill Book Co., New York, 1989, p. 666-698], 및 문헌[W. Hoffmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967]을 참고한다. 경화계는 통상적인 촉진제 및 그밖의 화합물을 포함할 수 있고, 자유 황을 갖거나 갖지 않을 수 있다.
- <41> 과산화물 경화계는 유기 과산화물을 사용하여 불포화 중합체를 경화시키는 임의의 통상적인 공지된 경화계(이들은 또한 불포화 부분을 함유하지 않는 중합체를 경화시킬 수 있음)를 의미하며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 인용된 문헌[W. Hoffmann, Vulcanization and Vulcanizing Agents, MacLaren & Sons, Ltd., London, 1967]을 참고한다. 과산화물의 존재 이외에, 보조제라 불리는 그밖의 통상적인 성분 또한 존재할 수 있다.
- <42> 엘라스토머성 또는 엘라스토머는 용융점(T_m) 50°C 이상인 임의의 중합체 미세결정의 용융열이 5 J/g, 보다더 바람직하게는 약 2 J/g이고, 바람직하게는 중합체성 미세결정이 25°C에서 존재하지 않고, 중합체의 유리 전이 온도(T_g)가 약 50°C 미만, 보다더 바람직하게는 약 20°C 미만, 특히 바람직하게는 약 0°C 미만인 것을 의미한다. 중합체의 T_m 및 용융열은 가열 속도 10°C/분에서 ASTM 방법 D3451로 측정되고 T_m 이 용융 흡열의 최고점으로서 취해진 반면, 중합체의 T_g 는 가열 속도 10°C/분에서 ASTM 방법 E1356을 사용하여 측정되고 T_g 로서 중간점 온도를 취한다. 상기 모두는 중합체의 두번째 가열 중에 측정된다.
- <43> 본 발명의 제1 중합체는 화학식 I에 따른 아크릴레이트 단량체 단위, 및 비-아크릴레이트 단량체 단위 40 몰% 이하를 필수 성분으로 포함한다. 화학식 I에서, 바람직하게는 R^1 은 수소이고, R^2 는 히드로카르빌, 보다더 바람직하게는 에테르 산소로 임의로 치환된, 탄소 원자를 1 내지 8개 함유하는 알킬이다. 제1 중합체의 아크릴레이트 잔기가 아크릴레이트 단량체의 혼합물일 수 있다는 것, 즉, 중합체 중 R^2 기 모두가 동일할 필요는 없다는 것은 당업자에 의해 이해될 것이다. 바람직한 실시양태에서, R^2 기는 에틸 또는 부틸, 또는 이 둘의 조합물이다. 에틸 또는 부틸 아크릴레이트와의 조합에 있어서 추가의 아크릴레이트 단량체를 약 50 몰% 이하 사용하여 생성된 중합체의 특성에 대해 하나 또는 또다른 원하는 개질을 수행하는 것이 당업계에 널리 공지되어 있다. 바람직한 추가의 아크릴레이트 단량체로는 메톡시 에틸 아크릴레이트, 메톡시 에틸 아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 제1 중합체로는 엘라스토머가 바람직하다.
- <44> 본 발명의 제1 중합체는 추가로 1종 이상의 아크릴레이트 단량체와, 방향족 탄화수소 올레핀; 아크릴로니트릴; 염소, 에폭시 또는 카르복실산기를 함유하는 올레핀 경화자리 단량체; 및 알킬이 탄소 원자를 2 내지 8개 함유하는 시아노알킬 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 비아크릴레이트 단량체 40 몰% 이하의 공중합체일 수 있다. 아크릴로니트릴은 바람직한 비아크릴레이트 공단량체이다.
- <45> 염소, 에폭시 또는 카르복실산기를 함유하는 유용한 단량체로는 2-클로로에틸 비닐 에테르, 비닐 클로로아세테이트, p-비닐벤질 클로라이드, 아크릴산, 메타크릴산, 알릴 클리시딜 에테르, 클리시딜 아크릴레이트, 및 클리시디닐 메타크릴레이트를 들 수 있다. 유용한 방향족 탄화 수소 올레핀으로는 스티렌, α -메틸스티렌, 및 치환된 스티렌을 들 수 있다.
- <46> 올레핀 결합을 함유하는 유용한 알코올로는 화학식 $H(CH_2)_pCH=CH(CH_2)_qCH_2OH$ (II)(여기서, p 는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, q 는 0 또는 1 내지 30의 정수임), $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2OH$ (III)(여기서, R^3 및 각각의 R^5 는 각각 독립적으로 공유 결합, 알킬렌 또는 알킬리덴이고, R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이고, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 20개 함유하며, t 는 1, 2 또는 3임)의 알코올을 들 수 있다. 화학식 (II)가 바람직한 알코올이고, 화학식 (II)에서 p 가 0이고(이거나) q 가 5 내지 17이거나, p 가 8이고 q 가 7인 것이 바람직하다. 상기 알코올은 1급 또는 2급 알코올인 것이 바람직하며, 이들이 1급 알코올인 것이 보다 더 바람직하다. 알코올의 혼합물, 예를 들어, 올레일, 리놀레일 및 리놀레닐 알코올의 혼합물을 사용할 수 있

다. 특히 바람직한 알코올로는 10-운데센-1-올, 올레일 알코올, 시스-3,7-디메틸-2,6-옥타디엔-1-올 및 3-메틸-2-부텐올을 들 수 있다.

<47> 올레핀 결합을 함유하는 유용한 1급 아민으로는 화학식 $H(CH_2)_pCH=CH(CH_2)_qCH_2NH_2$, (IV)(여기서, p는 0 또는 1 내지 10의 정수이고, q는 0 또는 1 내지 30의 정수임), $HR^3(CR^4=CR^5R^6)_tCH_2NH_2$ (V)(여기서, R^3 및 각각의 R^5 는 각각 독립적으로 공유 결합, 알킬렌 또는 알킬리텐이고, R^4 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬이며, (적합한 경우) R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 탄소 원자를 1 내지 20개 함유하고, t는 1, 2 또는 3임)의 아민을 들 수 있다. 화학식 (IV)가 바람직한 1급 아민이고, 화학식 (IV)에서 p는 0 이고(하거나) q는 5 내지 17이거나, p는 8이고 q는 7인 것이 바람직하다.

<48> 불포화 알코올 또는 1급 아민과 제1 중합체의 반응은 일반적으로 승온에서 수행되고, 제1 중합체와 반응할 기회가 있기 전에, 알코올 또는 아민이 휘발되지 않는 것이 바람직하기 때문에, 상기 화합물의 비등점은 휘발화를 상대적으로 늦추도록 충분히 높은 것이 바람직하다. 물론, 이는 아민 또는 알코올이 그의 비등점이 비교적 높아지게끔 하는 분자량을 갖는 것을 의미한다. 따라서 제1 중합체의 반응(단계 (a))을 위한 불포화 1급 아민 또는 불포화 알코올의 대기 비등점(필요에 따라 더 낮은 압력에서 비등점으로부터 외삽됨)은 공정 온도의 초과, 보다더 바람직하게는 약 50°C 초과가 바람직하다. 올레핀성 불포화 알코올은 제1 중합체와의 바람직한 반응물이다.

<49> 제1 중합체는 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민과 반응하여, 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민이 중합체 상의 측쇄가 되는 중합체를 형성한다(제2 중합체 형성). 알코올이 사용된다면, $-OR^2$ 기가 알코올로부터 유도된 기로 치환되는 에스테르교환이 일어난다(알코올은 히드록실 수소 원자를 잃음). 1급 아민이 사용된다면, $-OR^2$ 기가 1급 아민으로부터 유도된 기로 치환되는 아민화가 일어난다(1급 아민은 아미노 질소 원자 상의 수소 원자 중 하나를 잃음). 제1 중합체와의 반응에 첨가된 알코올 및(또는) 아민의 총량은 원하는 에스테르교환 및(또는) 아미드화 정도 및 제1 중합체와 실제로 반응한 알코올 및(또는) 1급 아민의 백분율에 따라 달라질 것이다. 일반적으로 이것은 사용된 제1 중합체 중에 존재하는 반복 단위 (I)의 0.1 내지 100 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 약 50 몰%, 보다더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 35 몰%, 특히 바람직하게는 약 1 내지 약 20 몰%의 범위일 것이다. 반응 속도를 증가시키기 위해, 첨가된 알코올 및(또는) 아민의 양은 반복 단위 (I)의 100%를 초과할 수 있지만, 이것은 다른 결과를 야기할 수 있다(하기 참고).

<50> 제1 중합체의 반응은 에스테르교환 및(또는) 아미드화가 일어나는 어떠한 온도에서라도 수행될 수 있으며, 약 100°C 내지 약 350°C, 바람직하게는 약 140°C 내지 약 280°C, 보다더 바람직하게는 약 180°C 내지 약 260°C 범위가 유용하다. 온도는 중합체의 분해가 심각하게 일어나는 온도를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 필요한 온도는 에스테르교환 또는 아미드화 반응을 위한 촉매의 사용에 영향 받을 수 있다. 이러한 반응을 위해 통상적으로 사용될 수 있는 임의의 촉매가 사용될 수 있되, 단 이것은 중합체의 후속 가교를 중지시켜서는 안된다. 예를 들어, 알킬 티타네이트, 아연 아세테이트, 알칼리 금속 알콕시드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석(II) 옥토에이트, 부틸주석산 및 (그밖의) Ti, Sn, Zn, Mn 및 Pb 화합물과 같은 공지된 에스테르교환 반응 촉매가 사용될 수 있다. 알칼리 금속 알콕시드와 같은 몇가지 화합물(이런 종류의 에스테르교환 반응 촉매의 용도에 대한 미국 특히 5,656,692호 참고)은 가교 반응을 느리게 할 수 있다. 바람직한 촉매로는 테트라부틸 티타네이트와 같은 테트라알킬 티타네이트, 및 디부틸주석 디라우레이트가 있다. 일반적인 촉매의 양은, 예를 들어 제1 중합체의 0.03 내지 5 중량%, 보다더 일반적으로는 제1 중합체의 0.1 내지 2 중량%로 사용될 수 있다. 촉매는 소량의 불활성 액체 화합물 또는 약간의 올레핀성 불포화 화합물에 용해되어 상기 화합물과 제1 중합체를 혼합할 수 있다. 불활성 액체로는 크실렌, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠 및 이소두렌과 같은 방향족 탄화수소, 및 o-디클로로벤젠과 같은 염소화된 탄화수소를 들 수 있다. 이러한 촉매의 사용은 대개 반응을 유발시키기 위해 필요한 온도 및(또는) 시간을 감소시킨다.

<51> 에스테르교환 반응은 평형 반응이기 때문에 반응의 완료로 이어지게 하기 위해서는 반응으로부터 부산물 알코올 R^2OH 를 제거하는 것이 바람직할 것이다. 이것은 상기 (일반적으로 휘발성) 알코올을 휘발시킴으로써 행해질 수 있다. 진공을 적용하고(하거나) 사용된 불활성 기체 스윕(sweep)을 사용하여 상기 부산물을 제거하게 할 수 있다. 또한 불활성 기체 대기는 반응 동안 변색 및(또는) 그밖의 분해를 방지하게 할 수 있다.

<52> 에스테르교환/아미드화는 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 알코올 및(또는) 아민과 제1 중합체의 혼합을 완결시키기 위해 상기 물질들 모두(및 존재한다면 촉매)를 용매에 용해시키고 부산물 알코올을 용액으로부터 증발시

킬 수 있다. 이것이 균일한 반응이 되게 하는 양호한 방법일 수 있는 반면, 중합체의 용해 및 용액으로부터 이들의 회수는 대개 비싼 공정이며, 따라서 그밖의 방법이 바람직할 수 있다. 한가지 방법은 중합체 혼합 장치에서 (중합체의 용융점 및(또는) T_g (있다면)초과의 온도에서) 중합체를 혼합하는 동안 중합체를 가열하는 것이다. 중합체가 혼합기에 의해 혼합되는 동안, 알코올 및(또는) 아민 (및 사용된다면 촉매)을 첨가하고, 반응이 원하는 정도에 이를 때까지 혼합을 계속할 수 있다.

<53> 보다 더 바람직한 방법은 제1 중합체, 알코올 및(또는) 아민, 및 촉매(존재한다면)를 공급하고, 가열하고, 혼합하고 일축 또는 이축 스크류 압출기 또는 유사한 장치 내에서 반응시키는 연속적인 공정이다. 스크류형 배치는 다양한 성분들을 균일하게 혼합하여 균일한 제2 중합체의 생성이 보장되도록 선택되는 것이 바람직하다. 스크류 형태는 비반응된 올레핀성 불포화 화합물의 손실을 최소화하기 위해 설계된 1개 이상의 반응 대역을 제공하여야 한다. 압출기 내에서의 온도 및 체류 시간은 원하는 반응 정도가 얻어지도록 제어된다. 압출기 내에서, 진공 구역 또는 출입구는 부산물 알코올 R^2OH 를 제거하기 위해 사용될 수 있고, 압출기의 출구 말단에서 생성물 중합체로부터 비반응된 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민을 제거하기 위해 사용될 수도 있다. 일반적으로 압출기에서의 체류 시간은 (원한다면) 가열된 파이프 및(또는) 용융 펌프에서의 추가의 체류 시간 약 20분 이하와 함께 약 20초 내지 약 5분, 바람직하게는 1 내지 2분이다.

<54> 그후에 제2 중합체를 불포화 (올레핀) 중합체를 위한 통상적인 황 또는 과산화물에 의한 경화를 이용하여 경화시킬 수 있다. 제1 중합체(반응 전) 및(또는) 제2 중합체는, 제1 중합체 중에 존재하여 아미드화/에스테르교환을 간섭하지 않거나 제2 중합체 중에 존재하여 경화를 간섭하지 않는다면, 열가소성 수지 또는 엘라스토머 중에 일반적으로 존재하는 그밖의 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다량의 오일은 일반적으로 과산화물에 의한 경화를 이용할 때 존재하지 않는데, 이는 이들이 대개 경화를 늦추고(거나) 경화를 간섭하기 때문이다. 상기 물질들로는 카본 블랙, 점토, 활석, 유리 섬유 및 실리카와 같은 충전제/보강제, 황산칼슘 및 TiO_2 와 같은 안료 또는 착색제, 항산화제, 항옥소제, 오일, 가소제, 이형제 등을 들 수 있다. 과산화물 경화는 대개 트리알릴 이소시아누레이트 또는 "HVA-2"(m-페닐렌-비스-말레이이미드), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 아크릴레이트, 및 트리알릴 시아누레이트와 같은 보조제를 사용하여 경화를 가속시키고(거나) 가황물의 특성을 개선시킨다.

<55> 본 명세서에 기재된 방법으로 제조된 가교된 중합체는 신규한 것이다. 또한 제2 중합체 및 황 경화제 또는 과산화물 경화제를 함유하는 조성물도 신규한 것이다.

<56> 제1 중합체 및 제2 중합체를 혼합하고 그후에 황 또는 과산화물 경화제, 바람직하게는 과산화물 경화제를 사용하여 경화시킬 수도 있다. 상기 혼합물 중 제2 중합체는 존재하는 제1 및 제2 중합체의 총량을 기준으로 하여, 존재하는 중합체의 약 20 중량% 이상인 것이 바람직하다. 놀랍게도, 올레핀성 불포화 부분을 함유하는 성분을 덜 함유하는 혼합물 조차도, 중합체는 여전히 빠르게 경화되고 양호한 특성을 가진 가황물을 제공한다.

<57> 제2 중합체의 가황물은 양호한 특성을 가지고 있지만, 모든 경화 반응의 생성물과 유사하게, 이러한 특성을 사용된 경화 및 출발 중합체 성분에 따라 다양할 수 있다. 형성된 가교의 안정성에 대한 적합한 테스트는 주어진 온도에서의 압축 영구 변형 시험이다. 이런 종류의 테스트에서는 특정 온도로 가열하는 동안 (일반적으로 경화된) 중합체 부분에 압축 응력을 가한다. 주어진 시간 후 응력을 완화시키고, 상기 부분을 냉각시킨다. 상기 부분이 회복되지 않는 변형의 정도가 압축 영구 변형률이고, 숫자가 낮을수록 가교는 채배열 또는 단순 파괴에 대해 보다 안정하다. 이 테스트는 봉합제 및 가스켓(gasket)과 같은, 압축하에 사용될 수 있는 부분을 위해 특히 중요하다.

<58> 본 발명에서 사용된 특정 경화제 이외에, 제2 중합체 중의 반응된 및 비반응된 알코올 또는 아민의 특성이 그의 압축 영구 변형률에 크게 영향을 미친다는 것이 밝혀졌다. 반응된 알코올 또는 아민의 몰 백분율이 비교적 높을 때 압축 영구 변형률은 더 낮다. 따라서 제2 중합체는 반응된 올레핀성 불포화 알코올 또는 1급 아민을 약 70 몰% 이상, 보다더 바람직하게는 약 80 몰% 이상, 특히 바람직하게는 약 90 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 더 높은 수준의 반응은 용융된 중합체를 진공, 예를 들어 압출기 내의 진공 구역에 둠으로써 달성할 수 있다. 반응된 및 비반응된 알코올 및(또는) 아민의 특성은 NMR 분광학에 의해 측정될 수 있다(하기 참고).

<59> 또한 본 발명에서 제1 중합체를 건조한 후 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 아민과 반응시키면, 제2 중합체 중 비반응된 알코올 및(또는) 아민의 양이 감소된다는 것이 밝혀졌다. 따라서 제1 중합체를 건조한 후 반응시키는 것이 바람직하다. 건조 전에, 중합체는 물을 약 0.2 내지 약 0.8% 함유할 수 있다. 중합체를 진공 오븐에서 건조할 수 있으며, 진공 및 느린 질소 정화와 함께, 80°C에서 밤새도록 건조하는 것은 물의 함량을 약 0.01%로

감소시킬 수 있으며, 주위 조건에 1 또는 2일 동안 노출시킨 후에는 약 0.05%로 상승할 수 있다. 또한 중합체를 임의의 그밖의 성분없이, 2개 이상의 압출기 대역에 걸쳐 위치한 배출구 상의 진공을 빼는 동안, 압출기를 통과시켜 건조할 수 있다. 스크류는 200 내지 250 rpm 또는 임의의 통상적인 속도로 작동될 수 있고, 온도 프로필을 중합체의 출구 온도가 약 200°C가 되게 맞출 수 있다. 이러한 조건하에, 수분 함량을 약 0.01 내지 0.02%로 감소시킬 수 있다. 또한 건조를 압출기의 역(공급) 말단에서 수행한 후 올레핀성 불포화 화합물 및 촉매(사용된다면)를 도입할 수 있다. 압출기의 제1 몇몇 대역에서 중합체를 가열한 후, 수분을 배출구에서 제거한 뒤, 용융된 봉합제는 압출기의 다음 대역에서 일어나는 에스테르교환 또는 아미드교환으로부터 건조 공정을 분리시키도록 설계된다. 용융된 봉합제는 압출기 스크류로 도입된 발포제 고리 또는 역 원소로 구성될 수 있다.

<60>

본 발명에서 낮은 압축 영구 변형률을 이루기 위해, 반응된 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민이 최소한의 농도로 제2 중합체 중에 존재해야 하는 것이 밝혀졌다. 이것은 황 경화계를 사용할 때 특히 그러하다. 바람직하게는 반응된 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민이 제2 중합체의 30 mmol/100 g 이상, 보다 더 바람직하게는 제2 중합체의 약 35 mmol/100 g 이상 존재해야 한다. 비반응된 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민의 저함량 조합, 및 반응된 올레핀성 불포화 알코올 및(또는) 1급 아민의 최소한의 바람직한 양은 대개 최적의 (가장 낮은) 압축 영구 변형률 및(또는) 빠른 경화 속도를 야기시킨다.

<61>

제2 중합체의 또다른 바람직한 조성물에서는, R^7 의 약 0.5 몰% 이상, 바람직하게는 약 1.0 몰% 이상, 특히 바람직하게는 약 2.0 몰% 이상이 올레핀성 불포화 부분을 함유하는 것이 바람직하다.

실시예

<62>

350 mL 공동에 3-조각 프레프 믹서(Prep Mixer; 등록상표) 및 압연기 날이 장착된 브라벤더 플라스티코더(Brabender Plasticorder; 등록상표)(미국 뉴저지주 사우스 핵谶색 소재의 C. W. 브라벤더 인스트러먼트 인크(Instruments, Inc.))를 200°C로 예열하였다. 질소 블랭킷하에, 압연기 날을 감소된 속도로 회전시키면서, 폴리에틸 아크릴레이트 엘라스토머 225 g 및 ω -운데실레닐 알코올 25.0 g을 브라벤더에 첨가하였다. 압연기 날의 속도를 75 rpm으로 증가시키고 온도가 200°C로 다시 상승할 때까지 약 10분 동안 혼합을 계속하였다. 200°C의 반응물과 함께, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠 중 25%(w/w) 티타늄 테트라-n-부톡시드 2.1 mL를 조금씩 첨가하고, 추가의 20분 동안 혼합을 계속하였다. 그후에 혼합기 날을 중지시키고, 헤드를 분해하고, 생성물을 방출하였다. 몇가지 에틸기는 ω -운데실레닐 알코올의 불포화 히드로카르빌기로 치환되었다. 이론적 제약내에서(알코올이 100% 반응한다면), 에틸기의 6.5%가 치환되었다.

<63>

먼저 상기 얻어진 생성물 100 g을 산화아연 5 g, 스테아르산 1 g, 나우가드(Naugard; 등록상표) 445 4,4'-비스(알파, 알파-디메틸벤질)디페닐아민 1 g, SRF N-774 반-보강로 블랙 60 g, 황 1.5 g, 2-메캅토벤조티아졸 0.5 g, 및 티오넥스(Thionex; 등록상표) 테트라메틸 티우람 일황화물 1.5 g과 함께 고무 분쇄기 상에서 배합함으로써 황에 의해 경화시킨 후, 생성된 화합물을 160°C에서 20분 동안 가압 경화시켰다.

<64>

압축 영구 변형 테스트를 위해, 압축 영구 변형용 펠렛을 160°C에서 20분 동안 가압 경화시키고 이중 일부를 160°C에서 4시간 동안 오븐내에서 추가로 후속 경화시켰다. 대조 샘플은 폴리에틸 아크릴레이트로부터 동일한 황 화합물 기재의 방법으로 고무 분쇄기 상에서 유사하게 경화시켜 제조하였고, 펠렛을 유사하게 경화시키고 임의로 후속 경화시켰다. 본 발명의 조성물은 아세톤과 같은 용매에서 더 높은 불용성 가진 대조군보다 더 우수한 경화 상태 및 더 양호한 압축 영구 변형 저항을 나타내었다.

<65>

상기 기재된 것 처럼 먼저 브라벤더로부터 얻어진 생성물의 두번째 분취량 100 g을 반프레(Vanfre; 등록상표) VAM 폴리옥시에틸렌 옥타데실 에테르 포스페이트 0.5 g, 아르멘(Armeen; 등록상표) 18D 옥타데실 아민 0.5 g, 스테아르산 1.5 g, 나우가드(Naugard; 등록상표) 445 1.0 g, SRF 블랙 N-774 65 g, TP-759 폴리에테르/에스테르 가소제 5.0 g, 불컵(Vulcup; 등록상표) 2,2-비스(t-부틸페옥시)디이소프로필 벤젠 2.5 g, 및 HVA-2 N,N'-m-페닐렌 디말레이미드 1.0 g과 함께 고무 분쇄기 상에서 먼저 배합함으로써 과산화물에 의해 경화시킨 후, 177°C에서 15분 동안 가압 경화시켰다.

<66>

압축 영구 변형 테스트를 위해, 압축 영구 변형용 펠렛을 177°C에서 15분 동안 가압 경화시키고 이들 중 일부를 177°C에서 4시간 동안 오븐내에서 추가로 후속 경화시켰다. 대조 샘플은 폴리에틸 아크릴레이트로부터 상기 기재된 것과 동일한 과산화물 유형의 경화 방법으로 고무 분쇄기 상에서 유사하게 경화시켜 제조하였고, 펠렛을 유사하게 경화시키고 임의로 후속 경화시켰다. 진동 원판 유변물성측정기 데이타(ASTM D2084)는 브라벤더내에서 제조된 생성물이 중합체에 부착된 불포화 부분을 함유하지 않는 제2 폴리에틸 아크릴레이트 대조 샘플보다

더 빨리 경화된 것을 보여주었다. 브라벤더 내에서 만들어진 생성물로부터 제조된 조성물은 제2 대조군보다 더 우수한 경화 상태를 나타내었으며, 대조군보다 더 양호한 압축 영구 변형 저항을 가졌다.