



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월12일

(11) 등록번호 10-1593230

(24) 등록일자 2016년02월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/18 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-0063879
- (22) 출원일자 2009년07월14일
 심사청구일자 2014년06월17일
- (65) 공개번호 10-2010-0008346
- (43) 공개일자 2010년01월25일
- (30) 우선권주장
 08012767.3 2008년07월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2001055471 A
 JP11269336 A
 JP2007063429 A
 WO2007049651 A1

- (73) 특허권자
 란세스 도이치란트 게엠베하
 독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
- (72) 발명자
 조데만, 마티아스
 독일 데-51503 뢰스라쓰 베르기슈 란드스트라췌
 89베
 메즈거, 마틴
 독일 데-51399 부르웨이드 벤닝하우젠 55
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 가황성 중합체 조성물

(57) 요약

폴리아민 가교제와 특정 가교 촉진제의 특별한 조합을 특징으로 하는 신규 가황성 중합체 조성물이 제공된다. 또한, 특히 물딩 또는 성형 부품 형태의, 상기 중합체 조성물 기재의 중합체 가황물 및 그러한 중합체 가황물의 제조 방법이 제공된다.

(72) 발명자

웅, 크리스토퍼

미국 77632 텍사스주 오렌지 샤세 벤드 드라이브
2233

브란다우, 스펜

독일 데-41542 도르마겐 세인트-안드레-스트라쎄 8

클림펠, 미하엘

프랑스 67610 라 완체누 튀 드 리드

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:

(ia) 중합체 기준으로 45 내지 75 중량%의 1종 이상의 디엔 단량체,

(ib) 중합체 기준으로 20 내지 50 중량%의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및

(ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 1.5 내지 10 중량% 범위의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;

(ii) 헥사메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민 카르바메이트, 테트라메틸렌 펜타민, 헥사메틸렌 디아민-신남알데히드 부가물 또는 헥사메틸렌 디아민-디벤조에이트 염, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 또는 4,4'-메틸렌 비스(o-클로로아닐린), 또는 이소프탈산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 또는 세바크산 디히드라지드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및

(iii) 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기

를 포함하는 가황성 중합체 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (iv) 성분으로서 1종 이상의 산화방지제 및 (v) 성분으로서 1종 이상의 충전제를 더 포함하는 가황성 중합체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 (i)로서,

(ia) 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔 또는 1,4-헥사디엔,

(ib) 아크릴로니트릴, α -클로로 아크릴로니트릴, α -브로모 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 에타크릴로니트릴, 및

(ic) 제3 단량체로서 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르

로부터 유도된 수소화 또는 비-수소화된 니트릴 중합체

를 포함하는 가황성 중합체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 산소 원자를 통해 카르보닐기에 결합된 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 또는 -디에스테르 단량체의 유기기가 알킬기, 시클로알킬기, 알킬 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 여기서 상기 알킬기의 탄소수는 2 내지 6의 범위이고, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 6 내지 10의 범위이고, 상기 알킬 시클로알킬기의 탄소수는 7 내지 10의 범위인 가황성 중합체 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 하기 단량체 중 1종 이상이 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 (ic)로서 사용되는 것인 가황성 중합체 조성물.

- * 말레산 모노알킬 에스테르;
- * 말레산 모노시클로알킬 에스테르;
- * 말레산 모노알킬시클로알킬 에스테르;
- * 말레산 모노아릴 에스테르;
- * 말레산 모노 벤질 에스테르;
- * 푸마르산 모노알킬 에스테르;
- * 푸마르산 모노시클로알킬 에스테르;
- * 푸마르산 모노알킬시클로알킬 에스테르;
- * 푸마르산 모노아릴 에스테르;
- * 푸마르산 모노 벤질 에스테르;
- * 시트라콘산 모노알킬 에스테르;
- * 시트라콘산 모노시클로알킬 에스테르;
- * 시트라콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르;
- * 시트라콘산 모노 아릴 에스테르;
- * 시트라콘산 모노 벤질 에스테르;
- * 이타콘산 모노 알킬 에스테르;
- * 이타콘산 모노시클로알킬 에스테르;
- * 이타콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르;
- * 이타콘산 모노 아릴 에스테르;
- * 이타콘산 모노 벤질 에스테르;
- * 메사콘산 모노알킬 에스테르.

청구항 6

제1항에 있어서, 하기 단량체 중 1종 이상이 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 (ic)로서 사용되는 것인 가황성 중합체 조성물.

- * 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노프로필 말레에이트 및 모노 n-부틸 말레에이트;
- * 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트 및 모노시클로헵틸 말레에이트;
- * 모노메틸시클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트;
- * 모노페닐 말레에이트;
- * 모노벤질 말레에이트;
- * 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노프로필 푸마레이트 및 모노 n-부틸 푸마레이트;
- * 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레이트 및 모노시클로헵틸 푸마레이트;
- * 모노메틸시클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트;
- * 모노페닐 푸마레이트;
- * 모노벤질 푸마레이트;
- * 모노메틸 시트라코네이트, 모노에틸 시트라코네이트, 모노프로필 시트라코네이트 및 모노 n-부틸 시트라코네이트;

- * 모노시클로펜틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트 및 모노시클로헵틸 시트라코네이트;
- * 모노메틸시클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트;
- * 모노페닐 시트라코네이트;
- * 모노벤질 시트라코네이트;
- * 모노메틸 이타코네이트, 모노에틸 이타코네이트, 모노프로필 이타코네이트 및 모노 n-부틸 이타코네이트;
- * 모노시클로펜틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트 및 모노시클로헵틸 이타코네이트;
- * 모노메틸시클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트;
- * 모노페닐 이타코네이트;
- * 모노벤질 이타코네이트;
- * 메사콘산 모노에틸 에스테르.

청구항 7

제1항에 있어서, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체로서 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 또는 메사콘산을 사용하는 가황성 중합체 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체로서 말레산, 푸마르산, 이타콘산 또는 시트라콘산의 무수물을 사용하는 가황성 중합체 조성물.

청구항 9

제3항에 있어서, 수소화 또는 비-수소화된 니트릴 중합체가 n-부틸 아크릴레이트, 방향족 비닐 단량체, 불소-함유 비닐 단량체 또는 공중합성 노화방지제의 반복 단위를 더 함유하는 것인 가황성 중합체 조성물.

청구항 10

중합체 (i)을 1종 이상의 폴리아민 가교제 (ii) 및 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기 (iii)과 혼합하는 것을 포함하는, 제1항에 따른 가황성 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 11

- (ia) 중합체 기준으로 45 내지 75 중량%의 1종 이상의 디엔 단량체,
- (ib) 중합체 기준으로 20 내지 50 중량% 범위의 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- (ic) 중합체 기준으로 1.5 내지 10 중량% 범위의 1종 이상의 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체

로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 상기 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체 (i)을, 1종 이상의 폴리아민 가교제 (ii), 및 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기 (iii)과 함께 승온에서 가황시켜 중합체 가황물을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 가황을 위해 1종 이상의 산화방지제, 1종 이상의 충전제 및 1종 이상의 추가의 가황제를 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

- (ia) 중합체 기준으로 45 내지 75 중량%의 1종 이상의 디엔 단량체,
- (ib) 중합체 기준으로 20 내지 50 중량% 범위의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- (ic) 중합체 기준으로 1.5 내지 10 중량% 범위의 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체

로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 상기 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%이고, 헥사메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민 카르바메이트, 테트라메틸렌 펜타민, 헥사메틸렌 디아민-신남알데히드 부가물 또는 헥사메틸렌 디아민-디벤조에이트 염, 2,2-비스 (4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 또는 4,4'-메틸렌 비스 (o-클로로아닐린), 또는 이소프탈산 디히드라이드, 아디프산 디히드라이드 또는 세바크산 디히드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리아민 가교제 기재의 가교 또는 브리징 요소를 함유하는 중합체 (i)을 포함하고, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]-데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 포함하는 중합체 가황물.

청구항 14

제13항에 있어서, 몰딩 또는 성형 부품의 형태인 중합체 가황물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 가황성 중합체 조성물, 상기 중합체 조성물로부터 수득된 중합체 가황물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소-탄소 이중 결합 불포화를 갖는 중합체로부터 수득된 가황물에 대한 산화성 조건의 부정적인 영향은, 특히 가황물이 장시간 동안 승온에 노출되는 적용분야에서 오래전부터 문제가 되어 왔다. 당업계에서는 이러한 문제를 해결하기 위한 시도로 다양한 접근법들이 개발되어 왔다.

[0003] 그러한 중합체의 탄소-탄소 이중 결합은 산화성 공격에 대하여 가황물을 활성화시키는 것으로 알려져 있다. 산화성 공격의 문제에 대한 한 해결책은 탄소-탄소 이중 결합이 거의 없거나 또는 없는 중합체를 사용하는 것이다. 그러한 중합체의 예에는 통상적으로 약 0.5 내지 약 3.0 몰%의 탄소-탄소 이중 결합 불포화를 함유하는 부틸 고무 (이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체), 및 그러한 불포화를 함유하지 않는 에틸렌-프로필렌 공중합체가 포함된다.

[0004] 자동차 엔진 부분의 다양한 호스 및 밀봉재와 같은 특정한 적용분야에서는 장시간 동안의 승온에서의 공기 중 산화성 공격에 대한 내성, 및 오일 내성을 함께 갖는 가황 중합체를 필요로 한다. 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체와 같이 보통 "니트릴 고무" 또는 "NBR"로 알려져 있는 공액 디엔과 α, β -불포화 니트릴의 공중합체의 가황물은 그의 오일 내성으로 잘 알려져 있다. 그러나, 이들은 탄소-탄소 이중 결합 불포화를 함유하며, 그에 따라 내산화성 가황물의 제조를 위한 특별한 컵과온딩 절차에 적용되지 않는 한, 산화성 공격에 민감하다.

[0005] NBR의 탄소-탄소 이중 결합 불포화 정도를 감소시키면서도 공중합체의 니트릴 관능기에 의해 제공되는 것으로 생각되는 공중합체의 오일 내성을 유지하기 위하여, 니트릴기를 수소화하지 않으면서 NBR의 탄소-탄소 이중 결합 불포화를 선택적으로 수소화함으로써 수소화 NBR 또는 HNBR을 제조하는 방법들이 개발되어 왔다. 예를

들면, 본원에 참고로 포함되는 GB-A-1,558,491를 참조한다. 또한 문헌 [Tan et al. Rubber Chem. Tech. (2005), 78(3), 489-515]의 고찰로 이 기술 분야에 대한 포괄적인 개관을 제공한다.

- [0006] HNBR의 개발이 당업계에서 상당히 진척되었음에도 불구하고, 여전히 개선의 여지가 있다.
- [0007] US-A-6,214,922에는 산화방지제의 염기와의 조합을 사용함으로써 수소화된 니트릴 가황물의 열기 노화 특성이 상당히 개선됨이 개시되어 있다. 바람직한 한가지 조합에는 탄산나트륨의 사용이 포함되며, 이는 양호한 결과를 제공한다.
- [0008] 또한 US 2002/072557 A1에는 2개 이상의 페놀계 OH 기를 갖는 입체 장애(sterically hindered) 페놀계 화합물의 염을 기재로 하는 유기 중합체를 위한 노화방지제가 개시되어 있다.
- [0009] WO-A-2007/072900에는 니트릴 고무의 압축 영구변형률(compression set) 값이 방향족 2급 아민 노화방지제 및 폴리아민 가교제를 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위를 함유하는 니트릴 고무와 함께 사용함으로써 개선될 수 있다는 것이 나타나 있다.
- [0010] JP 2008-056793 A에는 가교제, 및 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체 단위, 및 α, β -에틸렌계 불포화 결합을 형성하는 2개의 탄소 원자 각각에 1개의 카르복실기를 갖는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위를 갖는 고 포화 니트릴 고무를 함유하며, 여기서 90% 가황에 상응하는 tc(90) 시간은 5분 이상인, 개선된 인장 응력 및 스코칭(scorching) 안정성을 갖는 가교성 니트릴 고무 조성물이 개시되어 있다. α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체는 바람직하게는 말레산 모노 n-부틸 에스테르 단량체 단위 또는 푸마르산 모노-n-부틸 에스테르 단위이다. 가교성 니트릴 고무 조성물에 함유된 가교제로서 폴리아민 화합물이 바람직하다. 조성물은 가교 촉진제를 추가로 함유할 수 있다. DOTG (디-o-톨릴 구아니딘)가 언급된 유일한 가교 촉진제이다.
- [0011] EP 1 234 851 A1에는 에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노알킬 에스테르 단량체의 반복 단위를 함유하는 니트릴 기-함유 고 포화 공중합체 고무, 폴리아민 가교제, 및 구아니딘 가교 촉진제, 예컨대 디카테콜봉산의 테트라메틸구아니딘, 테트라에틸구아니딘, 디페닐구아니딘, d-o-톨릴구아니딘, o-톨릴비구아니딘 및 디-o-톨릴구아니딘 염; 또는 알데히드아민 가교 촉진제, 예컨대 n-부틸알데히드아닐린, 아세트알데히드암모니아 및 헥사메틸렌테트라민인 염기성 가교 촉진제를 포함하는 가교성 고무 조성물이 개시되어 있다. 이들 중에서, 구아니딘 가교 촉진제가 바람직하다. EP 1 234 851 A1의 모든 실시예에 따르면 DOTG가 가교 촉진제로서 사용되었다.
- [0012] 상기 나중의 두 참고문헌은 선행기술에서 언급된 가황물이 장기 압축 영구변형률 값 개선에 있어서 매우 유용함에도 불구하고, 최적화된 가교 반응을 위해서는 유기 강염기, 예를 들면 3-디-o-톨릴 구아니딘 (DOTG)이 요구됨을 나타낸다.
- [0013] DOTG의 유독성으로 인해 이 가교 촉진제를 함유하는 경화 시스템의 사용은 특정 적용분야에서의 사용으로 제한된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0014] 따라서, 유독성 성분, 특히 유독성 가교 촉진제의 사용을 피한 신규 가황성 중합체 조성물을 개발 및 제공하고, 또한 열기 노화 및 낮은 압축 영구변형률과 같은 개선된 물리적 성질을 나타냄과 동시에 낮은 유독성을 가져야 하는, 상기 중합체 조성물 기재의 중합체 가황물을 제공할 필요가 있다. 본 발명의 또다른 목적은 상기 신규 중합체 가황물을 제조하는 신규 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0015] 이러한 목적은 중합체 성분 이외에 폴리아민 가교제와 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 함유하는 특정한 가교 촉진제의 조합을 사용한 신규 가황성 중합체 조성물을 제공함으로써 해결된다.

효과

- [0016] 본 발명에 따라서 유독성 성분을 사용하지 않으면서, 개선된 물리적 성질을 갖는 신규 가황성 중합체 조성물 및 상기 중합체 조성물 기재의 중합체 가황물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 따라서, 본 발명은
- [0018] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:
- [0019] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0020] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0021] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량% 범위의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;
- [0022] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및
- [0023] (iii) 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 포함하는 가황성 중합체 조성물을 제공한다.
- [0024] 추가의 실시양태에서, 본 발명은
- [0025] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:
- [0027] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 25 내지 89.5 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0028] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0029] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량% 범위의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;
- [0030] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및
- [0031] (iii) 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 포함하는 가황성 중합체 조성물을 제공한다.
- [0032] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은
- [0034] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:
- [0035] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0036] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및

- [0037] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량% 범위의, 1종 이상의 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;
- [0038] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및
- [0039] (iii) 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기
- [0040] 를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다.
- [0041] 추가로 바람직한 실시양태에서, 본 발명은
- [0042] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:
- [0043] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 25 내지 89.5 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0044] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0045] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량% 범위의, 1종 이상의 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;
- [0046] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및
- [0047] (iii) 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기
- [0048] 를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다.
- [0049] 임의로 본 발명에 따른 중합체 조성물은 (iv) 성분으로서 1종 이상의 산화방지제 및 (v) 성분으로서 1종 이상의 충전제를 추가로 포함한다.
- [0050] 본 발명에 따른 특히 바람직한 중합체 조성물은
- [0051] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된, 임의로 수소화된 니트릴 중합체:
- [0052] (ia) 1종 이상의 공액 디엔,
- [0053] (ib) 1종 이상의 α , β -불포화 니트릴, 및
- [0054] (ic) 제3 단량체로서 1종 이상의 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α , β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르;
- [0055] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제;
- [0056] (iii) 특히 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기;

- [0057] (iv) 임의로는 1종 이상의 산화방지제; 및
- [0058] (v) 임의로는 1종 이상의 충전제
- [0059] 를 포함한다.
- [0060] 신규 가황성 중합체 조성물은 가교 촉진제로서 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 사용하기 때문에 실질적으로 감소된 유독성을 갖는 장점을 제공한다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 목적은 그러한 가황성 중합체 조성물을 가황시켜 신규 중합체 가황물을 수득하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0062] 중합체 (i)과 함께 1종 이상의 폴리아민 가교제와 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기의 이러한 특별한 조합을 선택함으로써 그러한 중합체 조성물의 경화 방법을 개선시키기 위한 신규 방법을 제공함과 동시에 우수한 특성을 갖는 중합체 가황물을 수득한다. 한편 중합체 가황물도 역시 유독성이 감소된 가교 촉진제를 사용하기 때문에 감소된 유독성을 제공하고, 다른 한편으로 개선된 물리적 및 기계적 성질을 나타내는데, 예를 들면 경화 밀도가 증가하고, 열기 노화 특성이 개선되고, 모듈러스 100이 개선되고, 인장 강도가 증가하며, 압축 영구변형률이 감소한다.
- [0063] 따라서, 중합체 조성물 중에, 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]테크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]테크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기와 폴리아민 가교제의 특정한 조합의 도입이 가교 밀도의 개선과 동시에, 지금까지 DOTG가 사용되었던 선행기술과 비교하여 낮은 농도의 가교 촉진제가 사용되어도 놀랍고도 예상밖으로 기계적 수치의 개선을 초래한다는 것이 밝혀졌다. 기계적 성질의 개선은 유기 강염기 (본 발명의 취지에서 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기, 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]테크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]테크-5-엔 (MTBD) 또는 그의 유도체)를 사용하지 않고 제조된 가황물과 비교하였을 때, (단지 예시로서) (i) 가황 곡선으로 측정된 경화 밀도의 증가; (ii) 모듈러스 100의 보다 높은 수치; 및 (iii) 개선된 압축 영구변형률 값을 비롯한 여러 방식으로 확인될 수 있다. 본 발명의 가황물은 또한 다음 성질 중 하나 이상의 개선 (즉, 다양한 유기 강염기를 사용하거나 또는 사용하지 않고 제조된 가황물과 비교하여)을 특징으로 할 수 있다: 시효(aged) 열기 노화, 시효 고온 유체 노화, 시효 압축 영구변형률, 시효 동적 탄성 모듈러스 (E'), 시효 동적 점성 모듈러스 (E''), 시효 정적 모듈러스, 시효 저온 성질, 시효 경도 및 유독성.
- [0064] **가황성 중합체 조성물:**
- [0065] **제1 성분 (i):**
- [0066] 본 발명의 중합체 조성물의 제1 성분 (i)은 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체이다:
- [0067] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0068] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0069] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량%의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체.
- [0070] 추가의 실시양태에서, 본 발명의 중합체 조성물의 제1 성분 (i)은 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인

중합체이다:

- [0071] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 25 내지 89.5 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0072] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0073] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량% 범위의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체.
- [0074] 본 명세서 전반에 걸쳐 중합체 (i)과 관련하여 사용된 "중합체"라는 용어는 넓은 의미를 갖는 것으로 이해되며 상기 언급한 단량체 유형 (ia) 및 (ic)로부터 유도된다면 임의의 그러한 중합체를 포함시키고자 한다. 본 발명의 한 실시양태에서 제1 성분 (i)은 상기 3종의 언급한 단량체 유형 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 중합체이고 따라서 3원공중합체를 나타낸다.
- [0075] 제1 단량체 (ia)는 1개 이상의 2급 또는 3급 탄소를 포함하는 주 중합체 사슬을 초래한다. 당업자라면 2급 탄소가 2개의 수소 원자가 결합된 탄소 원자이고, 3급 탄소가 1개의 수소 원자가 결합된 탄소 원자임을 이해할 것이다.
- [0076] 본 발명의 대안의 실시양태에서, 혼합물 중의 1종 이상의 중합체가 상기 주어진 정의에 따른다면 중합체의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.
- [0077] 본원에서 사용하기에 적합한 중합체는, 각각 1개 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 가지며 이러한 불포화기를 통해 중합가능한 단량체 (ia) 및 (ic)로부터 유도된 엘라스토머 (예를 들면, 탄화수소 고무), 그래프트 중합체 또는 블록 중합체일 수 있다.
- [0078] 중합체 (i)의 제1 성분으로 단량체 단위 (ia)는, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12 범위의 α -올레핀인 α -올레핀 단량체, 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로부터 형성될 수 있다.
- [0079] 바람직하게는, 본 발명의 가황성 중합체 조성물에 사용되는 중합체 (i)은 엘라스토머이다.
- [0080] 엘라스토머는 당업자에게 잘 알려져 있다. 중합체 (i)을 위한 적합한 성분을 나타내는 엘라스토머의 비-제한적 예는 천연 고무 (NR), 시스-1,4-폴리이소프렌 고무 (IR), 폴리부타디엔 고무 (BR), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 에틸렌-프로필렌 단량체 고무 (EPM), 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 고무 (EPDM), 에틸렌-비닐 아세테이트 고무 (EVM), 에피클로로 히드린 고무 (ECO)로부터 유도될 수 있지만, 항상 상기 언급한 엘라스토머 유형이 단량체 단위 (ic)의 반복 단위 또한 함유하도록 개질된 것을 조건으로 한다. 그러한 조건하에, 또한 상용성이라고 가정하여, 상기 엘라스토머 중 어느 2종 이상의 혼합물 또한 본원에서 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는, 엘라스토머는 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 3원공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌/공액 디엔 공중합체, 수소화된 스티렌/공액 디엔 공중합체, 폴리이소프렌, 천연 고무, 폴리부타디엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서도 역시 상기 언급한 엘라스토머 유형이 단량체 단위 (ic)의 반복 단위 또한 함유하도록 개질된 것을 조건으로 한다.
- [0081] **제1 성분 (i)로서의 니트릴 고무 및 수소화된 니트릴 고무**
- [0082] 대안의 실시양태에서 니트릴 고무 또는 수소화된 니트릴 고무를 대표하는 엘라스토머가 중합체 (i)로서 사용될 수 있다. 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 "니트릴 고무" 및 "수소화된 니트릴 고무"라는 표현은 넓은 의미를 갖는 것으로 이해되며 공액 또는 비공액의 1종 이상의 디엔 (제1 단량체 (ia)로서), 1종 이상의 α, β -불포화 니트릴 (제2 단량체 (ib)로서) 및 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르 (제3 단량체 (ic)로서)의 반복 단위를 포함하는 임의로 수소화된 3원공중합체를 포함시키고자 한다. 추가로, 임의로 수소화된 니트릴 고무는 1종 이상의 다른 공중합성 단량체를 더 함유할 수 있다.
- [0083] 디엔 단량체 단위 (ia)로서 작용하는 디엔 단량체로 탄소수 4 이상 또는 바람직하게는 탄소수 4 내지 6의 공액

디엔이 사용될 수 있다. 적합한 공액 디엔으로는 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 및 1,3-펜타디엔이 있고; 적합한 비공액 디엔은 통상적으로 5 내지 12 범위의 탄소수를 가지며, 바람직하게는 1,4-펜타디엔 및 1,4-헥사디엔이 사용될 수 있다. 이들 중에서도, 공액 디엔이 바람직하고, 1,3-부타디엔이 보다 더욱 바람직하다.

[0084] 니트릴 고무의 제2 단량체 (ib)를 형성하는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴은 상기 단량체가 니트릴기를 함유하는 α, β -에틸렌계 불포화 화합물이라면 제한되지 않는다. 그러한 화합물로서, 아크릴로니트릴, α -할로아크릴로니트릴, 예컨대 α -클로로 아크릴로니트릴 및 α -브로모 아크릴로니트릴이 적합하고; α -알킬아크릴로니트릴, 예컨대 메타크릴로니트릴 또는 에타크릴로니트릴 또한 사용될 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하다. 복수 종의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴이 함께 사용될 수 있다.

[0085] 상기 임의로 수소화된 니트릴 고무 중의 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체 단위의 함량은 통상적으로 모든 단량체 단위 100 중량%에 대하여 10 내지 60 중량%의 범위, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량%의 범위이다. α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체 단위의 함량이 낮은 범위에서 선택된다면, 수득된 고무 가교된 물질의 오일 내성이 감소하고, 반대로 함량이 너무 높게 선택된다면, 내한성이 감소될 수 있다.

[0086] 공액 디엔 단량체 단위 및 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체 단위 이외에, 임의로 수소화된 니트릴 고무는 제3 단량체 (ic)로서 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르를 추가로 함유해야 한다.

[0087] 제3 단량체 단위 (ic)로서 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위가 바람직하다. 본 발명에 따른 중합체 조성물을 가교시킨 후에 수득된 중합체 가황물의 인장 강도는 그의 구조가 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위 (ic)를 함유하는 니트릴 고무 (i)을 사용한 결과 개선점을 나타내는 경향이 있다.

[0088] 단량체 단위 (ic), 특히 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위를 니트릴 고무 (i)로 도입시키기 위한 바람직한 방법에서 단량체 단위 (ic), 특히 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르는 상기 언급한 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 및 공액 디엔과 공중합된다.

[0089] 각각의 경우에 산소 원자를 통해 카르보닐기에 결합된 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 및 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르 단량체의 유기기로서 알킬기, 시클로알킬기, 알킬 시클로알킬기 또는 아릴기가 존재할 수 있고, 이들 중에서도 알킬기가 바람직하다. 알킬기의 탄소수는 통상적으로 1 내지 10의 범위이고, 바람직하게는 2, 3, 4, 5 내지 6이다. 시클로알킬기의 탄소수는 통상적으로 5 내지 12의 범위, 바람직하게는 6 내지 10의 범위이다. 알킬 시클로알킬기의 탄소수는 바람직하게는 6 내지 12의 범위, 보다 바람직하게는 7 내지 10의 범위이다. 유기기의 탄소수가 너무 작으면, 수득된 고무 조성물의 가공 안정성에 영향을 줄 수 있고, 반대로 너무 많으면, 가교 속도가 지연되고 가교 물질 기계적 강도가 낮아질 수 있다.

[0090] α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체의 예로는 하기가 포함된다:

[0091] * 말레산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노프로필 말레에이트 및 모노 n-부틸 말레에이트;

[0092] * 말레산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트 및 모노시클로헵틸 말레에이트;

[0093] * 말레산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트;

[0094] * 말레산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 말레에이트;

[0095] * 말레산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 말레에이트;

[0096] * 푸마르산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노프로필 푸마레이트 및 모노 n-부틸 푸마레이트;

[0097] * 푸마르산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레

이트 및 모노시클로헥틸 푸마레이트;

- [0098] * 푸마르산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로헥틸 푸마레이트 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트;
- [0099] * 푸마르산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 푸마레이트;
- [0100] * 푸마르산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 푸마레이트;
- [0101] * 시트라콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 시트라코네이트, 모노에틸 시트라코네이트, 모노프로필 시트라코네이트 및 모노 n-부틸 시트라코네이트;
- [0102] * 시트라콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로헥틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트 및 모노시클로헥틸 시트라코네이트;
- [0103] * 시트라콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로헥틸 시트라코네이트 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트;
- [0104] * 시트라콘산 모노 아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 시트라코네이트;
- [0105] * 시트라콘산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 시트라코네이트;
- [0106] * 이타콘산 모노 알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 이타코네이트, 모노에틸 이타코네이트, 모노프로필 이타코네이트 및 모노 n-부틸 이타코네이트;
- [0107] * 이타콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로헥틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트 및 모노시클로헥틸 이타코네이트;
- [0108] * 이타콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로헥틸 이타코네이트 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트;
- [0109] * 이타콘산 모노 아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 이타코네이트;
- [0110] * 이타콘산 모노 벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 이타코네이트;
- [0111] * 메사콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 메사콘산 모노에틸 에스테르.
- [0112] α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르 단량체로서 상기 예시된 모노 에스테르 단량체 기재의 유사 디에스테르가 사용될 수 있지만, 산소 원자를 통해 C=O 기와 연결된 2개의 유기기는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0113] 이들 중에서, 가황성 중합체 조성물의 화합물 무니(Mooney) 점도 (ML 1+4 @ 100°C)에 대한 영향력이 작다는 관점에서, α, β -에틸렌계 불포화 결합을 형성하는 두 탄소 원자 각각에 카르복실기를 갖는 디카르복실산, 예컨대 말레산, 푸마르산, 시트라콘산 등의 모노에스테르 (모노 알킬 에스테르, 모노 시클로알킬 에스테르 및 모노 알킬 시클로알킬 에스테르)가 바람직하고, 말레산 및 푸마르산의 모노에스테르가 특히 바람직하다.
- [0114] α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체로서, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 및 메사콘산을 사용할 수 있다.
- [0115] α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체로서, 상기한 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 시트라콘산의 무수물을 사용할 수 있다.
- [0116] 니트릴 고무 또는 수소화된 니트릴 고무 중의 바람직한 제3 단량체 (ic)로서의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위의 함량은 모든 단량체 단위 100 중량%에 대해 바람직하게는 0.5 내지 20 중량% 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량% 범위, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량% 범위이다. 니트릴 고무 또는 수소화된 니트릴 고무 중의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체 단위의 함량이 너무 작을 경우, 이는 가황성 중합체 조성물의 가교도에 영향을 줄 수 있다. 한편, 이 함량이 너무 높을 경우, 이는 수득된 중합체 가황물의 피로(fatigue) 특성에 영향을 줄 수 있으며 가교 후에 잔여 카르복실기가 남아있게 할 것이다.
- [0117] **임의로 수소화된 니트릴 고무 중의 추가의 공중합성 단량체:**
- [0118] 임의로 수소화된 니트릴 고무는 상기한 다양한 단량체 단위, 즉 특히 디엔 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체와 공중합될 수 있는 (ia), (ib) 및 (ic)

이외의 다른 단량체 단위의 반복 단위를 함유할 수 있다. 이러한 다른 단량체로서, α, β -에틸렌계 불포화 카르복실레이트 에스테르 (α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 이외의 것), 방향족 비닐, 불소-함유 비닐, α, β -에틸렌계 불포화 모노카르복실산 및 공중합성 노화방지제를 사용할 수 있다.

- [0119] 추가적인 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실레이트 에스테르 단량체 (α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 이외의 것)로서, 예를 들어, 알킬기의 탄소수가 1 내지 18인 알킬 아크릴레이트 에스테르 및 알킬 메타크릴레이트 에스테르, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트 등; 알콕시알킬의 탄소수가 2 내지 12인 알콕시알킬 아크릴레이트 및 알콕시알킬 메타크릴레이트, 예컨대 메톡시메틸 아크릴레이트 및 메톡시에틸 메타크릴레이트 등; 시아노알킬기의 탄소수가 2 내지 12인 시아노알킬 아크릴레이트 및 시아노알킬 메타크릴레이트, 예컨대 α -시아노에틸 아크릴레이트, β -시아노에틸 아크릴레이트 및 시아노부틸 메타크릴레이트 등; 히드록시알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 히드록시알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 3-히드록시프로필 아크릴레이트 등; 불소-치환된 벤질기-함유 아크릴레이트 및 불소-치환된 벤질기-함유 메타크릴레이트, 예컨대 플루오로벤질 아크릴레이트 및 플루오로벤질 메타크릴레이트 등; 플루오로알킬기-함유 아크릴레이트 및 플루오로알킬기-함유 메타크릴레이트, 예컨대 트리플루오로에틸 아크릴레이트 및 테트라플루오로프로필 메타크릴레이트 등; 본 발명의 가황성 중합체 조성물 중의 중합체 (i)의 단량체 (ic)에 포함된 단량체 이외의 불포화 폴리카르복실산 폴리알킬 에스테르; 아미노기-함유 α, β -에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르, 예컨대 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 아크릴레이트 등을 제안할 수 있다.
- [0120] 추가적인 방향족 비닐 단량체로서, 스티렌, α, α -메틸스티렌 및 비닐 피리딘을 사용할 수 있다.
- [0121] 추가적인 불소-함유 비닐 단량체로서, 플루오로에틸 비닐 에테르, 플루오로프로필 비닐 에테르, 오르토-플루오로메틸 스티렌, 비닐 펜타플루오로벤조에이트, 디플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌을 사용할 수 있다.
- [0122] 추가적인 α, β -에틸렌계 불포화 모노카르복실산 단량체로서, 아크릴산 및 메타크릴산을 사용할 수 있다.
- [0123] 공중합성 노화방지제로서, N-(4-아닐리노페닐)아크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)메타크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)신나미드, N-(4-아닐리노페닐)크로톤아미드, N-페닐-4-(3-비닐벤질옥시)아닐린 및 N-페닐-4-(4-비닐벤질옥시)아닐린 등을 제안할 수 있다.
- [0124] 복수 종의 이들 다른 공중합성 단량체를 함께 사용할 수 있다. 니트릴 고무 또는 수소화된 니트릴 고무 중의 이들 다른 단량체 단위의 함량은 통상적으로 모든 단량체 단위 100 중량%에 대해 80 중량% 이하, 보다 바람직하게는 50 중량% 이하, 특히 바람직하게는 10 중량% 이하이다.
- [0125] 수소화된 형태의 니트릴 고무를 사용할 수 있다. 수소화된 니트릴 고무는 통상적으로 약 30 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 내지 0.05 몰%, 보다 더욱 바람직하게는 15 내지 0.05 몰%, 보다 더욱 바람직하게는 10.0 내지 0.05 몰%, 보다 더욱 바람직하게는 7.0 내지 0.05 몰%, 가장 바람직하게는 5.5 내지 0.05 몰%의 잔여 탄소-탄소 이중 결합 불포화를 포함한다.
- [0126] 공중합체의 수소화는 당업자에게 알려진 방식으로 수행할 수 있다. 니트릴 고무의 수소화에 적합한 방법은 예를 들어 미국 특허 제US 3,700,637호, 독일 특허 제DE-PS 2 539 132호, 유럽 특허 제EP-A 134023호, 독일 특허 제DE-A 35 40 918호, 유럽 특허 제EP-A 298386호, 독일 특허 제DE-A 35 29 252호, 독일 특허 제DE-A 34 33 392호, 미국 특허 제US 4,464,515호 및 미국 특허 제US 4,503,196호에 기재되어 있다.
- [0127] 또한, 임의로 수소화된 니트릴 고무의 무니 점도 [ML 1+4 @ 100°C]는 바람직하게는 1 내지 200, 보다 바람직하게는 30 내지 150, 특히 바람직하게는 39 내지 120이다. 임의로 수소화된 니트릴 고무의 무니 점도가 너무 낮으면 수득된 고무 가교 물질의 기계적 강도가 감소될 위험이 있으며, 반대로 너무 높으면 수득된 가교성 고무 조성물의 가공 특성이 감소될 수 있다.
- [0128] 상기한 니트릴 고무의 제조 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 일반적으로, 요건에 따라서 첨가되는 것들과 공중합될 수 있는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, 디엔 단량체 또는 α -올레핀 단량체 및 다른 단량체를 공중합하는 방법이 통상적이며 바람직하다. 중합 방법으로서, 잘 알려진 유화 중합 방법, 현탁 중합 방법, 벌크 중합 방법 및 용액 중합 방법 중 임의의 것을 사용할 수 있지만, 중합 반응 제어의 용이성으로 인해서 유화 중합 방법이 바람직하다. 공중합에 의해 수득된 공중합체 내의 잔여 탄소-탄소 이중 결합의 함량이 상기한 범위보다 많으면, 공중합체의 수소화 (수소 부가 반응)를

수행할 수 있다. 이러한 수소화 방법은 특별히 제한되지는 않으며, 잘 알려진 방법을 적용할 수 있다.

[0129] 중합체, 바람직하게는 상기한 엘라스토머는 당업계에 잘 알려져 있으며 시판되거나 문헌에 널리 개시된 방법에 따라서 당업자가 제조할 수 있다.

[0130] **성분 (ii): 폴리아민 가교제**

[0131] 본 발명의 중합체 조성물의 제2 성분 (ii)은 상기한 3원공중합체 (i)의 카르복실기를 가교하기 위한 1종 이상의 폴리아민 가교제이다. 폴리아민 가교제는 상기 가교제가 (1) 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물이거나 (2) 동일계(in-situ)에서의 가교 동안 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물을 형성하는 종인 한 특별히 제한되지는 않는다. 그러나, 지방족 탄화수소 또는 방향족 탄화수소의 복수의 수소가 아미노기 또는 히드라지드 구조 (CO가 카르보닐기를 나타내는 "-CONHNH₂"로 표현되는 구조)로 대체된 화합물이 바람직하다.

[0132] 폴리아민 가교제 (ii)의 예로서, 예를 들어 하기 화합물들을 언급할 수 있다:

[0133] * 지방족 폴리아민, 바람직하게는 헥사메틸렌 디아민, 헥사메틸렌 디아민 카르바메이트, 테트라메틸렌 펜타민, 헥사메틸렌 디아민-신남알데히드 부가물 또는 헥사메틸렌 디아민-디벤조에이트 염;

[0134] * 방향족 폴리아민, 바람직하게는 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 또는 4,4'-메틸렌 비스 (o-클로로아닐린);

[0135] * 2개 이상의 히드라지드 구조를 갖는 화합물, 바람직하게는 이소프탈산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 또는 세바크산 디히드라지드.

[0136] 이들 중에서도, 지방족 폴리아민이 바람직하고, 헥사메틸렌 디아민 카르바메이트가 특히 바람직하다.

[0137] 가황성 중합체 조성물 중의 폴리아민 가교제 (ii)의 함량은 중합체 (i), 바람직하게는 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 0.2 내지 20 중량부 범위, 바람직하게는 1 내지 15 중량부 범위, 보다 바람직하게는 1.5 내지 10 중량부 범위이다.

[0138] **성분 (iii): 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기**

[0139] 본 발명에 따른 가황성 중합체 조성물의 제3 성분 (iii)은 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기이다. 적합한 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기는 당업자에게 알려져 있다. 바람직하게는, 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0140] 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기는 당업계에 알려진 방법으로 제조할 수 있다. 본 발명에서 언급된 바람직한 염기는 시판된다.

[0141] 본 발명의 한 실시양태에서, pK_b-값 (DMSO 중에서 측정)이 -2 내지 +12 범위인 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 사용한다.

[0142] **성분 (iv): 산화방지제**

[0143] 또한, 본 발명의 중합체 조성물의 임의적인 성분은 1종 이상의 산화방지제이다. 적합한 산화방지제는 당업자에게 알려져 있다. 바람직한 산화방지제는 아민 산화방지제, 바람직하게는 일관능성 또는 올리고관능성 2급 방향족 아민 또는 입체 장애 아민, 및 페놀계 산화방지제, 바람직하게는 일관능성 또는 올리고관능성 치환된 페놀로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 산화방지제는 알킬화 및/또는 아릴화 디페닐아민 및 입체 장애 아민으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 산화방지제는 4,4'-비스-(1,1-디메틸벤질)-디페닐아민 (CDPA), 4,4'-비스(옥틸(-디페닐아민) (OCD) 및 중합된 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드록시퀴놀린 (TMQ)으로부터 선택된다.

[0144] 바람직하게는, 산화방지제는 중합체 100 중량부 당 약 0.5 내지 약 4 중량부의 양으로 중합체 조성물 중에 존재한다.

[0145] **성분 (v): 충전제**

[0146] 또한, 본 발명에 따른 중합체 조성물은 임의로는 1종 이상의 충전제를 포함한다. 충전제의 성질은 특별히 제한되지는 않으며, 적합한 충전제의 선택은 당업자의 권한 내이다. 적합한 충전제의 비제한적인 예로는 카본 블랙

(예를 들어, FEF, MT, GPF 및 SRF), 점토, 이산화티타늄 및 실리카 충전제 (불포화 실란을 포함하거나 포함하지 않음) 등이 포함된다. 충전제의 양은 중요하지 않으며 통상적이다. 바람직하게는, 충전제는 중합체 (i) 100 중량부 당 약 20 내지 약 200 중량부 범위, 바람직하게는 중합체 (i) 100 중량부 당 약 20 내지 130 중량부 범위로 존재한다. 보다 바람직하게는, 충전제는 중합체 (i) 100 중량부 당 약 20 내지 약 100 중량부 범위로 존재한다. 가장 바람직하게는, 충전제는 중합체 (i) 100 중량부 당 약 40 내지 약 80 중량부 범위의 양으로 존재한다.

[0147] **다른 임의적인 성분:**

[0148] 통상적인 방식으로 필수 구성성분 (i), (ii) 및 (iii)과 혼합함으로써 다른 통상적인 컴파운드 성분은 중합체 조성물에 포함시킬 수 있다. 이러한 다른 컴파운드 성분은 이들의 통상적인 목적을 위해서 사용되며, 활성화제, 예컨대 산화아연 및 산화마그네슘, 노화방지제; 가소제; 가공 조제; 강인화제; 충전제; 촉진제 및 지연제를 당업계에 잘 알려진 양으로 포함한다.

[0149] 임의로는, 본 발명에 따른 가황성 중합체 조성물은 폴리아민 가교제 (ii) 이외에 1종 이상의 추가적인 가황제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 가황제는 당업계에 잘 알려져 있으며, 이의 선택은 당업자의 권한 내이다.

[0150] 한 실시양태에서, 추가적인 가황제로서 유기 퍼옥시드 (예를 들어, 디쿠밀 퍼옥시드 또는 2,2'-비스(tert-부틸 퍼옥시 디이소프로필-벤젠)를 본 발명에 따른 중합체 조성물에서 사용할 수 있다.

[0151] 또다른 실시양태에서, 추가적인 가황제(들)로서 황 또는 또다른 통상적인 황-함유 가황제 또는 심지어는 이들의 혼합물을 본 발명의 중합체 조성물에서 사용할 수 있다. 적합한 추가적인 황-함유 가황제는 예를 들어 불카시트(Vulkacit)[®] DM/C (벤조티아질 디설피드), 불카시트[®] 티우람(Thiuram) MS/C (테트라메틸 티우람 모노설피드) 및 불카시트 티우람/C (테트라메틸 티우람 디설피드)로 시판된다. 이러한 황 기재 가황제에 과산화아연과 같은 추가의 퍼옥시드를 첨가하는 것도 적합할 수 있다.

[0152] 그밖의 또다른 실시양태에서, 추가적인 가황제로서 반응성 페놀-포름알데히드 수지 및 루이스 산 활성화제를 본 발명에 따른 중합체 조성물에서 사용할 수 있다. 파라-치환된 페놀을 몰 과량의 포름알데히드와 반응시킴으로써 반응성 페놀-포름알데히드 수지를 제조할 수 있음은 당업자에게 알려져 있다. 예를 들어, 전문이 각각의 재판권 하에서 허용될 수 있을 만큼 넓도록 참고로 본인에 포함되는 미국 특허 제US-A-2,726,224호를 참고하기 바란다. 예를 들어, 부틸 고무에 대한 가황제에서 이러한 페놀포름알데히드 수지의 사용은 잘 알려져 있다. 본 발명의 특정한 한 실시양태에서, 반응성 페놀-포름알데히드 수지는 중합체 (i), 바람직하게는 폴리아민 가교제 (ii) 이외의 중합체 (i)로서의 니트릴 중합체 100 중량부 당 약 3 중량부 이상으로 중합체 조성물의 성분으로서 사용된다. 폴리아민 가교제 (ii) 이외의 중합체 (i) 100 중량부 당 약 8 내지 약 16 중량부의 반응성 페놀-포름알데히드 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 루이스 산 활성화제는 개별 성분, 예컨대 염화제1주석(SnCl₂) 또는 폴리(클로로부타디엔)으로서 존재할 수 있다. 별법으로, 루이스 산 활성화제는 수지, 예를 들어 브로모메틸화 알킬 페놀-포름알데히드 수지 (상기에 논의된 수지의 메틸을 거의 히드록실기 일부를 브롬으로 대체함으로써 제조할 수 있음) 자체의 구조 내에 존재할 수 있다. 부틸 고무에 대한 가황제에서 이러한 할로겐화 수지를 사용하는 것은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0153] **가황성 중합체 조성물의 제조 방법:**

[0154] 본 발명에 따른 가황성 중합체 조성물은 통상적으로 중합체 (i)을 1종 이상의 폴리아민 가교제 (ii) 및 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기 (iii)과 혼합함으로써 제조할 수 있다.

[0155] **중합체 가황물의 제조 방법:**

[0156] 이의 또다른 양태에서, 본 발명은 하기 중합체 (i)을 하기 1종 이상의 폴리아민 가교제 (ii) 및 하기 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기 (iii)과 혼합하는 것을 포함하며, 이들을 포함하는 중합체 조성물을 승온에서 가황시킴으로써 중합체 가황물을 제조하는 방법을 제공한다:

[0157] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:

[0158] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소

중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,

[0159] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 또는 10 내지 75 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및

[0160] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량%의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체;

[0161] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및

[0162] (iii) 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기.

[0163] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 하기 중합체 (i)을 하기 1종 이상의 폴리아민 가교제 (ii) 및 하기 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기 (iii)과 혼합하는 것을 포함하며, 이들을 포함하는 중합체 조성물을 승온에서 가황시킴으로써 중합체 가황물을 제조하는 방법을 제공한다:

[0164] (i) 하기 (ia), (ib) 및 (ic)로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 여기서 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%인 중합체:

[0165] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 25 내지 89.5 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,

[0166] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및

[0167] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체;

[0168] (ii) 1종 이상의 폴리아민 가교제; 및

[0169] (iii) 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기.

[0170] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 신규한 중합체 조성물의 중합체 가황물을 제조하는 상기에 열거한 방법은 1종 이상의 산화방지제 및 1종 이상의 충전제를 추가로 포함한다. 본 발명의 또다른 실시양태에서, 신규한 중합체 조성물의 중합체 가황물을 제조하는 방법은 1종 이상의 산화방지제 및 1종 이상의 충전제 뿐만 아니라 1종 이상의 추가의 가황제를 추가로 포함한다.

[0171] 중합체 가황물을 제조하는 상기 방법에서, 중합체 (i), 폴리아민 가교제 (ii), 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기, 및 임의적인 산화방지제, 충전제 및 다른 통상적인 첨가제의 혼합은 당업계에 알려진 임의의 통상적인 방식으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 모든 성분들을 2-롤 고무 밀 또는 내부 혼합기 상에서 혼합할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 방법에서 사용되는 바람직한 수소화된 니트릴 3원공중합체는 매우 강성이어서 2-롤 고무 밀에서 혼합될 경우 배깅(bagging)되기 쉽다. 반응성 페놀-포름 알데히드 수지의 첨가는 일반적으로 배깅 문제를 감소시킴으로써 수소화된 3원공중합체의 혼합을 개선시킨다.

[0172] 따라서, 중합체 조성물은 통상적인 방식으로 혼합되고 제조되며, 당업계에 알려진 바와 같이 혼합 동안 온도가 유지된다. 80 내지 160°C 범위의 온도가 통상적으로 적용될 수 있음이 증명되었으며, 이는 항상 사용되는 중합

체(들) (i)의 특정 유형 및 선택된 다른 성분에 좌우된다.

- [0173] 본 발명의 방법의 통상적인 실시양태에서, 이어서 중합체 조성물을 가열하여 또한 당업계에 잘 알려진 통상적인 절차에 따라서 중합체 가황물을 형성하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 가황성 중합체 조성물은 약 130°C 내지 약 200°C, 바람직하게는 약 140°C 내지 약 190°C, 보다 바람직하게는 약 150°C 내지 약 180°C 범위로 가열된다. 바람직하게는, 가열은 약 1분 내지 약 15시간, 보다 바람직하게는 약 5분 내지 약 30분 동안 수행된다.
- [0174] 다이 외부에서, 예를 들어 가황물, 즉 각각의 형태 부분을 표준 오븐에 넣음으로써 수행되는 소위 후경화(post-curing)를 약 130°C 내지 약 200°C, 바람직하게는 약 140°C 내지 약 190°C, 보다 바람직하게는 약 150°C 내지 약 180°C 범위의 온도에서 15시간 이하 동안 수행하는 것이 가능하며, 일부 경우에는 이러한 후경화가 권장된다.
- [0175] 추가의 실시양태에서, 본 발명은 상기에 언급된 방법에 의해 수득가능한 중합체 가황물에 관한 것이다.
- [0176] 따라서, 본 발명의 목적은
- [0177] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 25 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 45 내지 75 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0178] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 대안적으로는 10 내지 75 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0179] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 10 중량% 범위의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 상기 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%이고, 폴리아민 가교제 기재의 가교 또는 브리징 요소를 함유하는 중합체 (i)을 포함하고, 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 포함하는 중합체 가황물을 제공하는 것이다.
- [0180] 또다른 실시양태에서, 본 발명은
- [0181] (ia) 중합체 기준으로 25 중량% 이상 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 25 내지 89.9 중량%의, 주 중합체 사슬에 2급 탄소 및 3급 탄소 중 적어도 하나를 도입하는 제1 단량체, 바람직하게는 1종 이상의 디엔 단량체,
- [0182] (ib) 중합체 기준으로 0 내지 74.9 중량%, 또는 10 내지 75 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량% 범위의, 1종 이상의 제2 단량체, 바람직하게는 α, β -에틸렌계 불포화 니트릴 단량체, 및
- [0183] (ic) 제3 단량체로서 중합체 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%의, 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 단량체, α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 또는 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 디에스테르, 바람직하게는 1종 이상의 α, β -에틸렌계 불포화 디카르복실산 모노에스테르 단량체로부터 유도된 주 중합체 사슬을 가지며, 상기 (ia), (ib) 및 (ic)에 언급된 모든 단량체 단위의 총량은 100 중량%이고, 폴리아민 가교제 기재의 가교 또는 브리징 요소를 함유하는 중합체 (i)를 포함하며, 바람직하게는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU), 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]-5-노넨 (DBN), 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (TBD), 7-메틸-1,5,7-트리아자바이시클로[4.4.0]데크-5-엔 (MTBD) 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 바이- 또는 폴리시클릭 아민 염기를 포함하는 중합체 가황물을 제공하는 것이다.
- [0184] 이는 폴리아민 가교제가 가황 동안 중합체 사슬 간의 가교 또는 브리징 요소로서 가황물 구조에 도입되며, 바람직하게는 화합물 DBU, DBN, DABCO, TBD, MTBD 및 그의 유도체의 상기 언급한 군으로부터 선택된 바이- 또는 폴

리시클릭 아민 염기가 여전히 가황물에 존재한다는 것을 의미한다.

[0185] 상기한 중합체 가황물의 제조 방법은 임의 유형의 몰딩 또는 성형 부품을 제조하는데 사용할 수 있다.

[0186] **실시예 1 내지 13**

[0187] 예시 목적으로 제공하며 본 발명의 범위를 제한하지 않는 하기 실시예를 들어, 본 발명의 실시양태를 예시할 것이다. 달리 언급이 없는 한, 실시예에서의 모든 부는 중량부이다.

[0188] 실시예에서 하기 물질을 사용하였다:

[0189] **고무 성분:**

[0190] **HNBR 1:**

[0191] 하기와 같이 제조되며, 아크릴로니트릴 함량이 36.8 중량%이고 잔여 이중 결합 함량이 0.4%이고 말레산 모노에틸에스테르 함량이 4.5%이고 무니 점도 (ML 1+4 @ 100°C)가 101인 수소화된 니트릴 부타디엔 3원공중합체.

[0192] **HNBR 2:**

[0193] 하기와 같이 제조되며, 아크릴로니트릴 함량이 36.2 중량%이고 잔여 이중 결합 함량이 0.5%이고 말레산 모노에틸에스테르 함량이 3.3%이고 무니 점도 (ML 1+4 @ 100°C)가 79.3인 수소화된 니트릴 부타디엔 3원공중합체.

[0194] **HNBR 3:**

[0195] 하기와 같이 제조되며, 아크릴로니트릴 함량이 35.5 중량%이고 잔여 이중 결합 함량이 0.4%이고 푸마르산 모노에틸에스테르 함량이 4.8%이고 무니 점도 (ML 1+4 @ 100°C)가 98.6인 수소화된 니트릴 부타디엔 중합체.

[0196] **기타 성분:**

[0197] **Corax[®] N 550/30:**

[0198] 카본 블랙, FEF(고속 압출로(fast extrusion furnace)); 에보닉-데구사 아게(Evonik-Degussa AG)로부터 시판됨.

[0199] **DABCO:**

[0200] 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄; 에어 프로덕츠 케미칼스 유럽(AIR Products Chemicals Europe)으로부터 시판됨.

[0201] **DIAC No.1:**

[0202] 헥사메틸렌 디아민 카르바메이트; 듀폰(DuPont)으로부터 시판됨.

[0203] **Diplast 810:**

[0204] 트리옥틸/테실멜리테이트, 가소제; 론지 에스피에이(Lonzy SpA., 이탈리아 소재)로부터 시판됨.

[0205] **Durex[®] 0/35:**

[0206] 카본 블랙, SRF(반 강화로(semi reinforcing furnace)); 에보닉-데구사 아게로부터 시판됨.

[0207] **Edenor[®] C 18 98-100:**

[0208] 계면활성제(스테아르산); 코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)로부터 시판됨.

[0209] **Luvomaxx[®] CDPA:**

[0210] 4,4'-비스-(1,1-디메틸벤질)-디페닐아민; 레흐만 & 보스(Lehmann & Voss)로부터 시판됨.

[0211] **Maglite[®] DE:**

[0212] 산화 마그네슘, 황산화제; 씨피 홀(CP Hall)로부터 시판됨.

[0213] **RHENOGRAN[®] DOTG-70:**

[0214] 라인케미 레이나우 케미 게엠베하(Rheinchemie Rheinau Chemie GmbH)로부터 시판되는, 중합체 결합제를 갖는 3-디-*o*-톨릴 구아니딘(DOTG)의 제제.

[0215] **RHENOGRAN[®] XLA-60(GE2014):**

[0216] 라인케미 레이나우 케미 게엠베하로부터 시판되는, 중합체 결합제를 갖는 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔(DBU)의 제제.

[0217] **RHENOSIN[®] W 95:**

[0218] 아디프산 디에스테르; 가소제; 라인케미 레이나우 게엠베하로부터 시판됨.

[0219] **SILQUEST RC-1 SILANE:**

[0220] 모멘티브 퍼포먼스 매테리얼스(Momentive Performance Materials)로부터 입수가 가능한 유기실란 에스테르.

[0221] **Vulkasil[®] A1:**

[0222] 실리카 충전제, 중간 활성; 란세스 도이치란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)로부터 시판됨.

[0223] **Zinkoxyd Aktiv[®]:**

[0224] 활성화제; 침전 산화 아연의 미세 입자; 란세스 도이치란트 게엠베하로부터 시판됨.

[0225] **1. 수소화에 의한 HNBR 1, HNBR 2 및 HNBR 3의 제조**

[0226] 상응하는 HNBR을 수득하는 수소화를 위한 출발 성분으로 사용된 니트릴 고무 "NBR"은 하기 표 1에 주어진 양의 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 제3 단량체의 반복 단위를 함유하며 표 1에 또한 언급된 무니 점도를 가졌다.

표 1

NBR	부타디엔 함량 [중량%]	제3 단량체 (iii)	제3 단량체 (iii) 함량 [중량%]	아크릴로니트릴 함량 [중량%]	무니 점도 (ML 1+4 @100°C)
NBR 1	60.4	말레산 모노에틸 에스테르	4.5	37.2	35
NBR 2	62.2	말레산 모노에틸 에스테르	3.3	36.8	31
NBR 3	61.6	푸마르산 모노에틸 에스테르	4.8	35.9	35

[0227]

[0228] 총 고흥분이 12%인, 용매 모노클로로벤젠("MCB") 중 NBR 1의 용액을 고압 반응기에 충전시키고 600 rpm으로 교반하면서 138°C로 가열하였다. 온도가 안정화되면 공촉매로서의 트리페닐포스핀("TPP") 및 윌킨슨 촉매(Wilkinson's catalyst)의 용액을 도입하고 85 bar의 압력이 되도록 용기에 수소를 도입하였다. 반응물을 수소 압력이 낮아지는 4시간 동안 교반시키고 반응기를 실온(약 22°C)으로 냉각시켰다. 이어서 중합체 용액을 반응기로부터 제거하고 당업계에 알려진 증기 또는 알콜 방법을 이용하여 응고시켰다. 이후, 단리된 중합체를 건조시켰다.

[0229] **2. 가황성 중합체 조성물의 제조**

[0230] 하기 공정을 각각의 실시예 1 내지 15에 사용하였다.

[0231] 실시예 Q 1 내지 Q 15의 가황성 중합체 조성물 제조에 사용되는 성분 및 그의 각각의 양은 표 2, 5, 10 및 13에 제시되어 있다.

[0232] "CE"로 표시된 모든 실시예는 비교 실시예를 나타낸다.

[0233] 가황성 중합체 조성물의 성분을 일반적인 혼합으로 밴버리(Banbury) 혼합기 중에서 혼합시켰다. 이어서 중합체 조성물을 20분 동안 180°C에서 가황시키고 175°C에서 4시간 동안 후경화 단계를 수행하였다.

[0234] "xxx"가 본래의 시험 표본의 길이에 기초한 신장률 퍼센트를 나타내는 응력 값 "M xxx" 뿐만 아니라 가황물의 파열 인장 응력("인장 강도")을 ASTM D412-80에 따라 측정하였다.

[0235] 가황물의 열기 노화 성질을 ASTM-D573-88에 따라 측정하였다.

- [0236] 경도 성질을 타입 A 쇼어 경도계(Type A Shore durometer)를 이용하여 ASTM-D2240-81에 따라 측정하였다.
- [0237] 무니 점도 (ML 1+4 @ 100℃)의 측정을 ASTM 표준 D 1646에 따라 수행하였다.
- [0238] 수득된 비-노화 가황물의 성질은 표 3, 7, 11 및 15에 제시되어 있다. 가황물의 다양한 열기 노화 성질 또한 표 4, 8, 9, 12, 16 및 17에 예시되어 있다.
- [0239] 하기 표에 제시된 HNBR 가황물의 성질은 DOTG를 사용하는 비교 실시예의 가황물과 비교하여 DBU 또는 DABCO를 사용하는 본 발명의 실시예의 가황물의 경화 밀도의 우수성, 개선된 모듈러스 100, 열기 노화 및 상당히 개선된 압축 영구변형률 특성을 명확하게 예시한다. 표 7은 특히 같은 시험 조건 하에서 DOTG 기재 조합물(비교물)에 비해, DBU를 사용하였을 때 모두 경화 밀도가 상당히 개선됨을 보여준다. 이는 많은 통상적인 가황물 적용분야에서 뿐만 아니라 고무 가황물의 유독성의 개선에 있어서 상당한 실용적인 이점이 된다.

표 2

가황성 중합체 조성물, 실시예 Q 1 내지 Q 3의 성분 조합
(모두 본 발명의 실시예임)

실시예	Q1	Q2	Q3
고무 성분	부	부	부
HNBR1	100		
HNBR2		100	
HNBR3			100
기타 성분	phr*	phr*	phr*
DUREX [®] O/35	60	60	60
RHENOSIN [®] W 95	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5	1.5
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)	4	4	4
DIAC NO. 1	1.25	1.25	1.25

* 상기 표 2에서 모든 기타 성분의 양은 "phr", 즉 고무 성분 100부에 대한 부로 주어짐

[0240]

표 3

비-노화 HNBR-가황물(실시예 Q 1 내지 Q 3)의 물리적 성질

실시예		Q 1	Q 2	Q 3
경도 ShA	[쇼어 A]	72	71	72
M10	MPa	1	1	0.9
M25	MPa	1.8	1.8	1.7
M50	MPa	3.2	3.1	3
M100	MPa	6.9	6.2	6.3
M300	MPa	13.8	11.9	13.5
파단 신장률	%	402	444	341
인장 강도	MPa	17.6	16.2	14.4

[0241]

표 4

HNBR 가황물, 실시예 Q 1 내지 Q 3의 열기 중 168시간 및 150℃에서의 변형률 및 압축영구변형률("CS")

실시예	Q 1	Q 2	Q 3
변형률 [%]	25	25	25
CS [%]	28	25	35

[0242]

표 5

가황성 중합체 조성물, 실시예 Q 4 내지 Q 9의 성분 조합

	Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
고무 성분	부	부	부	부	부	부
HNBR 1	100	100	100	100	100	100
기타 성분	phr*	phr*	phr*	phr*	phr*	phr*
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)			4	4	4	4
VULKASIL [®] A1					40	40
CORAX [®] N 550/30	40	40	40	40		
RHENOGRAN [®] DOTG-70	5.8	5.8				
SILQUEST [®] RC-1 SILANE					1.5	1.5
DIAC NO. 1	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	2.5
DIPLAST [®] TM 8-10/ST	5	5	5	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

* 상기 표 5에서 모든 기타 성분의 양은 "phr", 즉 고무 성분 100부에 대한 부로 주어짐

[0243]

표 6

HNBR-가황물, 실시예 Q 4 내지 Q 9의 175℃에서의 MDR-값

MDR 175°C		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
S' 최소	[dNm]	1.92	1.48	1.64	1.51	2.45	2,21
S' 최대	[dNm]	18.79	27.17	20.39	30.01	18.39	24.13
델타 S'	dNm	16.87	25.69	18.75	28.5	15.94	21.92
TS2 *1	s	37.8	46.8	39.6	42	48.6	55.2
t10 *2	s	35.55	51.29	38.7	47.07	45.33	56.92
t50 *2	s	70.77	159.54	74.18	136.08	96	172.6
t90 *2	s	147.09	435.03	158.7	423	259.56	548.56
t95 *2	s	206.79	528.47	223.95	567.3	592.38	719.64

*1 "TS2"는 무니 점도가 출발 시점과 비교하여 두 단위만큼 증가할 때까지의 시간을 의미함.

* "t xx"는 "xx" 퍼센트의 경화가 일어날 때까지의 시간을 의미함.

[0244]

표 7

비-노화 HNBR-가황물, 실시예 Q 4 내지 Q 9의 물리적 성질

		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
경도	[쇼어 A]	63	67	67	72	68	65
M10	MPa	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
M25	MPa	1.1	1.2	1.2	1.4	1.3	1.1
M50	MPa	1.6	2.2	1.9	2.7	2.2	1.8
M100	MPa	3.8	6.5	4.5	8.1	5.1	4.2
M300	MPa	22.6	-	26	-	22	-
파단 신장률	%	384	250	289	194	365	293
인장 강도	MPa	29.8	26.6	25.4	22.9	32.1	25

[0245]

표 8

170°C에서의 168h 이후 노화 HNBR 가황물, 실시예 Q 4 내지 Q 9의 물리적 성질

공기 노화 168h/170°C		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9
경도	[쇼어 A]	72	76	76	77	69	70
M10	MPa	0.8	1	1	1	0.6	0.6
M25	MPa	1.7	2.2	2	2.2	1.2	1.2
M50	MPa	3.4	4.8	3.9	4.9	2.2	2.1
M100	MPa	9.7	-	10.9	15.2	5.7	5.6
M300	MPa	-	-	-	-	-	-
파단 신장률	%	125	87	139	124	257	246
인장 강도	MPa	13.5	11.7	18.4	21.4	25	24.3
변화 (비-노화 HNBR 가황물(표 7 참조)과 비교됨)							
경도	[쇼어 A]	9	9	9	6	1	4
M10	%	33.3	42.9	42.9	42.9	-14.3	0
M25	%	54.5	83.3	66.7	57.1	-7.7	9.1
M50	%	112.5	118.2	105.3	81.5	0	16.7
M100	%	155.3	-	142.2	87.7	11.8	33.3
M300	%	-	-	-	-	-	-
파단 신장률	%	-67	-65	-52	-36	-30	-16
인장 강도	%	-54.7	-56	-27.6	-6.6	-22.1	-2.8

[0246]

표 9

HNBR 가황물, 실시예 Q 5 및 Q 7의 열기 중 168시간 및 150°C 또는 170°C에서의 변형률 및 압축영구변형률("CS")

168h/150°C		Q 5 (CE)	Q 7
변형률	%	25	25
CS	%	21	16
168h/170°C		Q 5 (CE)	Q 7
변형률	%	25	25
CS	%	24	20

[0247]

표 10

실시에 Q 10 내지 Q 13과 비교한 가황성 중합체 조성물, 실시에 Q 4 및 Q 5의 성분 조합

실시에	Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 10	Q 11	Q 12	Q 13
고무	부	부	부	부	부	부
HNBR1	100	100	100	100	100	100
기타 성분	phr	phr	phr	phr	phr	phr
RHENOGRAN [®] XLA-60 (GE 2014)			6	6	6	6
VULKASIL [®] A1					40	40
CORAX [®] N 550/30	40	40	40	40		
RHENOGRAN [®] DOTG-70	5.8	5.8				
SILQUEST [®] RC-1 SILANE					1.5	1.5
DIAK NO. 1	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	2.5
DIPLAST [®] TM 8-10/ST	5	5	5	5	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LUVOMAXX CDPA	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5

[0248]

표 11

실시에 Q 10 내지 Q 13과 비교한 비-노화 HNBR-가황물, 실시에 Q 4 및 Q 5의 물리적 성질

		Q 4 (CE)	Q 5 (CE)	Q 10	Q 11	Q 12	Q 13
경도	[쇼어 A]	63	67	66	69	67	65
M10	MPa	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6
M25	MPa	1.1	1.2	1.2	1.4	1.2	1.1
M50	MPa	1.6	2.2	1.9	2.6	2	1.7
M100	MPa	3.8	6.5	4.5	7.7	4.2	3.7
M300	MPa	22.6	-	26.1	-	22	26.2
파단 신장률	%	384	250	309	215	395	319
인장 강도	MPa	29.8	26.6	27.2	26.7	42.2	30.4

[0249]

표 12

HNBR 가황물, 실시에 Q 5 및 Q 11의 열기 중 168시간 후 150℃ 또는 170℃에서의 변형률 및 압축영구변형률("CS")

168h/150°C		Q 5 (CE)	Q 11
변형률	%	25	25
CS	%	21	16
168h/170°C			
변형률	%	25	25
CS	%	24	22

[0250]

표 13

가황성 중합체 조성물, 실시예 Q 14 및 Q 15의 성분 조합

실시예	Q 14	Q 15 (CE)
교부	부	부
HNBR 3	100	100
기타 성분	phr	phr
CORAX [®] N 550	40	40
DIPLAST TM 8-10/ST	5	5
EDENOR [®] C 18 98-100	0.5	0.5
LUVOMAXX [®] CDPA	1.5	1.5
DIAK No. 1	2.5	2.5
DABCO	4	
RHENOGRAN [®] DOTG-70		5.8

[0251]

표 14

HNBR-가황물, 실시예 Q 14 및 Q 15의 175°C에서의 MDR-값

경화 성질 (MDR)			Q 14	Q 15 (CE)
측정 시간	[분]	30		
S' 최소	[dNm]		2.0	1.8
S' 최대	[dNm]		23.1	21.5
델타 S'	[dNm]		21.2	19.8
TS2	[s]		62.4	53.4
t50	[s]		253.1	205.4
t90	[s]		860.0	650.6
t95	[s]		1111.9	838.3

[0252]

표 15

비-노화 HNBR-가황물, 실시예 Q 14 및 Q 15의 물리적 성질

물리적 성질	가황물	Q 14	Q 15 (CE)
경도 쇼어 A	[쇼어 A]	69	66
M10	[MPa]	0.7	0.7
M25	[MPa]	1.4	1.2
M50	[MPa]	2.5	2.2
M100	[MPa]	7.6	6.2
파단 신장률	%	242	251
인장 강도	[MPa]	27	24.1

[0253]

표 16

HNBR 가황물, 실시예 Q 14 및 Q 15의 열기 중 168시간 및 160°C 또는 170°C에서의 변형률 및 압축영구변형률("CS")

160°C/168h에서의 압축영구변형률		Q 14	Q 15 (CE)
변형률	%	25	25
C.S.	%	29	35
170°C/168h에서의 압축영구변형률			
변형률	%	25	25
C.S.	%	34	37

[0254]

표 17

170°C에서의 168h 이후 노화 HNBR 가황물, 실시예 Q 14 및 Q 15의 물리적 성질

열기 노화	170°C/168h	Q 14	Q 15 (CE)
경도 쇼어 A	[쇼어 A]	76	76
M10	[MPa]	1.1	1
M25	[MPa]	2.4	2.3
M50	[MPa]	5.6	5.2
M100	[MPa]		
파단 신장률	%	87	76
인장 강도	[MPa]	13.8	9.6
변화 (비-노화 HNBR 가황물(표 15 참조)과 비교됨)			
경도	[쇼어 A]	7	10
M 10	%	57.1	42.9
M 25	%	71.4	91.7
M 50	%	124	136.4
M 100	%		
파단 신장률	%	-64	-70
인장 강도	%	-48.9	-60.2

[0255]