(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0000424
(43) 공개일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/29 (2006.01) *C08K 5/34* (2006.01)
C08C 19/38 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7029795
(22) 출원일자(국제) 2011년04월15일
심사청구일자 2012년11월14일
(85) 번역문제출일자 2012년11월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/056038
(87) 국제공개번호 WO 2011/141275
국제공개일자 2011년11월17일
(30) 우선권주장
10290204.6 2010년04월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠젠
(72) 발명자
브란다우, 스펜
프랑스 에프-67000 스트라스부호 61베 뤼 이메히쉬
클림펠, 미하엘
독일 40764 랑겐펠트 호에버 펠트 32
마크, 한스
독일 51515 퀴르텐 핸 14
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **니트릴 고무에 대한 이소시아네이트 기를 함유하는 가교제**

(57) 요 약

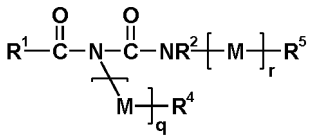
2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 특정 가교제를 사용함으로써, 히드록실 기를 함유하는 임의로 수소화된 니트릴 고무 삼원공중합체가 성공적으로 가교될 수 있다. 바람직한 가교제는 알로파네이트, 비우레트, 우레트디온, 우레톤이민, 가교된 카르바메이트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 또는 옥사디아진트리온 구조 요소를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

히드록실 기-함유 (H)NBR 고무에 대한 가교제로서의 하기 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물의 용도.

<화학식 I>

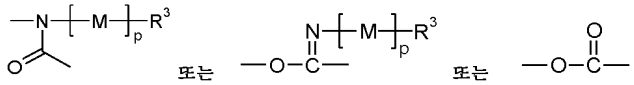


상기 식에서,

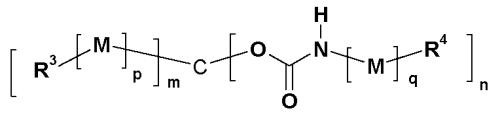
R^1은 O-$[M]_p$-R^3, NH-$[M]_p$-R^3이고,

R^2는 H이거나,

또는 R^1 및 R^2는 함께 단일 결합 또는 하기 기 중 하나를 형성한다.



<화학식 II>

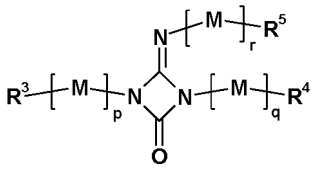


상기 식에서,

n은 1 내지 4의 정수이고,

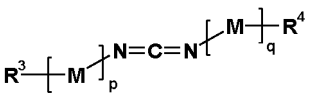
m은 4-n이다.

<화학식 III>



또는

<화학식 IV>



상기 화학식 I, II, III 및 IV에서,

R^3, R^4, R^5는 각 경우에 동일하거나 상이하고, H 또는 하나 이상의 하기 기:

포화, 단일- 또는 다중불포화 카르보- 또는 헤테로시클릴 라디칼, 직쇄 또는 분지형 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 아미도, 히드록시이미노, 카르바모일,

알콕시카르보닐, F, Cl, Br, I, 히드록실, 포스포네이토, 포스피네이토, 알킬티오, 아릴티오, 술파닐, 티오카르복시, 술피닐, 술포노, 술피노, 술페노, 술폰산, 술파모일, 실릴, 실릴옥시, 니트릴, 술파닐, 히드로퍼옥시카르보닐, 히드로퍼옥시, 티오카르복시, 디티오카르복시, 히드록시이미노, 니트로, 니트로실, 카르보닐, 카르복시, 옥시카르보닐, 옥시술포닐, 옥소, 티옥소, 보레이트, 셀레네이트, 에폭시, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트 또는 이소시아니드

를 함유하는 라디칼을 나타내고,

M은 공액 또는 비-공액 디엔, 알킨 및 비닐 화합물을 포함하는, 하나 이상의 단일- 또는 다중불포화 단량체의 반복 단위를 나타내거나, 또는 폴리에테르, 특히 폴리알킬렌 글리콜 에테르 및 폴리알킬렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트, 폴리사카라이드, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하는 중합체로부터 유도된 2가 구조 요소를 나타내고,

p, q, r은 동일하거나 상이하고, 0 내지 10,000의 범위에 있고,

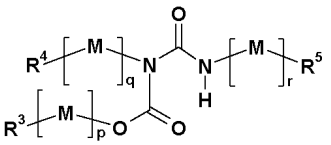
여기서, 화학식 I, II, III 및 IV의 화합물은 각 경우에 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유한다.

청구항 2

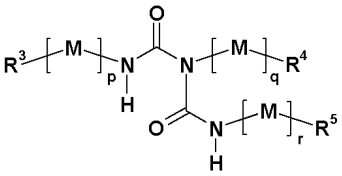
제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 하나 이상의 알로파네이트, 비우레트, 우레트디온, 우레톤이민, 가교된 카르바메이트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온 또는 옥사디아진트리온 구조를 함유하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 3

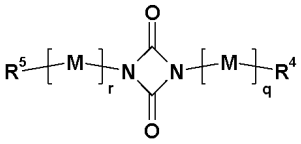
제1항에 있어서, 하기 화학식 I-1 내지 I-6 중 하나 이상의 화합물이 가교제로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.



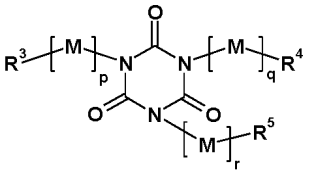
(I-1)



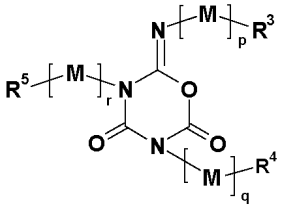
(I-2)



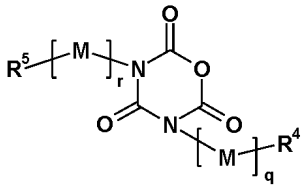
(I-3)



(I-4)



(I-5)



(I-6)

상기 화학식 I-1 내지 I-6에서, 라디칼 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 및 M 및 또한 p, q, r은 제1항에서와 동일한 의미를 갖는다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 디이소시아네이트의 이량체 또는 삼량체인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 가교제가 주석-함유 화합물의 부재 하에 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 전혀 존재하지 않거나, 또는 각 경우에 사용된 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기준으로 하여, 15 중량% 이하의 용매, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하, 또한 특히 바람직하게는 1 중량% 이하의 용매가 존재하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7

하나 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무 및 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 가교제를 함유하는 가황성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, (H)NBR 고무가 하나 이상의 공액 디엔, 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴, 하나 이상의 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 및 임의로 하나 이상의 다른 공중합성 단량체로부터 유도된 반복 단위를 함유하며, HNBR의 경우에 C=C 이중 결합이 완전히 또는 부분적으로 수소화된 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, (H)NBR 고무에서 공중합성 히드록실 기-함유 단량체가 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (H)NBR 고무에 공중합성 가교 단량체의 반복 단위가 추가로 존재하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 공중합성 가교 단량체가 트리아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 주석-함유 화합물을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기준으로 하여, 용매를 전혀 함유하지 않거나, 또는 15 중량% 이하의 용매, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하, 또한 특히 바람직하게는 1 중량% 이하의 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여, 33 중량% 이상, 바람직하게는 35 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 중량% 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 함유하는 것을 특징으로 하는 가황성 조성물.

청구항 15

하나 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무 및 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 가교제의 혼합에 의한, 제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 가황성 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제7항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 가황성 조성물을 가온하며 가교시키는 것을 특징으로 하는 가황물의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 따른 방법에 의해 수득가능한 가황물, 바람직하게는 성형품.

청구항 18

전적으로 (i) 하나 이상의 공액 디엔, (ii) 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴 및 (iii) 각 경우에, 산소 원자가 또한 이중 결합에 의해 결합된 카르복실 기의 C 원자에 결합되지 않은 하나 이상의 히드록실 기를 함유하는 하나 이상의 공중합성 히드록실 기-함유 단량체로부터 유도된 반복 단위를 특징으로 하는 히드록실 기-함유 HNBR

고무.

청구항 19

제18항에 있어서, 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 (iii)이 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 히드록실 기-함유 고무.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 특정 화합물의, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무에 대한 가교제로서의 용도, 상응하는 가황성 조성물, 그의 제조 방법, 그로부터 가황물의 제조 방법 및 이에 따라 수득된 가황물, 및 히드록실 기-함유 HNBR 고무에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] "NBR"로서 지칭되기도 하는 니트릴 고무는, 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴, 하나 이상의 공액 디엔 및 임의로 하나 이상의 다른 공중합성 단량체의 공중합체 또는 삼원공중합체인 고무를 의미하는 것으로 이해된다. 수소화된 니트릴 고무 ("HNBR")는 공중합된 디엔 단위의 C=C 이중 결합이 완전히 또는 부분적으로 수소화된 상응하는 공중합체 또는 삼원공중합체를 의미하는 것으로 이해된다. (H)NBR의 기재는 NBR 및 HNBR 둘 다를 포함한다.

[0003] NBR 및 HNBR 둘 다 특정 엘라스토머 영역에서 다년간 오래 지속되는 위치를 차지하였다. 이들은 탁월한 내유성, 우수한 내열성, 현저한 내오존성 및 내약품성 (여기서, HNBR의 경우에 이는 NBR의 경우에 비해 훨씬 더 뚜렷함)의 형태의 탁월한 특성 프로파일을 갖는다. NBR 및 HNBR은 또한, 매우 우수한 기계적 및 응용 기술 특성을 갖는다. 이러한 이유로, 이들은 모든 종류의 응용 영역에서 폭넓게 사용되고, 예를 들어 자동차 분야에서 시일, 튜브, 벨트 및 제동 부재의 제조에서, 또한 오일 제조 분야에서 고정자, 시추공 시일 및 밸브 시일에서, 및 또한 전기 산업, 공학 및 조선의 수많은 부분에서 사용된다. 다수의 상이한 유형이 상업적으로 입수가능하고, 이들은 응용 분야에 따라 상이한 단량체, 분자량, 다분산도, 및 기계적 및 물리적 특성에 의해 구별된다. 표준 유형 이외에도, 특정 삼원단량체(termonomer) 또는 특별한 관능기의 내용물의 결과로 더욱 더 요구되고 있는 특별한 특정 유형이 존재한다.

[0004] (H)NBR 고무의 실제 사용에서는, 고무의 가황, 즉 특히 가교제 시스템 및 가황 조건 또한 여기서 중요성이 증가하고 있다. 따라서, 수십년간 존재하고 있는 과산화물 또는 황을 기재로 한 통상의 고무 가교 시스템에 추가로, 최근에는 대안적인 가교에 대한 다양한 새로운 개념이 개발되었다. 이러한 가교 개념은 또한, 관능기로 인해, 모든 가교 형태 및 가교제에 이용가능하지 않고, 따라서 특별한 도전을 갖는 중합체를 포함한다.

[0005] 산업적으로, 니트릴 고무는 대부분 전적으로 "에멀젼 중합"에 의해 제조된다. 생성된 니트릴 고무의 분자량 및 또한 그에 따른 점도의 조절을 위해, 도데실메르캅탄, 특히 3급 도데실메르캅탄 ("TDDM")이 일반적으로 여기서 사용된다. 중합 후, 얻어진 NBR 라텍스를 제1 단계에서 응집시키고, 이로부터 NBR 고체를 단리한다. 니트릴 고무에서 HNBR로의 지속적 수소화가 요망되는 경우, 이러한 수소화 또한 선행 기술의 공지된 방법에 따라, 예를 들어 균질 또는 다르게는 불균질 수소화 촉매를 사용하여 수행된다. 촉매는 통상적으로 로듐, 루테늄 또는 티타늄을 기재로 한다. 그러나, 금속으로서의 또는 바람직하게는 금속 화합물 형태의 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 사용할 수도 있다.

[0006] 산업적 규모로, NBR에서 HNBR로의 이러한 수소화 반응은 통상적으로 균질 상에서, 즉 유기 용매 중에서 수행된다. 이를 위해 적합한 촉매 및 용매는, 예를 들어 DE-A 25 39 132 및 EP-A 0 471 250으로부터 공지되어 있다. 특히 유기 용매로서의 모노클로로벤젠 중의 "윌킨슨(Wilkinson) 촉매"가 특히 니트릴 고무의 선택적 수소화에 적합한 것으로 입증되었다. 이 경우, 이러한 유기 매질 중에서의 수소화를 수행하기 위해, 중합 후 수성 에멀젼 중에서 얻어진 니트릴 고무를 먼저 단리하여야 한다. 이는 공정 기술 및 장치에 있어서 복잡하고, 따라서 경제적으로 비제한적으로 매력적이지는 않다.

[0007] 이에 추가로, 니트릴 고무의 수소화 동안, 매우 상당한 점도의 증가 (통상적으로 2배 이상)가 관찰되어야 한다 ("무니 점프(Mooney jump)"). 이러한 이유로, 특정 상황에서 니트릴 고무는 수소화 전에 추가의 단계에서 분자량 분해 (예를 들어, 복분해에 의한) 처리하여 최종적으로 그다지 높지 않은 분자량, 또는 그다지 높지 않은 점

도를 갖는 수소화된 니트릴 고무를 얻을 수 있어야 한다. 또한, 이전에 공지된 또한 산업적으로 전달가능한 합성 경로에서 다분산도에 영향을 줄 가능성에 대한 어느 정도의 한계가 존재한다.

[0008] 디이소시아네이트와 히드록실 기-함유 니트릴 고무의 가교는 그 자체로 공지되어 있다. US 3,551,472는 액체 히드록실-말단 NBR 고무에 관한 것이다. 여기서는, 카르복실-말단 NBR 고무를 먼저 제조하고, 이어서 이를 과량의 1,4-부탄디올과 반응시킨다. 얻어진 고무를 추가로 단량체 톨루엔 디이소시아네이트와 반응시킬 수 있고, 이는 유리한 접착성을 가져야 한다.

[0009] 1979년 5월 15일에 출원된 JP 55-151017 (출원 번호 54-56800)은 히드록실 기를 함유하는 니트릴 고무에 관한 것이다. 이 고무는 단량체 디이소시아네이트에 의해 가교될 수 있다고 기재되어 있다. 여기서는, 예를 들어, 촉매로서의 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트와의 가교에서 디부틸주석 디라우레이트가 사용된다.

[0010] 주석-함유 촉매의 사용은 니트릴 고무의 중금속 로딩을 초래하고, 이는 고무 조성물의 취급을 상당히 더 어렵게 한다.

[0011] 사용된 단량체 디이소시아네이트는 단지 가공하거나, 또는 니트릴 고무 조성물 중에 혼입할 수 있으며, 여기서는 그의 낮은 증기압 및 그의 낮은 관능성으로 인해 어려움이 있다.

[0012] WO-A-2003/076537에는, 실온에서 가교될 수 있고, < 0℃의 유리 전이 온도 Tg를 가지며, 10% 미만의 에틸렌계 불포화 기를 함유하는 필름-형성 중합체를 기재로 하는 액체 코팅 조성물이 기재되어 있다. 일반적으로 (A) 카르복실화된, 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 (X-HNBR), (B) 하나 이상의 이소시아네이트 기 및 추가의 가교 부위를 형성하는 기를 함유하는 가교제 및 (C) 용매를 함유하는 코팅 조성물이 개시되어 있다. a) 공액 디엔, 불포화 니트릴 및 카르복실 단량체의 반복 단위를 함유하는 카르복실화된 수소화 공중합체 및 b) 하나 이상의 이소시아네이트 기 및 추가의 가교 부위를 형성하는 기를 함유하는 가교제의 3 내지 30 중량%의 고체 함량을 갖는 코팅 조성물이 개시되어 있다. 물, 임의의 유기 용매 및 카르복실화된 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체를 용해시킬 수 있는 임의의 다른 물질은 용매 (C)로서 언급된다. 이 경우, 용매 (C)는 전체 코팅 조성물을 기준으로 하여 70 내지 97 중량%의 양으로 사용된다. 액체 조성물을 코팅되는 표면에 적용하고, 건조시키고, 가황시킨다. 16시간의 가교 시간이 기재되어 있다. 언급된 가교제 (B)는 일반적으로 폴리이소시아네이트, 사슬-연장된 폴리이소시아네이트, 중합체 이소시아네이트-폴리올 부가물, 폴리카르보디이미드, 다관능성 옥사졸린, 다관능성 옥사진, 다관능성 이미다졸린, 페놀성 노볼락, 페놀성 레졸, 아미노 수지 및 아미노(알콕시)실란이다. 디페닐메탄 디이소시아네이트 기재의 방향족 예비중합체 또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 기재의 지방족 예비중합체 형태의 가교제와 조합된 수성 HXNBR 격자가 실시예 3에 명시적으로 기재되어 있다. 유사한 2-성분 코팅 조성물이 또한 WO-A-2004/033573에 기재되어 있다. 그러나, 열-전도성 금속 입자가 이들에 추가로 첨가된다.

[0013] EP-A-0 001 092에는, 중합체 분자의 말단 기에 근접하여 술피드 결합을 함유하며, (1) 적어도 비닐리덴 단량체와 하나 이상의 히드록실 기-함유 디술피드 및 하나 이상의 히드록실 기-함유 트리술피드의 혼합물의 중합에 의해 얻어지는 지방족 중합체 골격을 갖는 액체 히드록실 기-함유 중합체가 기재되어 있다. 적어도 공액 디엔 및 적어도 불포화 니트릴 및 적어도 공중합성 히드록실 기-함유 단량체의 반복 단위를 함유하는 고무는 기재되어 있지 않다. 디술피드와 트리술피드의 혼합물의 사용은 분자량 조절을 가능하게 하고, 액체 중합체의 제조를 가능하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

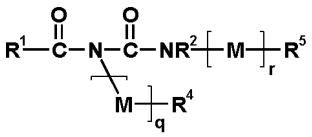
[0014] 따라서, 본 발명의 목적은, 기존 가교제의 단점을 피하는, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무에 대한 가교제의 제공이었다. 이들은 특히 가교를 위한 주석-함유 촉매의 사용 없이 사용될 수 있어야 하며, 바람직하게는 높은 증기압 및 높은 관능성을 가져야 한다.

[0015] 가교제로서 사용되는 화학물질은 또한 우수한 취급성 및 낮은 독성을 가져야 한다. 이러한 방식으로 가교되고 임의로 수소화된 니트릴 고무는 바람직하게는 압력 변형 시험에서 뿐만 아니라 인장 신장 시험에서 우수한 내지 매우 우수한 값을 가져야 하고, 우수한 내지 매우 우수한 가황 거동 (통상적으로 MDR 회전 가황측정계(rotary vulcameter)에서 측정됨)을 나타내고, 따라서 통상의 시스템에 대한 대안을 제공하여야 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적은, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무에 대한 가교제로서 하기 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물을 사용함으로써 본 발명에 따라 달성된다.

[0017] <화학식 I>



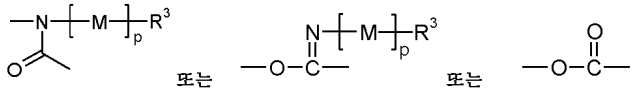
[0018]

[0019] 상기 식에서,

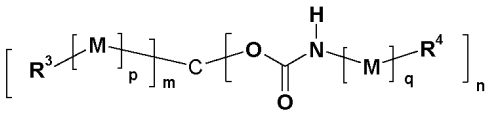
[0020] R^1은 O-$[M]_p$-R^3, NH-$[M]_p$-R^3이고,

[0021] R^2는 H이거나,

[0022] 또는 R^1 및 R^2는 함께 단일 결합 또는 하기 기 중 하나를 형성한다.

[0023] 

[0024] <화학식 II>



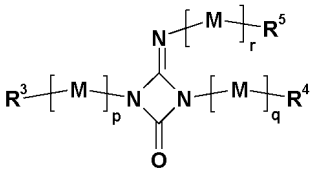
[0025]

[0026] 상기 식에서,

[0027] n은 1 내지 4의 정수이고,

[0028] m은 4-n이다.

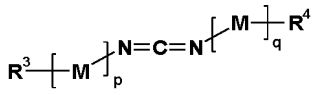
[0029] <화학식 III>



[0030]

[0031] 또는

[0032] <화학식 IV>



[0033]

[0034] 상기 화학식 I, II, III 및 IV에서,

[0035] R^3, R^4, R^5는 동일하거나 상이하고, H 또는 하나 이상의 하기 기:

[0036] 포화, 단일- 또는 다중불포화 카르보- 또는 헤테로시클릴 라디칼, 직쇄 또는 분지형 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 아미도, 히드록시이미노, 카르바모일, 알콕시카르보닐, F, Cl, Br, I, 히드록실, 포스포네이토, 포스피네이토, 알킬티오, 아릴티오, 술파닐, 티오카르복시, 술피닐, 술포노, 술피노, 술페노, 술폰산, 술파모일, 실릴, 실릴옥시, 니트릴, 술파닐, 히드로퍼옥시카르보닐, 히드로퍼옥시, 티오카르복시, 디티오카르복시, 히드록시이미노, 니트로, 니트로실, 카르보닐, 카르복시,

옥시카르보닐, 옥시술포닐, 옥소, 티옥소, 보레이트, 셀레네이트, 에폭시, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트 또는 이소시아니드

[0037] 를 함유하는 라디칼을 나타내고,

[0038] M은 공액 또는 비-공액 디엔, 알킨 및 비닐 화합물을 포함하는, 하나 이상의 단일- 또는 다중불포화 단량체의 반복 단위를 나타내거나, 또는 폴리에테르, 특히 폴리알킬렌 글리콜 에테르 및 폴리알킬렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트, 폴리사카라이드, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하는 중합체로부터 유도된 2가 구조 요소를 나타내고,

[0039] p, q, r은 동일하거나 상이하고, 0 내지 10,000의 범위에 있고,

[0040] 여기서, 화학식 I, II, III 및 IV의 화합물은 각 경우에 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 각 경우에 화학식 I, II, III 및 IV의 화합물에 "2개 이상의 이소시아네이트 기"가 함유된다는 어구는, 본원의 문맥에서, 2개 이상의 유리 이소시아네이트 기 (-NCO) 또는 보호된 이소시아네이트 기 (가교 조건 하에 이로부터 -NCO 기가 동일계에서 이탈됨)가 여기서 고려됨을 의미한다.

[0042] 바람직한 실시양태에서, 화학식 I, II, III 및 IV의 화합물에서 2개 이상의 이소시아네이트 기는 각각 라디칼 R^3, R^4 및 R^5 중 둘 이상에 함유된다.

[0043] 특히 바람직하게는, 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물은 단량체 디이소시아네이트의 이량체 또는 삼량체이다.

[0044] 본 발명에 따른 가교제는, 이들이 주석-함유 화합물의 부재 하에 사용될 수 있으며, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무의 우수한 가교를 제공한다는 이점을 갖는다.

[0045] 또한, 본 발명의 주제는 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무 및 하나 이상의 가교제를 포함하는 가황성 조성물이다.

[0046] 또한, 본 발명의 주제는 상기 및 하기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무 및 하나 이상의 가교제의 블렌딩에 의한 이들 가황성 조성물의 제조 방법이다.

[0047] 또한, 본 발명의 주제는 상기 가황성 조성물을 가열하며 가교시키는 가황물의 제조 방법, 및 이 방법에 의해 수득가능한 가황물, 바람직하게는 성형품이다.

[0048] 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물, 특히 단량체 디이소시아네이트의 이량체 또는 삼량체를 본 발명에 따라 사용함으로써, 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무로 열적으로 안정한 네트워크가 구성될 수 있으며, 우수한 가교를 위해 추가의 가교 촉매로서 주석 화합물 또는 중금속 화합물이 필요하지 않다는 것을 발견하였다. 사용되는 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물은 또한 간단히 취급될 수 있다. 생성된 가황물은 실온 및 100℃에서의 압력 변형 시험에서 매우 우수한 값을, 또한 추가로 우수한 파단 신율과 함께 높은 인장 응력을 나타낸다. 특히 임의로 수소화된 니트릴 고무 중의 히드록실-함유 삼원단량체로서 HEMA (히드록시에틸 메타크릴레이트)를 사용하는 경우, 매우 우수한 결과가 달성될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 사용에서, 입증된 기록의 용매는 전혀 존재하지 않거나 또는 단지 소량으로 존재한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 사용에서는, 용매가 전혀 존재하지 않거나, 또는 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기준으로 하여 15 중량% 이하로 존재하는 것으로 입증되었다. 바람직하게는, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기준으로 하여, 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하, 또한 특히 바람직하게는 1 중량% 이하의 용매가 존재한다. 본원에서, "용매"는 특히 물, 모든 무기 용매 및 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 용해시키는 모든 다른 물질, 또는 상기 언급된 물질의 임의의 요망되는 혼합물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0050] 이는, 본 발명에 따른 사용에서 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무가 그대로, 즉 벌크로 사용된다는 것을 의미한다. 이는 특히 별도의 용해 단계에서 전처리되지 않는다.

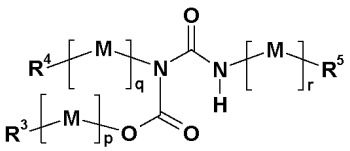
[0051] 용매의 부재 또는 단지 소량의 용매의 존재에도 불구하고, 히드록실 기-함유 (H)NBR-고무는 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물로 탁월히 또한 빠르게 가교될 수 있다. 이로부터 여기서는 중합체 매트릭스 중의 가교제의

단지 낮은 이동성으로 인해 문제 (특히 짧은 가교 시간의 경우에서의 불충분한 가교)가 발생할 수 있다고 가정될 수 있기 때문에 이는 놀라운 것이다.

[0052] 용매의 부재 또는 단지 소량의 용매의 존재는 또한 부분 증기압 및 혼합물의 증기압을 감소시키고, 따라서 이는 보다 낮은 방출 (특히 유기 용매의 사용시)로 이어진다.

[0053] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I, II, III 또는 IV의 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 알로파네이트, 비우레트, 우레트디온, 이소시아누레이트, 이미노옥사디아진디온, 가교된 카르바메이트, 옥사디아진트리온, 우레톤이민 또는 카르보디이미드 구조를 갖는다.

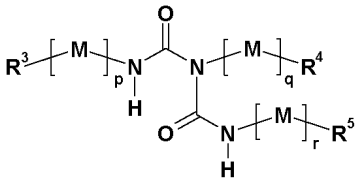
[0054] 적합한 화학식 I의 화합물은 하기 일반 구조식 I-1 내지 I-6의 화합물이다.



(I-1)

[0055]

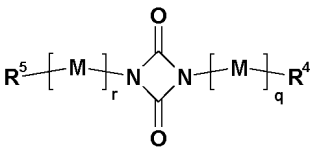
[0056] (구조식 I-1의 화합물은 알로파네이트이고, 이는 R^1 = O-$[M]_p$-R^3인 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^3, R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)



(I-2)

[0057]

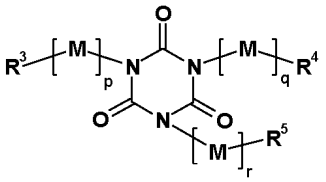
[0058] (구조식 I-2의 화합물은 비우레트이고, 이는 R^1 = NH-$[M]_p$-R^3인 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^3, R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)



(I-3)

[0059]

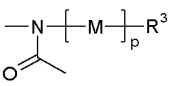
[0060] (구조식 I-3의 화합물은 우레트디온이고, 이는 R^1 및 R^2가 함께 단일 결합을 형성하는 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)



(I-4)

[0061]

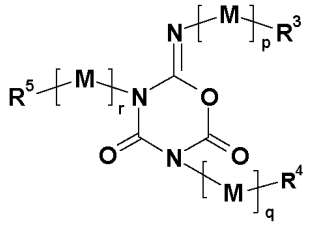
[0062] (구조식 I-4의 화합물은 이소시아누레이트이고, 이는 R^1 및 R^2가 함께



[0063]

[0064] 기인 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^3, R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)

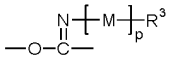
,



(I-5)

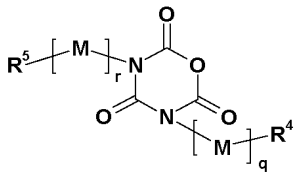
[0065]

[0066] (구조식 I-5의 화합물은 이미노옥사디아진디온이고, 이는 R^1 및 R^2가 함께



[0067]

[0068] 기인 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^3, R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)



(I-6)

[0069]

[0070] (구조식 I-6의 화합물은 옥사디아진트리온이고, 이는 R^1 및 R^2가 함께 (-O-C(=O)-) 기인 경우 화학식 I로부터 유도되며, 여기서 R^4 및 R^5는 전체적으로 2개 이상의 NCO 기를 함유하여야 한다.)

[0071] 화학식 I-1 내지 I-6에서,

[0072] R^3, R^4 및 R^5는 동일하거나 상이하고, H 또는 하나 이상의 하기 기:

[0073] 선형 또는 분지형, 포화, 단일- 또는 다중불포화 알킬 라디칼, 포화, 단일- 또는 다중불포화 카르보- 또는 헤테로시클릴 라디칼, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시, 아미노, 아미도, 히드록시이미노, 카르바모일, 알콕시카르보닐, F, Cl, Br, I, 히드록시, 포스포네이토, 포스피네이토, 알킬티오, 아릴티오, 술파닐, 티오카르복시, 술피닐, 술포노, 술피노, 술페노, 술폰산, 술파모일, 실릴, 실릴옥시, 니트릴, 술파닐, 히드로퍼옥시카르보닐, 히드로퍼옥시, 티오카르복시, 디티오카르복시, 히드록시이미노, 니트로, 니트로실, 카르보닐, 카르복시, 옥시카르보닐, 옥시술포닐, 옥소, 티옥소, 보레이트, 셀레네이트, 에폭시, 시아네이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트 또는 이소시아니드

[0074] 를 함유하는 라디칼을 나타내고,

[0075] M은 공액 또는 비-공액 디엔, 알킨 및 비닐 화합물을 포함하는, 하나 이상의 단일- 또는 다중불포화 단량체의 반복 단위를 나타내거나, 또는 폴리에테르, 특히 폴리알킬렌 글리콜 에테르 및 폴리알킬렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트, 폴리사카라이드, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하는 중합체로부터 유도된 2가 구조 요소를 나타내고,

[0076] p, q, r은 동일하거나 상이하고, 각 경우에 0 내지 10,000의 범위에 있다.

[0077] 또한 바람직한 변형에서, 구조식 I-1 내지 I-6의 화합물에서, 지수 p, q 및 r은 각 경우에 0이다.

[0078] 상기 언급된 구조식 I-1 내지 I-6이 또한 분자 내에서 수회 나타나고, 이 경우 가교 (디-, 트리- 또는 폴리이소시아네이트) 구조 요소에 의해 연결되는 것 또한 가능하다.

[0079] 화학식 II의 화합물은 가교된 카르바메이트이다. 단지 명확히 하기 위해, 여러 라디칼 R^3 및/또는 R^4가 분자 내에 존재하는 경우, 라디칼 R^3은 라디칼 R^4와 상이할 수 있을 뿐만 아니라 라디칼 R^3은 서로 상이할 수 있고, 또한 R^4도 서로 상이할 수 있다고 설명될 수 있다.

[0080] 화학식 III의 화합물은 우레톤이민이고, 화학식 IV의 화합물은 카르보디이미드이다.

[0081] 본원에서 용어 "치환된"이 사용된 경우, 이는 특정 라디칼 또는 원자 상의 수소 원자가 하나의 특정된 기로 대

체되는 것을 의미하며, 단 특정된 원자의 원자가는 초과되지 않고, 항상 단지 이러한 치환이 안정한 화합물을 제공한다는 것을 조건으로 한다.

[0082] 화학식 I 내지 IV 및 I-1 내지 I-6에서 라디칼 R^3, R^4, R^5에 대해 언급된 의미는 각 경우에 단일- 또는 다중치환된 것일 수 있다. 바람직하게는, 하기 라디칼이 단일- 또는 다중치환된다: 알킬, 카르보시클릴, 헤테로시클릴, 아릴, 헤테로아릴, 아릴알킬, 헤테로아릴알킬, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아미노, 아미도, 카르바모일, 포스포네이토, 포스피네이토, 술파닐, 티오카르복시, 술피닐, 술포노, 술피노, 술페노, 술파모일, 실릴, 실릴옥시, 카르보닐, 카르복시, 옥시카르보닐, 옥시술포닐, 옥소, 티옥소, 보레이트, 셀레네이트 및 에폭시.

[0083] 여기서 적합한 치환기는, (화학적으로 안정한 화합물이 생성된다면) R^3, R^4, R^5에서 가정될 수 있는 모든 의미이다. 특히 적합한 치환기는 할로겐, 바람직하게는 플루오린, 염소, 브로민 또는 아이오딘, 니트릴 (CN) 및 카르복실이다.

[0084] 화학식 I 내지 IV 및 I-1 내지 I-6에서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5에 대해 언급된 의미는 명시적으로 또한, 언급된 화합물의 R^1 내지 R^5의 염 (이들이 화학적으로 가능하고 안정하다면)을 포함한다. 이들은, 예를 들어 화학식 I 내지 IV 및 I-1 내지 I-6의 화합물의 암모늄 염, 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 알루미늄 염 또는 양성자첨가 형태일 수 있다.

[0085] 화학식 I 내지 IV 및 I-1 내지 I-6에서 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5에 대해 언급된 의미는 또한, 유기금속 라디칼을 갖는 R^1, R^2, R^3, R^4 및 R^5의 화합물, 예를 들어 반응성 화합물에 그리냐르(Grignard) 기능을 부여하는 것들을 포함한다. R^1, R^2, R^3, R^4 또는 R^5는 또한, 반대이온으로서 상응하게 동일한 형태의 리튬, 아연, 주석, 알루미늄, 납 및 붕소와의 탄소음이온일 수 있거나 이를 함유할 수 있다.

[0086] R^1, R^2, R^3, R^4 또는 R^5가 링커를 통해 고체 상 또는 캐리어 물질에 커플링되는 것도 가능하다. 링커는 당업자에게 공지되어 있는 왕(Wang), 사스린(Sasrin), 링크(Rink) 산, 2-클로로트리틸, 만니히(Mannich), 세이프티-캐치(safety-catch), 트레이스리스(traceless) 또는 광해리성 링커일 수 있다. 적합한 고체 상 또는 캐리어 물질은, 예를 들어, 실리카, 이온-교환 수지, 점토, 몬모릴로나이트, 가교 폴리스티렌, 폴리스티렌 상에 그래프팅된 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아크릴아미드 ("펩신(Pepsyn)"), 폴리에틸렌 글리콜/아크릴아미드 공중합체 (PEGA), 셀룰로스, 면 및 입자상 다공성 유리 (CPG, 조절된 기공 유리)이다.

[0087] 화학식 I 내지 IV 및 I-1 내지 I-6의 화합물이 유기금속 착체 화합물, 예를 들어 중심 금속 로듐, 루테늄, 티타늄, 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 코발트, 철 또는 구리를 기재로 한 것들에 대한 리간드로서 기능하는 것 또한 가능하다.

[0088] 라디칼 "M"에 대한 상기 언급된 의미는 단일- 또는 다중치환된 것일 수 있다. 따라서, M은 하나 이상의 단일- 또는 다중불포화 단량체, 바람직하게는 임의로 단일- 또는 다중치환된 공액 또는 비-공액 디엔, 임의로 단일- 또는 다중치환된 알킨 또는 임의로 단일- 또는 다중치환된 비닐 화합물, 예를 들어 플루오린화 단일- 또는 다중불포화 비닐 화합물, 또는 폴리에테르, 특히 폴리알킬렌 글리콜 에테르 및 폴리알킬렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리올, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리이소시아네이트, 폴리사카라이드, 폴리에스테르 및 폴리아미드를 포함하는 치환된 또는 비치환된 중합체로부터 유도된 2가 구조 요소의 반복 단위일 수 있다.

[0089] 따라서, 라디칼 "M"은 단량체 또는 중합체 라디칼일 수 있다.

[0090] 여기서, 라디칼 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5는 전체적으로 하나의 가교에 대해 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유한다. 이들은 또한 다르게는, 당업자에게 공지된 바와 같이, 보호 기를 사용하여 보호될 수 있으며, 이는 가황 동안 또는 가황 전에 (그러나, 후자의 경우, 심지어 히드록실 기-함유 (H)NBR과의 혼합 후에) 당업자에게 공지된 방법에 의해 제거된다. R^1 내지 R^5는, 상이한 기일 수 있으나, 반드시 그럴 필요는 없다.

[0091] 적절한 화학식 I 내지 IV의 화합물의 제조는 그 자체로 당업자에게 공지되어 있고, 이는 예를 들어 포스핀-함유 촉매 시스템을 사용하여 EP 1 422 223 A1에 기재된 절차에 따라 수행될 수 있다. 화학식 I 내지 IV의 화합물은 또한, EP 1 521 789 A1 (촉매로서 1,2,3- 또는 1,2,4-트리아졸레이트 사용), 논문 [Polymer Preprints (American Chemical Society) 2003, 44(1), 46-47] (촉매로서 폴리플루오라이드 사용), EP 1 352 006 A1 (촉매로서 초강산 사용) 및 EP 0 572 995 A1 (이미다졸-함유 중합체 사용)에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다.

우레트디온 기를 함유하는 화합물의 제조에 대해서는, 특히 WO 2004/005364 및 WO 2004/005364 및 DE 10 2007 058 487 A1을 참조할 수 있다. 카르보디이미드 및 우레톤이민 구조를 갖는 화합물에 대해서는, DE 10 2005 058 835 A1을 참조할 수 있다. US 4 115 373 A에는, 촉매로서 만니히 염기를 사용한 불활성 용매 중의 이소시아누레이트 기를 함유하는 화합물로의 이소시아네이트의 삼량체화가 기재되어 있다. 올리고머화에 대한 개관은 문헌 [J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200]에 제공되어 있다.

[0092] 이량체, 삼량체, 올리고머 또는 중합체 디- 또는 폴리이소시아네이트가 임의로 수소화된 니트릴 고무에 대한 가교제로서 사용된다. 여기서 어구 "디- 또는 폴리이소시아네이트"는, 가교제가 분자 내에 2개 이상의 유리 또는 임의로 블록킹된 이소시아네이트 기를 갖는다는 사실을 나타내고, 여기서 "이량체, 삼량체, 올리고머 또는 중합체"는, 가교제가 적절한 수의 2, 3, 또는 그 이상의 단량체 모노-, 디- 또는 폴리이소시아네이트로부터 구성된다는 사실을 나타낸다.

[0093] 블록킹된 또는 보호된 이소시아네이트 관능기의 제조 및 그의 탈보호는, 특히 논문 ["Blocked Isocyanates", Z. W. Wicks Jr., Progress in Organic Coatings 1975, 3, 73-99] 및 ["Blocked Isocyanates III: Part A: Mechanism and Chemistry", Z. W. Wicks Jr., D. A. Wicks, Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172]에 기재되어 있다. 일반적으로, 블록킹된 이소시아네이트는, 블록킹 시약과 반응하고, 친핵체의 존재 하에 반응하여 그의 이소시아네이트 부가물을 제공하는 (여기서, 블록킹 시약은 적합한 반응 조건에 의해 다시 이소시아네이트로부터 제거될 수 있음) 이소시아네이트를 의미하는 것으로 이해된다.

[0094] (i) 구조 요소로서 이량체 및 삼량체 디이소시아네이트의 단위를 함유하며, (ii) 분자 내에 2개 이상의 유리 이소시아네이트 기를 갖는 가교제의 본 발명에 따른 사용이 바람직하다 (여기서, 이들은 또한 가교제 분자에서 반복적으로 나타날 수 있음).

[0095] 알로파네이트, 비우레트, 우레트디온, 우레톤이민, 가교된 카르바메이트, 카르보디이미드, 옥사디아진트리온, 이소시아누레이트 또는 이미노옥사디아진디온 구조 요소, 및 분자 내에 2개 이상의 유리 이소시아네이트 기를 함유하는 이량체 또는 삼량체 디이소시아네이트를 기재로 하는 가교제의 사용이 특히 바람직하다. 이들은 또한 올리고머 또는 중합체 알로파네이트, 비우레트, 우레트디온, 우레톤이민, 가교된 카르바메이트, 카르보디이미드, 이소시아누레이트, 옥사디아진트리온 또는 이미노옥사디아진디온으로서 존재할 수 있으며, 즉 이에 따라 여기서는 개개의 고리가 연결되어 올리고머 또는 중합체를 형성한다. 상응하는 올리고머 또는 중합체 형성은 특히 이- 또는 다관능성 이소시아네이트가 단량체 이소시아네이트로서 사용되는 경우에 일어난다.

[0096] 기본적으로, 가교제는 단독 형태의 단량체, 올리고머 또는 중합체 디- 또는 폴리이소시아네이트를 기재로 할 수 있다. 그러나, 언급된 구조 요소가 다양한 단량체, 올리고머 또는 중합체 디- 또는 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 유도되는 것 또한 가능하다.

[0097] 지방족 또는 시클로지방족 라디칼을 함유하는 단량체 디이소시아네이트 기재의 시클릭 가교제의 적합한 예는, 그 자체로 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 단량체 디이소시아네이트 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,1-메틸렌비스(4-이소시아네이토시클로헥산), 1,2-비스(4-이소시아네이토노닐)-3-헵틸-4-펜틸-시클로헥산 및 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트를 기재로 한다. 본 발명에 따라 사용되는 가교제의 제조에 이소포론 디이소시아네이트 및 헥사메틸렌-1,6-디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 단량체 방향족 디- 또는 폴리이소시아네이트로부터 출발하여 얻어지는, 단량체 디이소시아네이트 기재의 시클릭 가교제를 사용하는 것 또한 가능하다. 단량체 방향족 디- 또는 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는다. 적합한 방향족 단량체 디- 또는 폴리이소시아네이트는, 예를 들어, 2,4-디이소시아네이토톨루엔, 2,6-디이소시아네이토톨루엔, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트, 1,3-비스-(3-이소시아네이토-4-메틸페닐)-2,4-디옥소디아제티딘, N,N'-비스-(4-메틸-3-이소시아네이토페닐)우레아 및 테트라메틸 크실릴렌디이소시아네이트이다. 이들 중, 단량체 방향족 디- 또는 폴리이소시아네이트, 2,4-디이소시아네이토톨루엔, 2,6-디이소시아네이토톨루엔 및 4,4'-메틸렌비스(페닐 디이소시아네이트)가 바람직하다. 2,6-디이소시아네이토톨루엔 및 4,4'-메틸렌비스(페닐 디이소시아네이트)가 특히 바람직하다.

[0099] 알로파네이트:

[0100] 본 발명의 문맥에서, 바람직하게는 일반 구조식 I-1의 알로파네이트 (카르바모일카르바메이트)가 사용될 수 있다.

[0101] 이들 알로파네이트 기-함유 화합물은, 예를 들어, 임의의 요망되는 우레탄-함유 출발 화합물 (화학식 R^3-$[M]_p$-O-C(=O)-N(H)-$[M]_q$-R^4의 단위 함유)과 화학식 R^5-$[M]_r$-NCO의 모노이소시아네이트 또는 화학식 OCN-A-NCO의 디이소시아네이트 (여기서, R^5는 바람직하게는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 또는 6 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼을 나타내고, A는 상응하는 2가 C_1-C_{20} 알킬렌 라디칼 또는 C_6-C_{20} 아릴렌 라디칼을 나타냄)와의 반응에 의해 이용가능하다.

[0102] 이러한 알로파네이트 합성에서 특정 상황 하에 경유되는 우레아 기-함유 중간체가 단리되고, 따라서 이것이 새로운 출발 화합물을 나타낼 수도 있다.

[0103] 알로파네이트의 제조를 위해, 모노이소시아네이트로서는, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 임의의 요망되는 방향족, 지방족 및 시클로지방족 모노이소시아네이트, 예컨대 메틸 이소시아네이트, 이소프로필 이소시아네이트, n-부틸 이소시아네이트, n-헥실 이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트, 스테아릴 이소시아네이트, 임의로 할로겐화된 페닐 이소시아네이트, 1-나프틸 이소시아네이트, 임의로 염소화 또는 플루오린화된 m-, o-, 및 p-톨루일 이소시아네이트, p-이소프로필페닐 이소시아네이트, 2,6-디이소프로필페닐 이소시아네이트 및 p-톨루엔술포닐 디이소시아네이트가 적합하다.

[0104] 알로파네이트의 제조를 위해, 디이소시아네이트로서는, 6 내지 40개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 임의의 요망되는 방향족, 지방족 및 시클로지방족 디이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,1-메틸렌비스(이소시아네이토헥산), 1,2-비스(4-이소시아네이토노닐)-3-헵틸-4-펜틸시클로헥산, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2,4-디이소시아네이토톨루엔, 2,6-디이소시아네이토톨루엔, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디페닐 디이소시아네이트, 1,3-비스(3-이소시아네이토-4-메틸페닐)-2,4-디옥소디아제티딘, N,N'-비스(4-메틸-3-이소시아네이토페닐)우레아 및 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트가 적합하다. 이들 중, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트가 바람직하다.

[0105] 이러한 알로파네이트 및 그의 제조는, 예를 들어, EP 0 000 194 A1에 기재되어 있고, 이와 관련하여 그의 개시 내용은 본 발명에 참고로 포함된다. 알로파네이트 형성에 사용되는 이소시아네이트는, 존재하는 출발 화합물의 우레탄 기를 기준으로 하여, 화학양론 미만의 양으로, 또는 등몰량으로, 뿐만 아니라 과량으로 사용될 수 있다. 후자의 경우, 반응이 완료된 후에 과량의 이소시아네이트는, 예를 들어 증류 또는 추출과 같은 당업자에게 공지된 방법에 의해 분리되어야 한다. 따라서, 출발 화합물의 우레탄 기 1.0 mol 당 이소시아네이트 0.1 내지 1.0 mol을 사용하는 것이 바람직하고; 이소시아네이트 0.5 내지 1.0 mol의 사용이 특히 바람직하다. 모노이소시아네이트에 의한 우레탄 또는 우레아 기의 알로파네이트 또는 비우레트 형성은 바람직하게는 촉매의 사용 하에 수행된다.

[0106] 특히 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용되는 가교제는 단량체 디이소시아네이트, 특히 우레트디온 또는 이소시아누레이트의 이량체 또는 삼량체이다. 특히 바람직하게는, 이소시아누레이트 구조를 갖는 삼량체 헥사메틸렌 디이소시아네이트가 사용된다.

[0107] 예를 들어, 이소시아네이트 기의 블록킹을 위해, 황화수소 부가물 (카르바모일술포네이트) 또는 옥심 부가물이 사용될 수 있다. 블록킹은, 예를 들어, 이황화나트륨을 사용하여 수행될 수 있고, 대략 100℃의 온도에서 부가물을 다시 디블록킹할 수 있다. 적합한 블록킹제는 또한 페놀, 예컨대 페놀, 노닐페놀, 크레졸, 옥심, 예컨대 부타논 옥심, 시클로헥사논 옥심, 락탐, 예컨대 γ-카프로락탐, 2급 아민, 예컨대 디이소프로필아민, 피라졸, 예컨대 디메틸피라졸, 이미다졸 또는 트리아졸 뿐만 아니라 말론산 및 아세트산 에스테르이다.

[0108] 임의의 요망되는 임의로 수소화된 니트릴 고무가 본원의 문맥에서 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무로서 사용될 수 있고, 단 이들은 히드록실 기를 함유한다.

[0109] 전형적으로, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무는 하나 이상의 공액 디엔, 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴, 하나 이상의 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 및 임의로 하나 이상의 다른 공중합성 단량체로부터 유도된 반복 단위를 가지며, 여기서 수소화된 니트릴 고무 ("HNBR")의 경우에 이들 반복 단위 내의 C=C 이중 결합은 완전히 또는 부분적으로 수소화된다.

[0110] 바람직하게는, 공중합성 히드록실 기-함유 단량체의 하나 이상의 히드록실 기는, 산소 원자가 또한 이중 결합에 의해 결합된 카르복실 기의 C 원자에 결합되지 않는다.

[0111] 가능한 공중합성 히드록실 기-함유 단량체는 바람직하게는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트 또는 하나 이상의

히드록실 기를 함유하는 공중합성 불포화 비닐 단량체, 예컨대 4-비닐페놀이다. 히드록시알킬 기의 C 원자 개수가 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12인 히드록시알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0112] 적합한 히드록실 기-함유 단량체의 예는, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-페녹시-2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시옥틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴아미드, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴아미드, 디(에틸렌 글리콜) 이타코네이트, 디(프로필렌 글리콜) 이타코네이트, 비스(2-히드록시프로필) 이타코네이트, 비스(2-히드록시에틸) 이타코네이트, 비스(2-히드록시에틸) 푸마레이트, 비스(2-히드록시에틸) 말레에이트, 히드록시메틸 비닐 케톤, (4-비닐페닐)메탄올 및 4-비닐페놀이다.

[0113] 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 특히 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA) 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트 (HEA)가 특히 바람직하다.

[0114] 여기서 (H)NBR 고무 내의 히드록실 기-함유 단량체의 비율은 일반적으로 0.1 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 7 중량%, 특히 1.5 내지 5 중량%이다.

[0115] 니트릴 고무 중 공액 디엔은 임의의 종류의 것일 수 있다. 바람직하게는, (C_4-C_6) 공액 디엔이 사용된다. 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 피페릴렌 또는 그의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔 및 이소프렌 또는 그의 혼합물이 특히 바람직하다. 1,3-부타디엔이 매우 특히 바람직하다.

[0116] 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 그의 혼합물이 바람직하다. 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.

[0117] 바람직한 임의로 수소화된 니트릴 고무는, 전적으로 (i) 하나 이상의 (C_4-C_6) 공액 디엔, (ii) 하나 이상의 (C_3-C_5)-α,β-불포화 니트릴 및 (iii) 하나 이상의 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 (각 경우에, 산소 원자가 또한 이중 결합에 의해 결합된 카르복실 기의 C 원자에 결합되지 않은 하나 이상의 히드록실 기를 함유함)로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체이다.

[0118] 특히 바람직한 임의로 수소화된 니트릴 고무는, 전적으로 (i) (C_4-C_6) 공액 디엔, (ii) (C_3-C_5)-α,β-불포화 니트릴 및 (iii) 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 (각 경우에, 산소 원자가 또한 이중 결합에 의해 결합된 카르복실 기의 C 원자에 결합되지 않은 하나 이상의 히드록실 기를 함유함)로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체이다.

[0119] 매우 특히 바람직한 임의로 수소화된 니트릴 고무는, 전적으로 (i) 하나 이상의 (C_4-C_6)-공액 디엔, (ii) 하나 이상의 (C_3-C_5)-α,β-불포화 니트릴 및 (iii) 하나 이상의 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위를 갖는 중합체이다.

[0120] 전적으로 (i) 부타디엔, (ii) 아크릴로니트릴 및 (iii) 하나 이상의 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트로부터 유도된 반복 단위를 갖는 임의로 수소화된 니트릴 고무가 특히 바람직하다.

[0121] 특히 바람직한 니트릴 고무는 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔 및 또한 HEMA 또는 HEA의 공중합체이다. 특히 바람직한 수소화된 니트릴 고무는, 반복 단위 내의 C=C 이중 결합이 완전히 또는 부분적으로 수소화된, 아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔 및 또한 HEMA 또는 HEA의 공중합체이다.

[0122] 사용될 수 있는 추가의 공중합성 단량체 (요망되는 경우)는, 예를 들어, 방향족 비닐 단량체, 바람직하게는 스티렌, α-메틸스티렌 및 비닐피리딘, 플루오린-함유 비닐 단량체, 바람직하게는 플루오로에틸 비닐 에테르, 플루오로프로필 비닐 에테르, o-플루오로메틸스티렌, 비닐 펜타플루오로벤조에이트, 디플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌, 또는 다르게는 공중합성 노화방지 단량체, 바람직하게는 N-(4-아닐리노페닐)아크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)메타크릴아미드, N-(4-아닐린페닐)신나미드, N-(4-아닐리노페닐)-크로톤아미드, N-페닐-4-(3-비닐벤질옥시)아닐린 및 N-페닐-4-(4-비닐벤질옥시)아닐린 뿐만 아니라 비-공액 디엔, 예컨대 4-시아노시클로헥센 및 4-비닐시클로헥센, 또는 다르게는 알킨, 예컨대 1- 또는 2-부틴이다.

[0123] 다르게는, 카르복실 기-함유 삼원단량체, 예를 들어 α,β-불포화 모노카르복실산, 그의 에스테르, α,β-불포화 디카르복실산, 그의 모노- 또는 -디에스테르 또는 그의 상응하는 무수물 또는 아미드가 추가의 공중합성 단량체로서 사용될 수 있다.

[0124] 아크릴산 및 메타크릴산이 α,β-불포화 모노카르복실산으로서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0125] α,β-불포화 모노카르복실산의 에스테르, 바람직하게는 그의 알킬 에스테르 및 알콕시알킬 에스테르 또한 사용가능하다. α,β-불포화 모노카르복실산의 알킬 에스테르, 특히 C_1-C_{18} 알킬 에스테르가 바람직하다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 특히 C_1-C_{18} 알킬 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. α,β-불포화 모노카르복실산의 알콕시알킬 에스테르, 특히 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알콕시알킬 에스테르, 특히 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_2-C_{12}-알콕시알킬 에스테르, 매우 특히 바람직하게는 메톡시메틸 아크릴레이트, 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트가 또한 바람직하다. 예를 들어 상기 언급된 바와 같은 알킬 에스테르와, 예를 들어 상기 언급된 형태의 알콕시알킬 에스테르의 혼합물 또한 사용가능하다. 시아노알킬 기의 C 원자 개수가 2 내지 12인 시아노알킬 아크릴레이트 및 시아노알킬 메타크릴레이트, 바람직하게는 α-시아노에틸 아크릴레이트, β-시아노에틸 아크릴레이트 및 시아노부틸 메타크릴레이트 또한 사용가능하다. 플루오린-치환된 벤질 기-함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 바람직하게는 플루오로벤질 아크릴레이트, 및 플루오로벤질 메타크릴레이트 또한 사용가능하다. 플루오로알킬 기-함유 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 바람직하게는 트리플루오로에틸 아크릴레이트 및 테트라플루오로프로필 메타크릴레이트 또한 사용가능하다. 아미노 기-함유 α,β-불포화 카르복실산 에스테르, 예컨대 디메틸아미노메틸 아크릴레이트 및 디에틸아미노에틸 아크릴레이트 또한 사용가능하다.

[0126] α,β-불포화 디카르복실산, 바람직하게는 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 시트라콘산 및 메사콘산을 또한 추가의 공중합성 단량체로서 사용할 수 있다.

[0127] α,β-불포화 디카르복실산 무수물, 바람직하게는 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 및 메사콘산 무수물 또한 사용할 수 있다.

[0128] α,β-불포화 디카르복실산의 모노- 또는 디에스테르 또한 사용할 수 있다.

[0129] 이들 α,β-불포화 디카르복실산 모노- 또는 디에스테르는, 예를 들어, 알킬, 바람직하게는 C_1-C_{10}-알킬, 특히 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸 또는 n-헥실, 알콕시알킬, 바람직하게는 C_2-C_{12}-알콕시알킬, 특히 바람직하게는 C_3-C_8-알콕시알킬, 히드록시알킬, 바람직하게는 C_1-C_{12}-히드록시알킬, 특히 바람직하게는 C_2-C_8-히드록시알킬, 시클로알킬, 바람직하게는 C_5-C_{12}-시클로알킬, 특히 바람직하게는 C_6-C_{12}-시클로알킬, 알킬시클로알킬, 바람직하게는 C_6-C_{12}-알킬시클로알킬, 특히 바람직하게는 C_7-C_{10}-알킬시클로알킬, 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{14}-아릴 모노- 또는 디에스테르일 수 있고, 여기서 디에스테르의 경우 이들은 각 경우에 혼합 에스테르일 수도 있다.

[0130] 특히 바람직한 α,β-불포화 모노카르복실산의 알킬 에스테르는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 아크릴레이트 및 라우릴 (메트)아크릴레이트이다. 특히 n-부틸 아크릴레이트가 사용된다.

[0131] 특히 바람직한 α,β-불포화 모노카르복실산의 알콕시알킬 에스테르는 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트 및 메톡시에틸 (메트)아크릴레이트이다. 특히 메톡시에틸 아크릴레이트가 사용된다.

[0132] 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, N-(2-히드록시에틸)아크릴아미드, N-(2-히드록시메틸)아크릴아미드 및 우레탄 (메트)아크릴레이트가 다른 가능한 α,β-불포화 모노카르복실산의 에스테르로서 또한 사용된다.

[0133] α,β-불포화 디카르복실산 모노에스테르의 예는,

[0134] · 말레산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 말레에이트, 모노에틸 말레에이트, 모노프로필 말레에이

트 및 모노-n-부틸 말레에이트;

[0135] · 말레산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 말레에이트, 모노시클로헥실 말레에이트 및 모노시클로헵틸 말레에이트;

[0136] · 말레산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 말레에이트 및 모노에틸시클로헥실 말레에이트;

[0137] · 말레산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 말레에이트;

[0138] · 말레산 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 말레에이트;

[0139] · 푸마르산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 푸마레이트, 모노에틸 푸마레이트, 모노프로필 푸마레이트 및 모노-n-부틸 푸마레이트;

[0140] · 푸마르산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 푸마레이트, 모노시클로헥실 푸마레이트 및 모노시클로헵틸 푸마레이트;

[0141] · 푸마르산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 푸마레이트 및 모노에틸시클로헥실 푸마레이트;

[0142] · 푸마르산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 푸마레이트;

[0143] · 푸마르산 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 푸마레이트;

[0144] · 시트라콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 시트라코네이트, 모노에틸 시트라코네이트, 모노프로필 시트라코네이트 및 모노-n-부틸 시트라코네이트;

[0145] · 시트라콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 시트라코네이트, 모노시클로헥실 시트라코네이트 및 모노시클로헵틸 시트라코네이트;

[0146] · 시트라콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 시트라코네이트 및 모노에틸시클로헥실 시트라코네이트;

[0147] · 시트라콘산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 시트라코네이트;

[0148] · 시트라콘산 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 시트라코네이트;

[0149] · 이타콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸 이타코네이트, 모노에틸 이타코네이트, 모노프로필 이타코네이트 및 모노-n-부틸 이타코네이트;

[0150] · 이타콘산 모노시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노시클로펜틸 이타코네이트, 모노시클로헥실 이타코네이트 및 모노시클로헵틸 이타코네이트;

[0151] · 이타콘산 모노알킬시클로알킬 에스테르, 바람직하게는 모노메틸시클로펜틸 이타코네이트 및 모노에틸시클로헥실 이타코네이트;

[0152] · 이타콘산 모노아릴 에스테르, 바람직하게는 모노페닐 이타코네이트;

[0153] · 이타콘산 모노벤질 에스테르, 바람직하게는 모노벤질 이타코네이트;

[0154] · 메사콘산 모노알킬 에스테르, 바람직하게는 메사콘산 모노에틸 에스테르

[0155] 를 포함한다.

[0156] 언급된 모노에스테르 기를 기재로 하는 유사한 디에스테르를 α,β-불포화 디카르복실산 디에스테르로서 사용할 수 있고, 여기서 에스테르 기는 화학적으로 상이할 수도 있다.

[0157] 가능한 다른 공중합성 단량체는 또한 분자 당 2개 이상의 올레핀계 이중 결합을 함유하는 자유-라디칼 중합성 화합물이다. 다중불포화 화합물의 예는, 폴리올의 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 이타코네이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 1,4-디아크릴레이트, 프로판디올 1,2-디아크릴레이트, 부탄디올 1,3-디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 디(메트)아크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디-, 트리- 및 테트라아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 디펜타에리트리

톨 테트라-, 펜타- 및 헥사아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 이타코네이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 소르비톨 헥사메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-디메틸올시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리에틸렌 글리콜 또는 말단 히드록실 기를 갖는 올리고에스테르 또는 올리고우레탄의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트이다. 아크릴아미드, 예컨대 메틸렌 비스아크릴아미드, 헥사메틸렌-1,6-비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민 트리스-메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄 또는 2-아크릴아미도에틸 아크릴레이트 또한 다중불포화 단량체로서 사용할 수 있다. 다중불포화 비닐 및 알릴 화합물의 예는, 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 디알릴 프탈레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리알릴 포스페이트이다.

[0158] 임의로 수소화된 니트릴 고무 중의 공액 디엔 및 α,β-불포화 니트릴의 비율은 폭넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 공액 디엔의 비율 또는 합계는 전체 중합체를 기준으로 하여 통상적으로 39.5 내지 90 중량%의 범위, 바람직하게는 48.5 내지 85 중량%의 범위이다. 여기서 히드록실 기-함유 단량체의 비율은 전체 중합체를 기준으로 하여 일반적으로 0.1 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 1.5 내지 7 중량%, 또한 특히 1.5 내지 5 중량%이다. α,β-불포화 니트릴의 비율 또는 합계는 전체 중합체를 기준으로 하여 통상적으로 9.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 13.5 내지 50 중량%이다. 각 경우에 단량체의 비율의 합은 100 중량%이다. 삼원단량체(들)의 유형에 따라, 추가의 단량체가 전체 중합체를 기준으로 하여 0 내지 50 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 이 경우, 상응하는 비율의 공액 디엔(들) 및/또는 α,β-불포화 니트릴(들)을 추가의 단량체의 비율로 대체할 수 있고, 여기서 각 경우에 모든 단량체의 비율의 합은 100 중량%이다.

[0159] 완전히 또는 부분적으로 수소화될 수도 있는 본 발명에 따른 니트릴 고무는, 통상적으로 10 내지 160, 바람직하게는 15 내지 150 무니(Mooney) 단위, 특히 바람직하게는 20 내지 150 무니 단위, 또한 특히 25 내지 145 무니 단위의 무니 점도 (ML (1+4, 100℃에서))를 갖는다. 무니 점도 (ML 1+4, 100℃에서) 값의 측정은 각 경우에 100℃에서 DIN 53523/3 또는 ASTM D 1646에 따라 전단 디스크 점도계에 의해 수행된다.

[0160] 사용되는 니트릴 고무는 또한, 바람직하게는 1.0 내지 6.0 범위, 또한 바람직하게는 1.5 내지 5.0 범위의 다분산도 PDI = M_w/M_n (여기서, M_w는 분자량의 중량 평균이고, M_n은 분자량의 수 평균임)을 갖는다.

[0161] 본 발명에 따라 사용되는 임의로 수소화된 니트릴 고무의 유리 전이 온도는 -80℃ 내지 +20℃의 범위, 바람직하게는 -70℃ 내지 10℃의 범위에 있다.

[0162] 복분해 및 수소화:

[0163] 니트릴 고무의 제조에 대한 별법으로, (i) 복분해 반응 또는 (ii) 복분해 반응 및 후속되는 수소화 또는 (iii) 단지 수소화에 따른 니트릴 고무의 제조 또한 가능하다. 이들 복분해 또는 수소화 반응은 당업자에게 충분히 공지되어 있고, 또한 문헌에 기재되어 있다. 복분해는, 예를 들어, WO-A-02/100941 및 또한 WO-A-02/100905로부터 공지되어 있고, 이를 분자량 분해에 사용할 수 있다. 수소화는 균질 또는 불균질 수소화 촉매를 이용하여 수행할 수 있다.

[0164] 사용되는 촉매는 통상적으로 로듐, 루테늄 또는 티타늄을 기재로 하지만, 백금, 이리듐, 팔라듐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 코발트 또는 구리를 금속으로서, 또는 바람직하게는 금속 화합물 형태로 사용할 수도 있다 (예를 들어, US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, DE-A-35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-A-35 29 252, DE-A-34 33 392, US-A-4,464,515 및 US-A-4,503,196 참조).

[0165] 균질 상 수소화에 적합한 촉매 및 용매를 하기에 기재하고, 이는 또한 DE-A-25 39 132 및 EP-A-0 471 250으로부터 공지되어 있다.

[0166] 선택적 수소화는, 예를 들어, 로듐- 또는 루테늄-함유 촉매의 존재 하에 달성될 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식의 촉매를 사용할 수 있다.

[0167] $(R^1_mB)_l\ M\ X_n$

[0168] 상기 식에서, M은 루테늄 또는 로듐이고, R^1은 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 기를 나타낸다. B는 인, 비소, 황 또는 술폭시드 기 S=O이고, X는 수소 또는 음이온, 바람직하게는 할로겐, 또한 특히 바람직하게는 염소 또는 브로민이고, l은 2, 3 또는 4이고, m은 2 또는 3이고, n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 3이다. 바람직한 촉매는 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) 클로라

이드, 트리스(트리페닐포스핀)-로듐(III) 클로라이드 및 트리스(디메틸 술폭시드)로듐(III) 클로라이드 및 화학식 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$의 테트라키스(트리페닐포스핀)로듐 히드라이드 및 트리페닐포스핀이 트리시클로헥실포스핀으로 완전히 또는 부분적으로 대체된 상응하는 화합물이다. 촉매는 소량으로 사용될 수 있다. 중합체의 중량을 기준으로 하여 0.01 내지 1 중량% 범위, 바람직하게는 0.03 내지 0.5 중량% 범위, 또한 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량% 범위의 양이 적합하다.

[0169] 통상적으로, 촉매를 화학식 R1mB (여기서, R1, m 및 B는 촉매에 대해 상기 언급된 의미를 가짐)의 리간드인 조촉매와 함께 사용하는 것이 유용하다. 바람직하게는, m은 3이고, B는 인이고, 라디칼 R1은 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 트리알킬, 트리시클로알킬, 트리아릴, 트리아르알킬, 디아릴 모노알킬, 디아릴 모노시클로알킬, 디알킬 모노아릴, 디알킬 모노시클로알킬, 디시클로알킬 모노아릴 또는 디시클로알킬 모노아릴 라디칼을 갖는 조촉매이다.

[0170] 조촉매의 예는, 예를 들어, US-A-4,631,315에 나타나 있다. 바람직한 조촉매는 트리페닐포스핀이다. 조촉매는 바람직하게는, 수소화되는 니트릴 고무의 중량을 기준으로 하여, 0.3 내지 5 중량% 범위, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량% 범위의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 로듐-함유 촉매 대 조촉매의 중량비는 또한, 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부에 대하여 1:3 내지 1:55의 범위, 특히 바람직하게는 1:5 내지 1:45의 범위이다. 적합하게는, 수소화되는 니트릴 고무 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 33 중량부의 조촉매, 바람직하게는 0.5 내지 20, 또한 매우 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 특히 2 중량부 초과 5 중량부 미만의 조촉매를 사용한다.

[0171] 이러한 수소화의 실제 시행은 US-A-6,683,136으로부터 공지되어 있다. 이는 통상적으로, 100 내지 150℃ 범위의 온도에서, 또한 50 내지 150 bar 범위의 압력에서 2 내지 10시간 동안 용매, 예컨대 톨루엔 또는 모노클로로벤젠 중에서 수소에 의해 수소화될 니트릴 고무를 가압함으로써 수행된다.

[0172] 본 발명의 문맥에서 수소화 또는 "수소화시키다"는, 50% 이상, 바람직하게는 70 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100%로의 출발 니트릴 고무 중에 존재하는 C=C 이중 결합의 반응을 의미하는 것으로 이해된다.

[0173] 불균질 촉매 사용시, 이들은 통상적으로, 예를 들어, 탄소, 실리카, 탄산칼슘 또는 황산바륨 상에 지지된, 팔라듐을 기재로 하는 지지된 촉매이다.

[0174] 본 발명은 또한, 전적으로 (i) 하나 이상의 공액 디엔, (ii) 하나 이상의 α,β-불포화 니트릴 및 (iii) 하나 이상의 공중합성 히드록실 기-함유 단량체 (각 경우에, 산소 원자가 또한 이중 결합에 의해 결합된 카르복실 기의 C 원자에 결합되지 않은 하나 이상의 히드록실 기를 함유함)로부터 유도된 반복 단위를 특징으로 하는 히드록실 기-함유 HNBR 고무에 관한 것이다.

[0175] 본 발명의 주제는 또한, 하나 이상의 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무, 및 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 하나 이상의 화학식 I, II, III 또는 IV의 가교제를 함유하는 가황성 조성물이다. 임의로, 이들 가황성 조성물은 화학식 I 내지 IV의 가교제와 상이한 하나 이상의 추가의 가교제를 함유한다.

[0176] 2개 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 화학식 I, II, III 또는 IV 또는 I-1 내지 I-6의 가교제의 양은, 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무를 기준으로 하여, 통상적으로 0.2 내지 25 phr, 바람직하게는 1 내지 20 phr의 범위, 특히 바람직하게는 1.5 내지 15 phr의 범위, 또한 특히 2 내지 10 phr의 범위이다. 본 발명의 의미 내에서, 여기서 "phr"은 "고무 100 부 당 부수"를 의미하며, 여기서 "고무"는 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무와 동의어이다.

[0177] 통상적으로, 본 발명에 따른 가황성 조성물은 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 33 중량% 이상, 바람직하게는 35 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 중량% 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 함유한다. 가황성 조성물이 전체 조성물의 중량을 기준으로 하여 42 중량% 이상, 특히 45 중량% 이상의 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무의 비율을 함유하는 실시양태가 또한 가능하다.

[0178] 보다 확실하게는, 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기재로 하는 본 발명에 따른 가황성 조성물은 용매를 전혀 함유하지 않거나 단지 소량의 용매를 함유한다. 예를 들어, 각 경우에 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 기준으로 하여, 15 중량% 이하의 용매, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 2 중량% 이하, 또한 특히 바람직하게는 1 중량% 이하의 용매를 함유하는 가황성 조성물이 적합한 것으로 입증되었다. 또한, 여기서 "용매"는, 물, 임의의 유기 용매 및 히드록실 기-함유 (H)NBR 고무를 용해시키는 임의의 다른 물질, 또는 임의의 요망되는 상기 언급된 것들의 혼합물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0179] 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 가황성 조성물은 단지 상기 언급된 최대량의 물 또는 유기 용매, 예컨대 메

틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 아세톤, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈, 지방족 탄화수소, 예컨대 헵탄, 디메틸포름아미드, 디이소부틸 케톤 (DIBK), 메틸 이소아밀 케톤, 모노클로로톨루엔, p-클로로벤조트리플루오라이드 (PCBTF), VM&P 나프타, 크실렌, 톨루엔, MEK 및 MIBK를 함유한다. 특히, 본 발명에 따른 가황성 조성물은 단지 상기 언급된 최대량의 물 또는 MIBK를 함유한다. 이는 본 발명에 따른 용도에 대해서도 동등하게 적용된다.

[0180] 따라서, 본 발명에 따른 가황성 조성물은 액체 형태로 존재하지 않는다.

[0181] 임의로, 이러한 가황성 조성물은 또한, 고무에 대한 당업자에게 친숙한 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다 (이에 대해, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, Vol A 23 "Chemicals and Additives", pp. 366-417] 참조). 이들은 노화방지제, 전환 지연제, 광보호제, 오존 보호제, 가공 조제, 강화 물질, 이형제, 가소제, 광유, 점착부여제, 추진제, 착색제, 안료, 왁스, 수지, 증량제, 유기 산, 가황 지연제, 금속 산화물, 충전제 및 충전제 활성화제를 포함한다.

[0182] 화학식 I 내지 IV의 화합물과 상이한, 사용될 수 있는 가능한 추가의 가교제는, 예를 들어, 과산화물, 황 또는 황 공여체이다. 적합한 과산화물은 비스(2,4-디클로로벤질) 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(4-클로로벤조일) 퍼옥시드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, tert-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸-퍼옥시)부텐, 4,4-디-tert-부틸 퍼옥시노닐발레레이트, 디쿠밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, tert-부틸쿠밀 퍼옥시드, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 디-t-부틸 퍼옥시드 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥스-3-인이다.

[0183] 이들 과산화물 가교제 이외에도, 추가로 추가의 첨가제를 사용하는 것이 유리할 수 있으며, 그의 도움으로 가교 수율이 증가할 수 있으며, 예를 들어, 트리알릴 이소시아누레이트, 트리알릴 시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리알릴 트리멜리테이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 아연 아크릴레이트, 아연 디아크릴레이트, 아연 메타크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 1,2-폴리부타디엔 또는 N,N'-m-페닐렌디말레이미드가 여기에 적합하다.

[0184] 추가의 가교제로서, 가용성 또는 불용성 형태의 원소 황 또는 황 공여체를 사용할 수도 있다. 가능한 황 공여체는, 예를 들어, 디모르폴릴 디술피드 (DTDM), 2-모르폴리노디티오벤조티아졸 (MBSS), 카프로락탐 디술피드, 디펜타메틸렌티우람 테트라술피드 (DPTT), 및 테트라메틸티우람 디술피드 (TMTD)이다. 황 또는 황 공여체가 추가의 가교제로서 첨가되는 경우, 특정 조건 하에서는 또한 추가의 첨가제를 사용하는 것이 타당하며, 그의 도움으로 가교 수율이 증가할 수 있다. 그러나, 기본적으로 가교는, 본 발명에 따라 사용되는 화학식 I 내지 IV의 가교제에 추가로 유일한 추가의 가교제로서 황 또는 황 공여체를 사용하여 수행될 수도 있다.

[0185] 그러나, 반대로, 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무의 가교는 단지 상기 언급된 첨가제의 존재 하에, 즉 원소 황 또는 황 공여체의 첨가 없이, 물론 또한 적어도 화학식 I 내지 IV의 가교제의 존재 하에 수행될 수도 있다.

[0186] 황 또는 황 공여체의 추가 사용시 그의 도움으로 가교 수율이 증가될 수 있는 적합한 첨가제는, 예를 들어, 디티오카르바메이트, 티우람, 티아졸, 술펜아미드, 크산테이트, 비- 또는 폴리시클릭 아민, 구아니딘 유도체, 디티오포스페이트, 카프로락탐 및 티오우레아 유도체이다.

[0187] 사용될 수 있는 디티오카르바메이트는, 예를 들어 암모늄 디메틸디티오카르바메이트, 나트륨 디에틸디티오카르바메이트 (SDEC), 나트륨 디부틸디티오카르바메이트 (SDBC), 아연 디메틸-디티오카르바메이트 (ZDMC), 아연 디에틸디티오카르바메이트 (ZDEC), 아연 디부틸디티오카르바메이트 (ZDBC), 아연 에틸페닐디티오카르바메이트 (ZEPC), 아연 디벤질디티오카르바메이트 (ZBEC), 아연 펜타-메틸렌디티오카르바메이트 (Z5MC), 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 니켈 디메틸디티오카르바메이트 및 아연 디이소노닐디티오카르바메이트이다.

[0188] 사용될 수 있는 티우람은, 예를 들어 테트라메틸티우람 디술피드 (TMTD), 테트라메틸티우람 모노술피드 (TMTM), 디메틸디페닐티우람 디술피드, 테트라벤질티우람 디술피드, 디펜타메틸렌티우람 테트라술피드 및 테트라에틸티우람 디술피드 (TETD)이다.

[0189] 사용될 수 있는 티아졸은, 예를 들어 2-메르캅토벤조티아졸 (MBT), 디벤조티아질 디술피드 (MBTS), 아연 메르캅토벤조티아졸 (ZMBT) 및 구리 2-메르캅토벤조티아졸이다.

[0190] 사용될 수 있는 술펜아미드 유도체는, 예를 들어 N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드 (CBS), N-tert-부틸-

2-벤조티아질술펜아미드 (TBBS), N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드 (DCBS), 2-모르폴리노티오벤조티아졸 (MBS), N-옥시디에틸렌티오카르바밀-N-tert-부틸술펜아미드 및 옥시디에틸렌티오카르바밀-N-옥시에틸렌술펜아미드이다.

[0191] 사용될 수 있는 크산테이트는, 예를 들어 나트륨 디부틸크산테이트, 아연 이소프로필디부틸크산테이트 및 아연 디부틸크산테이트이다.

[0192] 사용될 수 있는 비- 또는 폴리시클릭 아민은, 예를 들어 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔 (DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔 (TBD) 및 7-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데스-5-엔이다.

[0193] 사용될 수 있는 구아니딘 유도체는, 예를 들어 디페닐구아니딘 (DPG), 디-o-톨릴구아니딘 (DOTG) 및 o-톨릴비구아니드 (OTBG)이다.

[0194] 사용될 수 있는 디티오포스페이트는, 예를 들어 아연 디알킬디티오포스페이트 (알킬 라디칼의 사슬 길이는 C_2 내지 C_{16}), 구리 디알킬디티오포스페이트 (알킬 라디칼의 사슬 길이는 C_2 내지 C_{16}) 및 디티오포스포릴 폴리술피드이다.

[0195] 사용될 수 있는 카프로락탐은, 예를 들어 디티오비스카프로락탐이다.

[0196] 사용될 수 있는 티오우레아 유도체는, 예를 들어 N,N'-디페닐티오우레아 (DPTU), 디에틸티오우레아 (DETU) 및 에틸렌티오우레아 (ETU)이다.

[0197] 예를 들어 아연 디아민디이소시아네이트, 헥사메틸렌테트라민, 1,3-비스(시트라콘이미도메틸)벤젠 및 시클릭 디술판 또한 첨가제로서 적합하다.

[0198] 카르복실- 및 히드록실-함유 니트릴 고무 사용시, 이용될 수 있는 추가의 가교 방법은 폴리아민 가교 방법이며, 여기서 사용되는 폴리아민은 2개 이상의 아미노 기를 함유하거나, 또는 이들은 가황 동안 동일계에서 형성된다. 사용될 수 있는 폴리아민은, 예를 들어 지방족 폴리아민, 예컨대 헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 카르바메이트, 헥사메틸렌디아민-신남알데히드 부가물 또는 헥사메틸렌디아민 디벤조에이트 염 또는 방향족 폴리아민, 예컨대 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 4,4'-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 또는 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)이다. 2개 이상의 히드라지드 단위를 함유하는 시약, 예컨대 이소프탈산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 또는 세박산 디히드라지드 또한 적합하다.

[0199] 언급된 첨가제 뿐만 아니라 가교제는 개별적으로 또는 다르게는 혼합물로 사용될 수 있다. 하기 추가의 물질이 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무의 가교에 바람직하게 사용된다: 황, 2-메르캅토벤조티아졸, 테트라메틸티우람 디술피드, 테트라메틸티우람 모노술피드, 아연 디벤질디티오카르바메이트, 디펜타메틸렌티우람 테트라술피드, 아연 디알킬디티오포스페이트, 디모르폴릴 디술피드, 텔루륨 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디부틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트 및 디티오비스카프로락탐.

[0200] 추가로, 추가의 가교를 위해 조기 가황 지연제가 사용될 수도 있다. 이들은 시클로헥실티오프탈이미드 (CTP), N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민 (DNPT), 프탈산 무수물 (PTA) 및 디페닐니트로사민을 포함한다. 시클로헥실티오프탈이미드 (CTP)가 바람직하다.

[0201] 가교 동안, 또한 추가의 무기 및/또는 유기 물질, 예를 들어 산화아연, 탄산아연, 산화납, 산화마그네슘, 포화 또는 불포화 유기 지방산 및 그의 아연 염, 폴리알콜, 아미노알콜, 예를 들어 트리에탄올아민 및 또한 아민, 예를 들어 디부틸아민, 디시클로헥실아민, 시클로헥실에틸아민 및 폴리에테르아민을 추가로 사용하는 것이 임의로 또한 유용하다.

[0202] 바람직하게는, 하나 이상의 화학식 I 내지 IV의 화합물에 추가로, 추가의 가교제를 가황성 조성물 중에 단지 무시할만한 양으로 사용하거나 이를 사용하지 않는다. 추가의 가교제가 사용되는 경우, 가교 수율을 증가시키는 첨가제 및 또한 조기 가황 지연제를 포함하여, 가황성 조성물 중에 존재하는 모든 가교제 (즉, 화학식 I 내지 IV의 본 발명에 따른 가교제 및 추가의 가교제)의 총량은 일반적으로 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무를 기준으로 하여 0.5 내지 30 phr, 바람직하게는 1 내지 23, 특히 바람직하게는 1.5 내지 18 phr, 매우 특히 바람직하게는 2 내지 15 phr, 또한 특히 3 내지 12 phr의 범위이다.

[0203] 바람직한 실시양태에서는, 하나 이상의 충전제를 추가로 함유하는 가황성 조성물이 고려된다.

[0204] 사용될 수 있는 충전제는, 예를 들어 카본 블랙, 실리카, 황산바륨, 이산화티타늄, 산화아연, 산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화철, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 규산알루미늄, 규조토, 활석, 카올린, 벤토나이트, 탄소 나노튜브, 테플론(Teflon) (후자는 바람직하게는 분말 형태임), 또는 실리케이트이다.

[0205] 가능한 충전제 활성화제는, 특히 유기 실란, 예컨대 비닐트리메틸옥시실란, 비닐디메톡시메틸실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시-에톡시)실란, N-시클로헥실-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 이소옥틸트리메톡시실란, 이소옥틸트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란 또는 (옥타데실)메틸디메톡시실란이다. 추가의 충전제 활성화제는, 트리에탄올아민, 트리메틸올프로판, 헥산트리올 또는 74 내지 10,000 g/mol의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이다. 충전제 활성화제의 양은 임의로 수소화된 니트릴 고무 100 phr을 기준으로 하여 통상적으로 0 내지 10 phr이다.

[0206] 첨가될 수 있는 노화방지제는 페놀계, 아민계 및 또한 기타 노화방지제이다.

[0207] 적합한 페놀계 노화방지제는 알킬화 페놀, 스티렌화 페놀, 입체 장애 페놀, 예컨대 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 (BHT), 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 에스테르 기-함유 입체 장애 페놀, 티오에테르-함유 입체 장애 페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀) (BPH) 및 입체 장애 티오비스페놀이다.

[0208] 고무의 탈색이 문제되지 않는다면, 아민계 노화방지제, 예를 들어 디아릴-p-페닐렌디아민 (DTPD), 옥틸화 디페닐아민 (ODPA), 페닐-α-나프틸아민 (PAN), 페닐-β-나프틸아민 (PBN), 바람직하게는 페닐렌디아민 기재의 것들의 혼합물이 또한 사용된다. 페닐렌디아민의 예는 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-1,3-디메틸-부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민 (6PPD), N-1,4-디메틸펜틸-N'-페닐-p-페닐렌-디아민 (7PPD), N,N'-비스-1,4-(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민 (77PD) 등이다.

[0209] 기타 노화방지제는, 아인산염, 예컨대 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 중합 2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린 (TMQ), 2-메르캅토벤즈이미다졸 (MBI), 메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸 (MMBI), 아연 메틸메르캅토벤즈이미다졸 (ZMMBI)을 포함한다. 아인산염은 일반적으로 페놀계 노화방지제와 조합하여 사용된다. NBR 유형에 대해서는 특히 TMQ, MBI 및 MMBI가 사용되며, 이는 이소시아네이트 가교에 추가로 또한 과산화 가황된다.

[0210] 가능한 이형제는, 예를 들어, 포화 및 부분 불포화 지방산 및 올레산 및 그의 유도체 (지방산 에스테르, 지방산 염, 지방 알콜, 지방산 아미드)이며, 이들은 바람직하게는 혼합물의 성분, 또한 금형 표면에 적용될 수 있는 생성물, 예컨대 저분자량 실리콘 화합물 기재의 생성물, 플루오로중합체 기재의 생성물, 및 페놀계 수지 기재의 생성물로서 사용된다. 이형제는 혼합물의 성분으로서, 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무 100 phr을 기준으로 하여 약 0 내지 10 phr, 바람직하게는 0.5 내지 5 phr의 양으로 사용된다.

[0211] US-A-4,826,721의 교시에 따른, 유리로 제조된 강화 물질 (섬유)에 의한 강화 뿐만 아니라 지방족 및 방향족 폴리아미드 (나일론(Nylon)®, 아라미드(Aramid)®) 폴리에스테르 및 천연 섬유 생성물의 코드, 직물, 섬유에 의한 강화가 가능하다.

[0212] 본 발명에 따른 니트릴 고무 조성물은 바람직하게는 주석-함유 화합물을 함유하지 않는다.

[0213] 본 발명의 주제는 또한, 성분들의 블렌딩에 의한 가황성 조성물의 제조 방법 및 상기 언급된 조성물을 가열하며 가교시키는 것을 특징으로 하는 가황물의 제조 방법, 및 이에 따라 수득가능한 가황물이다. 조성물의 제조 및 그의 가교는 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0214] 실시예:

[0215] DIN 53 625에 따라 킬달(Kjeldahl)에 따라, 본 발명에 따른 임의로 수소화된 히드록실 기-함유 니트릴 고무에서 아크릴로니트릴 함량 (ACN 함량)의 측정을 위해 질소 함량을 측정하였다. 극성 공단량체의 함량으로 인해, 니트릴 고무는 통상적으로 20℃에서 메틸 에틸 케톤 중에서 > 85 중량%까지 가용성이다.

[0216] 유리 전이 온도, 및 그의 개시점 및 종료점의 측정을, ASTM E 1356-03에 따라 또는 DIN 11357-2에 따라 동적 시차 열량측정법 (시차 주사 열량측정법 - DSC)에 의해 수행하였다.

[0217] 개별 중합체의 미세구조 및 삼원단량체 함량의 측정을, ^{1}H NMR (장치: XWIN-NMR 3.1 소프트웨어를 사용한 브루커(Bruker) DPX400, 측정 주파수 400 MHz, 용매 $CDCl_3$)에 의해 수행하였다.

[0218] 무니 점도 (ML 1+4@100℃) 값의 측정은 각 경우에 100℃에서 DIN 53523/3 또는 ASTM D 1646에 따라 전단 디스

크 점도계에 의해 수행하였다.

[0219] MSR (무니 응력 완화)의 측정은 각 경우에 100℃에서 ISO 289-4:2003(E)에 따라 전단 디스크 점도계에 의해 수행하였다.

[0220] MDR에서의 가황 과정 및 그의 분석 데이타를 ASTM D5289-95에 따라 몬산토(Monsanto) 레오미터 MDR 2000에서 측정하였다.

[0221] 특정 온도에서의 압축 변형률 (CS)을 DIN 53517에 따라 측정하였다.

[0222] 쇼어(Shore) A에 따른 경도를 ASTM-D2240-81에 따라 측정하였다.

[0223] 변형의 함수로서의 장력 측정을 위한 인장 시험을 DIN 53504 또는 ASTM D412-80에 따라 수행하였다.

[0224] 하기 표에 기재된 약어는 하기 의미를 갖는다.

[0225] "RT" 실온 (23 ± 2℃)

[0226] "TS" RT에서 측정된 인장 강도

[0227] "EB" RT에서 측정된 파단 신율

[0228] "M50" RT에서 측정된, 50% 신장시 모듈러스

[0229] "M100" RT에서 측정된, 100% 신장시 모듈러스

[0230] "M300" RT에서 측정된, 300% 신장시 모듈러스

[0231] "S min" 가교 등온선의 회전의 최소 모멘트

[0232] "S max" 가교 등온선의 회전의 최대 모멘트

[0233] "델타 S" = "S max - S min"

[0234] "t_{10}" S max의 10%가 달성된 시간

[0235] "t_{50}" S max의 50%가 달성된 시간

[0236] "t_{90}" S max의 90%가 달성된 시간

[0237] "t_{95}" S max의 95%가 달성된 시간

[0238] "TS2" 무니 점도가 출발점에 비해 2 단위만큼 증가할 때까지의 시간을 나타냄.

[0239] 하기 물질을 실시예에서 사용하였다.

[0240] 하기 화학물질을 각 경우에 기재된 회사의 시판품으로서 입수하였고, 이들은 기재된 회사의 제조 플랜트로부터 유도된 것이었다.

[0241] 아돌링크(Addolink)® TT: 우레트디온 구조를 갖는 이량체 톨릴렌 디이소시아네이트 (레인케미 레이나우 게엠베하(Rheinchemie Rheinau GmbH)의 시판품)

[0242] 코락스(Corax)® N550/30: 카본 블랙 (에보닉 데구사(Evonik Degussa)의 시판품)

[0243] 데스모두르(Desmodur)® N3300: 시아누레이트 구조를 갖는 삼량체 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (바이엘 머티리얼 사이언스 아게(Bayer Material Science AG)의 시판품)

[0244] 디플라스트(Diplast)® TM 8-10/ST: 트리옥틸 멜리테이트 (론자 에스피에이(Lonza SpA)의 시판품)

[0245] TAIC 70: 트리알릴 이소시아누레이트 (케틀리츠 케미 게엠베하 & 컴파니(Kettlitz Chemie GmbH & Co.)의 시판품)

[0246] 루보막스(Luvomaxx)® CDPA: p-디쿠밀디페닐아민 (레만 & 보스(Lehmann & Voss)의 시판품)

[0247] 마글라이트(Maglite)® DE: 산화마그네슘 (홀스타 컴파니(HallStar Company)의 시판품)

[0248] 윈스테이(Winstay)® 29/나우가화이트(Naugawhite) 혼합물: 25 g의 람베르티(Lamberti)로부터의 소르빌렌 믹스(Sorbilene Mix) (소르비탄 에스테르와 에톡실화 소르비탄 에스테르의 혼합물), 38 g의 켐투라(Chemtura)로부터의 나우가화이트 (2,2'-메틸렌비스(6-노닐-p-크레졸)), 125 g의 엘리오켐(Eliokem)사로부터의 윙스테이(Wingstay)® 29 (스티렌화 디페닐아민) 및 63 g의 물의 혼합물

[0249] 페르카독스(PERKADOX)® 14-40: 실리카 & 백악 상에 지지된 디(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠 (40% 활성 성분) (악조 노벨 케미칼즈 게엠베하(Akzo Nobel Chemicals GmbH)의 시판품)

[0250] "예비혼합 용액 Fe(II)SO_4": 400 g의 물 중 0.986 g의 Fe(II)$SO_4 \cdot 7\ H_2O$ 및 2.0 g의 롱갈리트(Rongalit)®C를 함유함.

[0251] 롱갈리트 C®: 술핀산 유도체의 나트륨 염 (바스프 에스이(BASF SE)의 시판품)

[0252] t-DDM: 3급 도데실메르캅탄; 란세스 도이칠란드 게엠베하(LANXESS Deutschland GmbH)

[0253] 텍사폰(Texapon)® K-12: 나트륨 라우릴술페이트 (코그니스 게엠베하(Cognis GmbH)의 시판품)

[0254] 트리고녹스(Trigonox)® NT 50: p-멘탄 히드로퍼옥시드 (악조-데구사의 시판품)

[0255] 불카녹스(Vulcanox)® ZMB2/C5: 4- 및 5-메틸-2-메르캅토벤즈이미다졸의 아연 염 (란세스 도이칠란드 게엠베하의 시판품)

[0256] I 니트릴 고무 A, B, C의 제조 (본 발명에 따른 실시예)

[0257] 하기 실시예 시리즈에서 사용된 니트릴 고무 A, B, C의 제조를 표 1에 기재된 기본 조성에 따라 수행하였고, 여기서 사용된 모든 물질은 단량체 혼합물 100 중량부를 기준으로 하여 중량부로 나타내었다. 표 1에는 또한 각각의 중합 조건이 언급되어 있다.

표 1

[0258]

니트릴 고무	A	B	C
부타디엔	59.0	56.5	56.1
아크릴로니트릴	36.0	36.0	35.5
2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA)	5	7.5	-
2-히드록시에틸 아크릴레이트 (HEA)	-	-	8.4
물의 총량	220	220	220
텍사폰® K-12	3.0	3.0	3.0
Na_2SO_4	0.12	0.12	0.12
pH	7	7	7
t-DDM	0.54	0.52	0.56
트리고녹스® NT	0.02	0.02	0.02
예비혼합 용액 $FeSO_4$	0.03	0.03	0.07
디에틸히드록실아민	0.2	0.2	0.2
혼합물 윈스테이® 29 / 나우가화이트	0.18	0.18	0.18
중합 온도 [℃]	8.0±0.5	8.0±0.5	8.0±0.5
중합 전환율 [%]	85	84	83
중합 시간 [h]	6.0	5.5	10.0

[0259] 교반기를 갖는 5 l 오토클레이브에서 배치식으로 니트릴 고무의 제조를 수행하였다. 각 경우에, 1.25 kg의 단량체 혼합물 및 2.1 kg의 총량의 물 및 Fe-II를 기준으로 등몰량의 EDTA를 오토클레이브 배치에 사용하였다. 상기 물의 양 중, 1.9 kg을 유화기를 사용하여 오토클레이브 내로 초기에 도입하고, 질소 스트림으로 플러싱하였다. 이어서, 불안정화된 단량체 및 표 1에 기재된 양의 분자량 조절제 t-DDM을 첨가하고, 반응기를 닫았다. 반응기 내용물의 자동온도조절 후, 예비혼합 용액 및 파라-멘탄 히드로퍼옥시드 (트리고녹스®

NT50)를 첨가하여 중합을 개시하였다.

[0260] 중량 전환 측정에 의해 중합 과정을 모니터링하였다. 표 1에 기재된 전환율 달성시, 디에틸히드록실아민의 수용액을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 미반응된 단량체 및 다른 휘발성 구성성분을 증기 증류에 의해 제거하였다.

[0261] 건조된 NBR 고무를 무니 점도, 그의 MSR, ACN 함량 및 유리 전이 온도에 의해 특성화하고, 히드록실 기-함유 삼원단량체의 함량을 ^{1}H-NMR 분석에 의해 측정하였다 (표 2).

표 2

니트릴 고무 A, B, C; 특성

[0262]

니트릴 고무	A	B	C
ACN 함량 (%)	34.1	34.1	35.3
무니 점도 ML(1+4, 100℃에서) (Mu)	27	30	28
MSR (Mu/s)	0.653	0.626	0.591
삼원단량체	HEMA	HEMA	HEA
삼원단량체의 혼입 (중량%)	2.9	4.8	2.0
유리 전이 온도 T_g (℃)	21.6	20.3	23.4

[0263] II 니트릴 고무 A, B, C의 가황물 V1 내지 V9의 제조 (본 발명에 따른 실시예)

[0264] 하기하는 바와 같이 니트릴 고무 A, B 및 C로부터 가황물 V1 내지 V9를 제조하였다. 혼합물의 구성성분은 니트릴 고무 100 부에 대한 것이고, 이를 표 3, 7 및 11에 나타내었다.

[0265] 밴버리(Banbury) 혼합기에서 혼합물을 제조하였다. 이를 위해, 표 3, 7 또는 11에 언급된 고무 및 모든 첨가제를 120℃까지의 최대 온도에서 총 4분 동안 혼합하였다. 이를 위해 고무를 혼합기에 도입하고, 1분 후 모든 다른 첨가제를 첨가하고, 추가의 2분 후 역방향 단계를 수행하였다. 총 4분 후, 고무를 혼합기로부터 배출시켰다. 화합물을 170℃의 온도에서 30분 동안 가황시켰다.

표 3

가황물 V1 내지 V3; 조성

[0266]

혼합물		V1	V2	V3
중합체 A		100		
중합체 B			100	
중합체 C				100
루보막스® CDPA		1	1	1
불카녹스® ZMB2/C5		0.4	0.4	0.4
마글라이트® DE		2	2	2
코락스® N 550/30		50	50	50
디플라스트® TM 8-10/ST		5	5	5
아돌링크® TT		8	8	8
총합	phr	166.4	166.4	166.4
밀도	g/ccm	1.162	1.162	1.162

[0267] 얻어진 가황물은 표 4 내지 6에 기재된 특성을 가졌다.

표 4

가황물 V1 내지 V3; MDR에서의 가황 과정 (170℃/30분)

[0268]

혼합물	V1	V2	V3
S max (dNm)	30.5	41.9	23.5
t_{10} (분)	1.0	1.0	1.0
t_{95} (분)	11.7	14.2	13.5

[0269] 각각의 최대 토크의 수준은 중합체 A 내지 C 중의 히드록실-함유 단량체의 비율에 따랐다. 모든 가교를 예를 들어 유기 주석 화합물과 같은 촉매로서의 중금속 화합물의 첨가 없이 수행하였다.

표 5

가황물 V1 내지 V3; 가황물 특성

혼합물			V1	V2	V3
가교 온도	°C	170			
가교 시간	분		12	13	13
TS	MPa		24.7	23	14.5
EB	%		259	171	144
M50	MPa		3.3	4.4	3.4
M100	MPa		8.5	12	9
M300	MPa				
경도	쇼어 A		74	78	75

[0270]

[0271] 본 발명에 따른 중합체는 그의 가황물에서 높은 인장 강도 및 매우 높은 100% 신장시 모듈러스 값을 특징으로 하였다.

표 6

가황물 V1 내지 V3; RT 및 100℃에서 측정된 압축 변형률

혼합물		V1	V2	V3
온도 및 시간: RT 및 24시간				
CS	%	4	3	6
온도 및 시간: 100℃ 및 24시간				
CS	%	30	16	32

[0272]

[0273] 가교제와 히드록실-함유 삼원단량체 사이의 관계의 결과로, 가황물에서의 파단 신율 및 최대 토크가 동시에 우수한 압축 변형률과 함께 문제 없이 조정될 수 있었다.

표 7

가황물 V4 내지 V7; 조성

혼합물		V4	V5	V6	V7
중합체 A		100	100		
중합체 B				100	100
루보막스® CDPA		1	1	1	1
불카녹스® ZMB2/C5		0.4	0.4	0.4	0.4
마글라이트® DE		2	2	2	2
코락스® N 550/30		50	50	50	50
디플라스트® TM 8-10/ST		5	5	5	5
아돌링크® TT		4	6	4	6
총합	phr	162.4	164.4	162.4	164.4
밀도	g/ccm	1.156	1.159	1.156	1.159

[0274]

[0275] 얻어진 가황물은 표 8 내지 10에 기재된 특성을 가졌다.

표 8

가황물 V4 내지 V7M; MDR에서의 가황 과정 (170℃/30분)

혼합물	V4	V5	V6	V7
S max (dNm)	17.6	29.4	21.5	32.8
t_{10} (분)	1.2	1.2	1.1	1.0
t_{95} (분)	14.1	17.9	12.6	12.3

[0276]

[0277] 각각의 최대 토크의 수준은 이량체 디이소시아네이트의 비율에 대한 중합체 중의 히드록실-함유 단량체의 비율에 따랐다. 모든 가교를 예를 들어 유기 주석 화합물과 같은 촉매로서의 중금속 화합물의 첨가 없이 수행하였다.

표 9

가황물 V4 내지 V7; 특성

혼합물			V4	V5	V6	V7
가교 온도	°C	170				
가교 시간	분		20	20	20	20
TS	MPa		20.5	19.8	20	19.5
EB	%		417	271	336	220
M50	MPa		2.8	4	3.3	4.6
M100	MPa		5.3	7.9	6.4	9.5
M300	MPa		15.8	21.3	18.4	
경도	쇼어 A		71	75	72	78

[0278]

[0279] 본 발명에 따른 중합체는 높은 인장 강도 및 파단 신율에 대하여 매우 높은 100% 신장시 모듈러스 값을 갖는 가황물을 제공하였다.

표 10

가황물 V4 내지 V7; RT 및 100℃에서의 압축 변형

혼합물		V4	V5	V6	V7
온도 및 시간: RT 및 24시간					
CS	%	9	6	6	5
온도 및 시간: 100℃ 및 24시간					
CS	%	20	23	15	15

[0280]

[0281] 우레트디온 구조를 갖는 이량체 디이소시아네이트에 의한 가교에 추가로, 또한 시아누레이트 구조를 갖는 삼량체 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 사용하여 가교를 수행하였다.

표 11

가황물 V8 내지 V9; 조성

혼합물		V8	V9
중합체 B		100	100
루브막스® CDPA		1	1
볼카녹스® ZMB2/C5		0.4	0.4
마글라이트® DE		2	2
코락스® N 550/30		50	50
디플라스트® TM 8-10/ST		5	5
데스모두르® N330		4	6
총합	phr	162.4	164.4
밀도	g/ccm	1.15	1.15

[0282]

[0283] 얻어진 가황물은 표 12 내지 14에 기재된 특성을 가졌다.

표 12

가황물 V8 및 V9; MDR에서의 가황 과정 (170℃/40분)

혼합물	V8	V9
S max (dNm)	15.6	23.3
t_{10} (분)	0.5	0.5
t_{95} (분)	6.2	6.9

[0284]

[0285] 각각의 최대 토크의 수준은 가교제의 비율에 따랐다. 모든 가교를 예를 들어 유기 주석 화합물과 같은 촉매로서의 중금속의 첨가 없이 수행하였다.

표 13

가황물 V8 및 V9; 특성

혼합물			V8	V9
가교 온도	°C	170		
가교 시간	분		8	8
TS	MPa		16.3	17.5
EB	%		359	238
M50	MPa		2.1	3.1
M100	MPa		4.6	7.7
M300	MPa		14.4	
경도	쇼어 A		74	69

[0286]

표 14

가황물 V8 및 V9; RT, 100℃, 150℃에서의 압축 변형률

혼합물		V8	V9
온도 및 시간: RT 및 24시간			
CS	%	10	6
온도 및 시간: 100℃ 및 24시간			
CS	%	17	15
온도 및 시간: 150℃ 및 24시간			
CS	%	57	49

[0287]

[0288] 가황물은 NBR에 대해 심지어 150℃의 현저히 높은 온도에서도 매우 낮은 압축 변형률을 특징으로 하였다.

[0289] III 수소화에 의한 수소화된 니트릴 고무 HNBR 1 및 HNBR 2의 제조

[0290] 수소화를 위한 출발 물질로서 사용된 니트릴 고무 "NBR"은 아크릴로니트릴, 부타디엔의 반복 단위를 함유하였으며, 하기 표 15에 기재된 양의 히드록실 기-함유 단량체를 함유하거나 (NBR 1) 함유하지 않았다 (NBR 2; 비교 실험). 이는 표 15에 기재된 바와 같은 무니 점도를 가졌다.

표 15

수소화에 사용된 NBR 1 (본 발명에 따름) 및 NBR 2 (비교 실시예)

[0291]

NBR	부타디엔 함량 [중량%]	삼원단량체	삼원단량체 함량 [중량%]	ACN 함량 [중량%]	무니 점도 (ML 1+4, 100℃에서)
NBR 1	58.3	히드록시에틸렌 글리콜 메타크릴레이트	5.3	36.4	34
NBR 2	65.5	---	0	34.5	27.4

[0292] 용매로서 모노클로로벤젠 ("MCB") 중 12% 고체 함량을 갖는 NBR 1 또는 NBR 2의 용액을 고압 반응기에 도입하고, 600 rpm으로 교반하며 138℃로 가열하였다. 안정한 온도 조정 후, MCB 중 0.06 phr의 윌킨슨 촉매 및 1.0 phr의 트리페닐포스핀 ("TPP")의 용액을 조촉매로서 도입하고, 수소를 85 bar의 압력까지 반응기로 도입하였다. 반응 혼합물을 4시간 동안 교반하고, 이에 따라 수소압을 해제하고, 반응기를 대략 22℃로 냉각시켰다. 이어서, 중합체 용액을 반응기로부터 배출시키고, 증기를 이용하여 공지된 방법에 따라 응집시켰다. 이어서, 단리된 중합체를 건조시켰다.

[0293] IV 가황성 조성물의 제조

[0294] 표 16에 기재된 가황성 조성물의 성분을 상기에 이미 기재된 바와 같은 통상의 혼합에 의해 밴버리 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 중합체 조성물을 180℃에서 20분 동안 가황시키고, 175℃에서 4시간 동안 온도-조절하였다.

[0295] 표 17 및 18에서 재현되고, 도 1에 나타낸 바와 같이, HNBR 가황물의 특성은, HNBR 2에 비해 HNBR 1의 가교 밀도에 있어서의 우수성, 증가된 모듈러스 100 및 증가된 인장 강도를 나타내었다. 이는 가황물의 증가된 동적 특성이 요구되는 다양한 동적 응용, 예컨대 컨베이어 벨트 및 실링 응용에서 현저한 실용적 이점을 제공한다.

표 16

가황성 조성물, 실시예 Q1 내지 Q2의 배합

[0296]

실시예	Q1	Q2
고무 성분	부	부
HNBR 1	100	
HNBR 2		100
기타 성분 phr*	phr*	phr*
코락스® N550	50	50
마글라이트® DE	2	2
불카녹스® ZMB2/C5	0.4	0.4
디플라스트® TM 8-10/ST	5	5
루보막스® CDPA	1	1
아돌렁크® TT	8	-
TAIC 70	-	2.1
페르카독스® 14-40	-	7

[0297] 표 16에서, 모든 기타 성분의 양은 "phr", 즉 고무 성분 100 부 당 중량부로 명시되었다.

표 17

HNBR 가황물 Q1 및 Q2; 물리적 특성

실시예		Q1	Q2
경도 ShA	[쇼어 A]	77	68
M10	MPa	0.9	0.6
M25	MPa	1.8	1.1
M50	MPa	3.8	1.9
M100	MPa	12.1	5.0
EB	%	199	236
TS	MPa	27.6	21.4

[0298]

표 18

HNBR 가황물 Q1 및 Q2; 180℃에서의 MDR 값

MDR 180°C		Q1	Q2
S min	[dNm]	5.05	1.49
S max	[dNm]	25.69	23.08
델타 S	dNm	20.64	21.59
TS2	s	57.6	36
t50	s	160.35	118.13
t90	s	393.36	329.43
t95	s	494.28	424.22

[0299]

[0300] 도 1은 실시예 Q1 및 Q2의 HNBR 가황물에 대한 180℃에서의 MDR을 나타낸다.

[0301] HNBR 1은 도 1의 상단에서 진행되는 곡선이고, HNBR 2의 곡선은 아래에서 진행되는 것이다.

도면

도면1

