



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 9/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월28일 10-0688290 2007년02월22일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-0038159	(65) 공개번호	10-2001-0049711
(22) 출원일자	2000년07월05일	(43) 공개일자	2001년06월15일
심사청구일자	2005년06월24일		

(30) 우선권주장 09/443,216 1999년11월19일 미국(US)

(73) 특허권자 어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엘.피.
미국, 오하이오 44311-1059, 아크론, 388 사우스 메인 스트리트

(72) 발명자 톤슨아브라함
미국, 오하이오 44136, 스트롱스빌, 16936 디어 패스트 드라이브

사벳압두-사벳
미국, 오하이오 44333, 아크론, 3568 놀우드 레인

트라줄라우하디
벨기에, 리에게, 베-4020, 크바이글뢰스너, 5

노먼바버
미국, 오하이오 44857, 노워크, 9 센트럴 블러바드

(74) 대리인 리앤목특허법인
목영동
목선영

(56) 선행기술조사문헌
CA02318301 A1 KR01576600000 B1
WO1999029773 A1
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 카복실화된 니트릴 고무 및 열가소성 폴리우레탄의 열가소성 가황고무

(57) 요약

본 발명은 비교가능한 열가소성 폴리우레탄에 비하여 상한 사용 온도가 증가된, 오일 팽윤성이 낮고 점성이 아닌 용이하게 가공가능한 카복실화된 니트릴 고무-열가소성 폴리우레탄에 관한다. 본 발명 조성물은 비스옥사졸린 또는 비스이미다졸린과 같은 첨가형 경화제 및 예를들어 말레화된 폴리올레핀과 같은 가공 조제를 사용하여 제조한다. 이 조성물은 일반적으로 열가소성 폴리우레탄을 카복실화된 니트릴 고무가 분산된 연속상으로서 함유한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

첨가형 경화제에 의하여 부분적으로 또는 완전히 경화된, 열가소성 폴리우레탄 및 카복실화된 니트릴 고무의 배합물을 포함하는 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 조성물이 상기 열가소성 수지 100 중량부당 2-20 중량부의 양으로 존재하는 가공 조제를 추가로 포함하는 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 조성물이 황, 퍼옥사이드, 페놀 수지 또는 이의 배합물을 포함하지 않거나, 또는 상기 고무 100 중량부당 황, 퍼옥사이드, 페놀 수지 또는 이의 배합물의 전체 함량이 0 중량부 초과 2 중량부 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 니트릴 고무내 카복실산 그룹을 포함하는 반복 그룹이 상기 니트릴 고무내 아크릴로니트릴 반복 그룹 및 컨주게이팅된 디엔 100 중량부를 기준으로 1-10 중량부인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 가공 조제가 말레화된 폴리에틸렌, 말레화된 폴리프로필렌, 말레화된 EP 고무, 말레화된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 말레화된 스티렌-에틸렌/부텐-스티렌 삼블록 공중합체 또는 이들의 조합물인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 경화제의 양이 상기 카복실화된 니트릴 고무 100 중량부당 .05-12 중량부이고 상기 경화제가 2,2'-비스(옥사졸린-2), 2,2'-헥사메틸렌디카바모일비스(옥사졸린-2), 1,3-페닐렌-2,2'-비스(옥사졸린-2) 또는 이들의 조합물인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 니트릴 고무의 양이 상기 열가소성 수지 100 중량부당 50-500 중량부인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 가공 조제가 말레화된 폴리에틸렌이고 상기 경화제가 1,3-페닐렌-비스 2,2'-(옥사졸린-2)인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 카복실화된 니트릴 고무가 동적으로 가황처리되고 경화도가 80% 이상인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 10.

제4항에 있어서, 상기 가공 조제가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 고무, EPDM 고무 또는 1-60 중량%의 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(아크릴로니트릴 함량은 5-95%임) 또는 1-6 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산으로 그 래프팅된 에틸렌/1-올레핀 공중합체인 열가소성 가황고무 조성물.

청구항 11.

열가소성 폴리우레탄, 가공 조제 및 첨가형 경화제 존재하에 카복실화된 니트릴 고무를 동적으로 가황처리시키는 것을 포함하는 열가소성 가황고무 조성물 제조 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 가공 조제가 말레화된 폴리에틸렌, 말레화된 폴리프로필렌, 말레화된 EP 고무, 말레화된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 또는 이들의 조합물이고 상기 가공 조제의 양이 상기 열가소성 수지 100 중량부당 2-20 중량부인 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 경화제의 양이 상기 카복실화된 니트릴 고무 100 중량부당 .05-12 중량부이고 상기 경화제가 2,2'-비스(옥사졸린-2), 2,2'-헥사메틸렌디카바모일비스(옥사졸린-2), 1,3-페닐렌-2,2'비스(옥사졸린-2) 또는 이들의 조합물이며 상기 조성물이 황, 퍼옥사이드 또는 페놀 수지 경화제가 없는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 니트릴 고무의 양이 상기 열가소성 수지 100 중량부당 50-500 중량부인 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 카복실화된 니트릴 고무가 80% 이상 가교결합되는 방법.

청구항 16.

제11항에 있어서, 상기 가공 조제가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 고무, EPDM 고무 또는 1-60 중량%의 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(아크릴로니트릴 함량은 5-95%임) 또는 1-6 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산으로 그래프팅된 에틸렌/1-올레핀 공중합체인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 1997년 12월 10일자 출원된 미국 제08/987,961호의 일부 계속 출원이다.

본 발명은 열가소성 폴리우레탄 및 여기에 분산된 작은 입자의 경화된 니트릴 고무를 함유하는 열가소성 가황고무에 관한 다. 본 발명은 또한 가공성을 증대시키고 열가소성상을 분해하거나 영향을 미치지 않을 첨가형 경화 조제를 포함한다.

지금까지, 많은 형태의 열가소성 가황고무가 공지되었다. 더 구체적으로 Coran 및 Patel의 미국 특허 제4,226,953호는 젤 함량이 높은 니트릴 고무 및 스티렌아크릴로니트릴(SAN) 수지 배합물을 포함하는 열가소성 조성물에 관한다.

Coran등의 미국 특허 제4,141,863호는 연화점이 50℃ 이상인 열가소성 폴리에스테르를 사용하는 열가소성 선형 정질 폴리에스테르 및 가교결합된 고무의 배합물을 포함하는 열가소성 조성물에 관한다. 고무에는 천연 또는 합성 디엔 고무 폴리우레탄 고무 및 니트릴 고무가 포함된다. 배합물은 또한 가소제를 함유할 수 있을 것이다.

미국 특허 제4,666,972호는 유리 전이 온도가 -30℃ 미만인 중합체에 불소화된 폴리올레핀을 함유하는 폴리알킬렌 테레프탈레이트에 관한다.

미국 특허 제5,397,839호는 열가소성 폴리에스테르 수지 및 수소화된 니트릴 고무 배합물에 의하여 제공되는 열 노화 특성이 개선된 탄성중합 조성물에 관한다. 조성물의 고무 성분은 최소한 부분적으로 경화된다.

Hasegawa등의 미국 특허 제5,550,190호는 니딩시 (A)51-95 중량%의 열가소성 폴리에스테르-에테르 탄성중합체 및 (B)49-5 중량%의 고무를 동적으로 가교결합시켜 얻은 열가소성 탄성중합체 조성물에 관한다.

Hert등의 미국 특허 제5,637,407호는 열가소성 재료에 그 자체로 고무/열가소성 배합물 접착제를 포함하는 복합재료에 관한데 상기 배합물은 열가소성 수지와 혼합시 가황처리되고 관능화된 고무 마디를 함유하는 열가소성 매트릭스 형태이다. 복합재료 제품은 열가소성 수지 상에 가황처리된 고무/열가소성 수지 배합물을 오버몰딩시켜 얻는다.

Vogt등의 미국 특허 제5,376,723호는 Shore A 경도 약 55-70인 니트릴 고무 및 폴리우레탄 배합물의 열가소성 중합체에 관한다. 열가소성 폴리우레탄 성분은 약 50 중량%(wt.%) 이상의 폴리이소시아네이트를 포함하고; 니트릴 고무 성분은 약 34 몰%(mol%)의 아크릴로니트릴을 포함하며 열가소성 폴리우레탄 성분 및 니트릴 고무 성분 간의 비는 약 30:70-40:60 부피 퍼센트(vol.%)이다. 니트릴 고무의 퍼옥사이드 가교결합제는 TPU/니트릴 고무 배합물로 혼합시킬 수 있을 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명 열가소성 가황고무 조성물은 생성 용융상의 가스 제거에 의한 용융 가공성 개선, 생성 용융물의 금속에 점착하는 경향이 감소됨으로 인한 용융물 가공성 개선, 본 발명 경화제를 사용하여 물리적 특성 개선 및 상한 사용 온도 증가를 제공함으로써 현재 시판되는 TPV에 비하여 이점을 제공한다. 일반적으로 본 발명 TPV는 아크릴로니트릴 및 다량의 하나 이상의 컨주게이팅된 디엔 단량체(부타디엔 또는 이소프렌이 바람직함)로 제조한 일반적으로 입자 형태의 카복실화된 니트릴 고무 및 공업용 가소성 수지로 간주하기 충분한 분자량의 열가소성 폴리우레탄의 연속 상을 가진다. 니트릴 고무 상은 옥사졸린과 같은 첨가형 경화제를 사용하여 존재하는 결합산 관능을 통하여 경화된다. 용융된 TPU에 대하여 비활성이므로 본 발명 특유의 경화제는 퍼옥사이드 또는 레졸형 페놀 수지와 같은 종래의 니트릴 고무 경화 시스템을 사용하여 얻을 수 없는, 간단한 고무 및 가소성 수지 배합물에 비하여 개선된 특성을 가지는 TPV의 제조를 가능케 한다. 본 발명의 실시

는 본 발명의 용융된 재료의 가스제거가 용이하고 용융된 TPV가 금속에 점착하는 성향이 크게 감소되어 종래의 TPU에 비하여 개선된 가공성을 가지는 TPU 함유 생성물의 제조를 가능케 한다. 본 발명 용융된 생성물의 금속에 대한 점착성은 동적 가황처리 전 또는 후에 의도하는 TPV 조성물(TPU/카복실화된 NBR)에 말레화된 탄화수소 중합체를 가하여 더 감소시킬 수 있다. 본 발명의 TPV는 비교가능한 열가소성 폴리우레탄에 대하여 증가된 상한 사용 온도를 제공한다. 여러가지 성분들은 열가소성 수지 또는 열가소성 탄성중합체의 용점 이상의 온도에서 동적으로 가황처리시킨다.

발명의 구성

열가소성 중합체는 바람직하게는 극성, 정질이고 용점이 높다. 열가소성 중합체의 용점은 바람직하게는 170℃ 이상, 바람직하게는 200℃ 이상, 바람직하게는 220℃ 이상이다. 열가소성 수지와 카복실화된 니트릴 고무의 용융 혼합시 가능한 과도하게 높은 용융 온도는 피하는데 높은 용융 온도는 일반적으로 니트릴 고무를 분해시킬 것이다. 따라서 열가소성 수지는 일반적으로 260℃ 이하, 더 바람직하게는 240℃ 이하의 높은 용점을 가진다. 적당한 열가소성 중합체에는 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에스테르의 블록 공중합체등이 포함된다.

폴리에스테르는 축합 중합체이다. 여러가지 폴리에스테르는 방향족 또는 지방족 또는 이의 조합물일 수 있고 일반적으로 직접 또는 간접적으로 글리콜과 같은 총 2-6개, 바람직하게는 약 2-4개의 탄소원자를 가지는 디올과 총 약 2-20, 바람직하게는 약 3-15개의 탄소원자를 가지는 지방족 산 또는 총 약 8-15개의 탄소원자를 가지는 방향족 산과의 반응에서 유도된다. 일반적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌이소프탈레이트 및 폴리부틸렌아프탈레이트와 같은 방향족 폴리에스테르가 바람직하다.

여러가지 폴리카보네이트를 또한 사용할 수 있고 카보산 에스테르도 그러하다. 적당한 폴리카보네이트는 예를들어 폴리(카보닐디옥시-1,4-페닐렌이소프로필리덴-1,4-페닐렌)과 같은 비스페놀 A를 베이스로 하는 것이다.

적당한 폴리에스테르 블록 공중합체는 세그먼트된 폴리에스테르-폴리에테르등을 포함한다. 이들 블록 공중합체는 하나 이상의 폴리에스테르 블록 및 C₂₋₆ 알킬렌 옥사이드 또는 예를들어 폴리에틸렌 글리콜과 같은 C₂₋₆ 글리콜에서 유도된 폴리에테르와 같은 하나 이상의 고무질 블록을 함유한다. 바람직한 블록 폴리에스테르-폴리에테르 중합체는 DuPont사가 Hytrel로 시판하는 폴리부틸렌테레프탈레이트-b-폴리에트라메틸렌 글리콜이다.

여러가지 열가소성 수지의 분자량은 적당한 공업용 수지가 될 정도이다. 따라서 여러가지 폴리에스테르의 중량 평균 분자량은 일반적으로 약 40,000-110,000이고 약 50,000-100,000이 바람직하다.

본 발명 열가소성 가황고무 조성물의 고무 상은 카복실화된 니트릴 고무를 포함한다. 이러한 고무는 바람직하게는 50마이크론 이하, 바람직하게는 약 1-10 마이크론의 작은 입도를 가지므로 양호한 물리적 특성 및 가공 특성이 얻어진다. 니트릴 고무는 일반적으로 C₄₋₈의 컨주게이팅된 디엔(이소프렌이 좋고 부타디엔이 바람직함) 및 아크릴로니트릴에서 유도된다.

공중합체내 컨주게이팅된 디엔 함량은 일반적으로 다량, 즉 약 50-80 중량%, 바람직하게는 약 60-75 중량%이다. 따라서 공중합체의 아크릴로니트릴 함량은 이에 따라 소량, 즉 약 20-50 중량%, 바람직하게는 약 25-40 중량%이다. 아크릴로니트릴의 실제량은 아크릴로니트릴의 양을 증가시키면 오일 내성, 인장 강도, 경도 및 내마모성이 개선되므로 최종 사용 용도에 따라 달라질 것이다. 그러나 니트릴 고무내 아크릴로니트릴의 양이 증가되면 저온 특성에 역효과를 미칠 수 있을 것이다.

본 발명에 사용되는 니트릴 고무는 예를들어 아크릴산, 메타크릴산등과 같은 불포화산에서 유도된 것과 같은 펜던트 카복실 그룹을 그 위에 포함한다. 니트릴 고무내 공중합된 카복실산 단량체의 양은 일반적으로 컨주게이팅된 디엔 단량체 및 아크릴로니트릴에서 유도된 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 약 1-10 중량부, 바람직하게는 약 3-7 중량부이다. 경화시 카복실화된 니트릴 고무는 공중합체내 존재하는 불포화 부분을 통하여 이와는 다르게 펜던트 카복실산 그룹을 통하여 가교결합될 수 있다.

본 발명에 사용되는 니트릴 고무의 양은 하나 이상의 열가소성 중합체 매 100 중량부당 일반적으로 약 50-400 중량부, 바람직하게는 약 200-375 중량부, 바람직하게는 230-360 중량부이다.

지금까지 가공 조제 없이 카복실화된 니트릴 고무를 함유하는 극성 열가소성 가황고무 조성물은 일반적으로 이를테면 1:3의 플라스틱과 고무 중량비에서 가공시 분말을 생성시켰다. 이제 예상치않게도 혼합시 및 경화전에 조성물에 가공 조제를 가할 경우 가공성이 실질적으로 개선됨이 밝혀졌다. 예를들어 분말 생성이 억제되고 얻어지는 생성물은 가공성 열가소성

재료이다. 또한 TPV 제조시 고무내 카복실산 경화 부위 및 가소성 수지의 말단 그룹을 통하여 고무 상에 가소성 중합체를 비스옥사졸린 그래프팅시킬 수 있을 것이다. 제자리에서 제조할 수 있는 이러한 사용화제는 또한 TPV 기계적 특성에 기여할 것이다.

벌크 상용화제로도 작용하는 가공 조제는 일반적으로 탄화수소 중합체, 임의로 그러나 바람직하게는 관능 그룹을 예를 들어 바람직하게는 펜던트로 가지는 중합체이다. 이러한 탄화수소 중합체에는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 C_{2-8} -단량체에서 유도한 폴리올레핀이 포함된다. 또다른 부류의 가공 조제는 말레산, 아크릴산등과 같이 총 3 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 불포화산과 올레핀의 여러가지 공중합체인데 적당한 공중합체는 폴리(에틸렌-아크릴산)이다. 에틸렌-비닐 알콜 또는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체등이 또한 적당한 가공 조제이다. 또다른 부류의 가공 조제는 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체(즉 EPDM)등과같이 여러가지 탄화수소 베이스 고무이다. 또 다른 부류는 스티렌-부타디엔-스티렌(예를 들어 Shell사에서 제조하는 여러가지 Kraton[®] 급), 스티렌-에틸렌-부텐-스티렌 블록 공중합체등과 같은 여러가지 탄화수소 블록 공중합체이다.

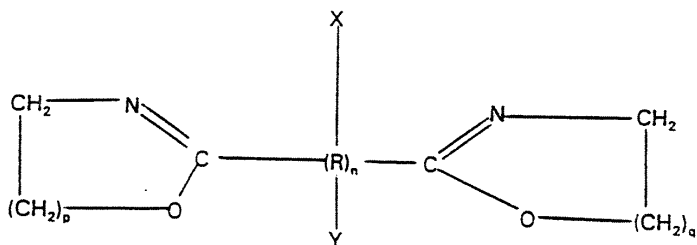
가공 조제의 관능 그룹은 일반적으로 열가소성 수지 또는 카복실화된 니트릴 고무 또는 아래 열거한 경화제의 극성 그룹과 반응할 수 있는 종류의 그룹을 포함할 수 있다. 이러한 관능 그룹에는 에틸렌-비닐 알콜 공중합체에서와 같이 하이드록실 그룹 포함되는데 산 그룹 또는 무수물 그룹이 바람직하다. 산 그룹은 일반적으로 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 등과 같이 C_{3-10} 을 가지는 불포화산에서 얻어진다. 무수물에는 상기 산들의 여러가지 무수물이 포함되는데 말레산 무수물이 바람직하다. 전체 관능 화합물의 양은 상기 기술한 가공 조제 총 중량의 약 0.2-6 또는 10 중량%이다.

또한 상용화제로도 작용하는 바람직한 가공 조제에는 말레화된 폴리에틸렌, 말레화된 폴리프로필렌, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 말레화된 스티렌-에틸렌-부텐-스티렌-블록 공중합체, 말레화된 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 말레화된 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 및 EPDM 고무(예를 들어 약 35 Shore A 내지 약 50 Shore D 경도를 가지는 Santoprene[®])등의 배합물 또는 경화된 배합물이 포함된다. 말레화된 폴리에틸렌, 말레화된 에틸렌-프로필렌 고무 및 말레화된 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체가 매우 바람직하다.

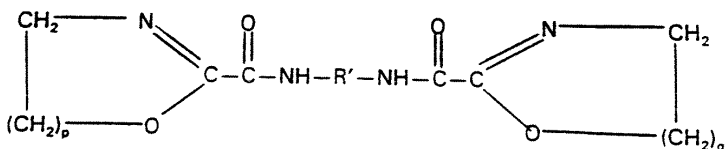
가공 및/또는 상용화 조제의 양은 일반적으로 열가소성 수지 100 중량부를 기준으로 약 3-30 중량부, 바람직하게는 약 5-20 중량부이다.

동적 가황처리후 카복실 함유 니트릴 고무와 함께 가공 조제를 사용하면 열가소성 수지 또는 열가소성 탄성중합체가 일반적으로 연속상을 구성하고 고무 입자가 불연속상을 구성하는 상용성이 높은 배합물이 생성된다. 그러나 다른 가능한 모폴로지가 존재할 수 있을 것이다.

본 발명의 또다른 중요한 양상은 물과 같이 휘발성 화합물을 생성시키지 않고 가소성 상을 분해하지 않는 첨가형 경화제를 이용하는 것이다. 자유 라디칼 생성 화합물과 같은 다른 경화제를 사용할 수 있으나 동량은 바람직하지 않으므로 일반적으로 카복실화된 니트릴 고무 100 중량부당 1.0 중량부 미만, 바람직하게는 0.5 중량부 미만과 같이 소량으로 사용한다. 매우 바람직한 첨가 경화제 또는 가교결합제는 하기 식을 가지는 것과 같은 여러가지 옥사졸린 또는 옥사진이다.



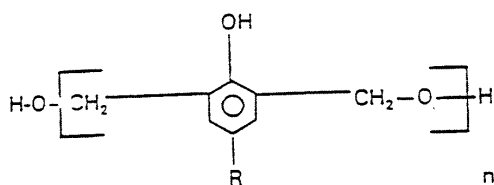
또는



[식중, R 또는 R¹은 임의로 C₁₋₆을 가지는 하나 이상의 알킬 그룹으로 치환되거나 C₆₋₉을 가지는 아릴 그룹으로 치환된 C₁₋₂₄ 알킬렌 또는 아릴렌과 같은 지방족 또는 방향족 탄화수소 그룹이고; n은 0 또는 1인데 n이 1일 경우 X 및 Y는 수소 원자 또는 독립적으로 2-옥사졸린 그룹 또는 1,3-옥사진 그룹, 또는 2-옥사졸린 그룹 또는 1,3-옥사진 그룹 및 수소원자이고 나머지 탄소원자는 그 위에 수소원자를 가지며 p 및 q는 독립적으로 1 또는 2이고 n이 0일 경우 R, X 및 Y는 존재하지 않음.

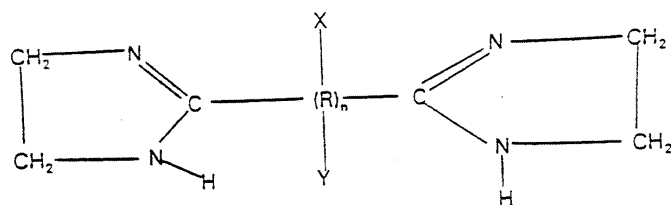
또한, 상기 구조식의 각 옥사졸린 그룹은 C₁₋₆-알킬로 임의 치환될 수 있을 것이다. 또한 상기 다가 옥사졸린에 대한 기술은 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국 특허 제4,806,588호에 기술되어 있다. 바람직한 옥사졸린은 2,2'-비스(옥사졸린-2), 2,2'-헥사메틸렌디카바모일비스(옥사졸린-2) 및 1,3-페닐렌-2,2'-비스(옥사졸린-2)를 포함한다.

여러가지 비스말레이미드 및 페놀 수지 또한 경화제로서 사용할 수 있다. 비스말레이미드의 예에는 메틸렌 디-아닐린을 베이스로 하는 비스말레이미드(예를들어 Ciba-Geigy사의 Matrimid 5292A), 톨루엔 디아민을 베이스로 하는 비스말레이미드(예를들어 DuPont사의 HVA-2)등이 포함된다. 페놀 경화제는 업계와 문헌에 널리 공지되어 있으며 페놀과 포름알데히드의 중합에 의하여 얻어지는 중합체를 포함한다. 중합도는 최고의 반응속도와 함께 pH에 따라 달라진다. 페놀 수지의 제조에 대한 더 상세한 사항은 본원에 참고문헌으로 완전히 포함되어 있는 "Principles of Polymerization" 3판, George Odian, 페이지 125-131, John Wiley Sons, Inc., N.Y., N.Y., 1991에 기술되어 있다. 구체적인 페놀 수지의 예에는 하기 구조식으로 나타내어지는 Schenectady Chemicals사에서 시판하는 SP-1045(식중, R은 이소옥틸이고 n은 1-12임) 및 HRJ-1367(식중, R은 t-부틸이고 n은 1-10임)이 포함된다.



1,4-페닐렌다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, α,ω-다이소시아네이트 말단 중합체와 같은 여러가지 이소시아네이트; 폴리(트리이소프로필렌 카보네이트, 즉 Rhein Chemie사의 Stabaxol-P등과 같은 여러가지 카보네이트 및 여러가지 비스이미다졸린을 포함하는 기타 첨가형 경화제를 사용할 수 있다.

다관능 이미다졸은 다음 구조식을 가진다.



[식중, R 및 n은 다관능 (다가) 옥사졸린이고 X 및 Y는 수소원자 또는 독립적으로 이미다졸린 그룹 또는 이마다졸 그룹 및 수소원자임.

바람직한 다가 이미다졸린은 비스이미다졸린이다.

또다른 그룹의 첨가형 경화제는 여러가지 Shell EponTM수지, 에폭시화된 식물 오일, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌 비스(N,N-디글리시딜아닐린) 및 다관능 아지리딘이다.

경화제의 양은 카복실화된 니트릴 고무 매 100 중량부당 일반적으로 약 1-12, 바람직하게는 2-10, 바람직하게는 약 2.5-7 중량부이다. 첨가 경화제는 디엔 모놀에서 유도된 디엔 탄화수소 부분의 이중결합 또는 니트릴 고무내 존재하는 카복실산 그룹과 반응하여 가교결합시킨다. 사용되는 경화제의 양으로 최소한 부분적으로 경화된 니트릴 고무 및 바람직하게는 완전히 가황처리된 니트릴 고무가 얻어진다.

본 명세서 및 청구의 범위에서 사용될 때 "완전히 가황처리된"이란 열가소성 가황고무 조성물 또는 무변화로 지시되는 인장강도는 차치하고 가교결합된 고무의 탄성중합체 특성이 종래의 가황처리된 상태의 고무와 비슷한 정도로 가황처리시킬 고무 성분이 경화된 것을 의미한다. 경화도는 겔 함량 또는 역으로 추출가능한 성분으로 기술할 수 있다. 이와는 다르게, 경화도는 가교결합 밀도로 표현할 수 있을 것이다. 이들 기술 모두는 예를들어 미국 특허 제5,100,947호 및 제5,157,081호(둘다 본원에 참고문헌으로 완전히 포함되어 있음)에서와 같이 업계에 널리 공지되어 있다. "부분적으로 가황처리된"(즉 경화도)이란, 80℃에서 메틸 에틸 케톤에 약 30 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 중량% 이하의 카복실화된 니트릴 고무가 용해되어 있음을 의미한다. "완전히 가황처리된"(즉 경화도)이란, 80℃에서 메틸 에틸 케톤에 약 5% 이하의 경화된 카복실화된 니트릴 고무가 용해되어 있음을 의미한다.

열가소성 수지, 니트릴 고무, 가공 조제 및 경화제 외에, 본 발명 조성물은 보강 및 비보강 충전제, 증량제, 산화방지제, 안정화제, 고무 가공 오일, 증량 오일, 윤활제, 반가소제, 블록킹방지제, 대전방지제, 왁스, 발포제, 안료, 난연제 및 고무 합성 업계에 공지된 기타 가공 조제와 같은 여러가지 종래의 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 전체 조성물의 약 60 중량%를 구성할 수 있고 가소성 상, 고무상 또는 둘다에 존재할 수 있다. 이용될 수 있는 충전제 및 증량제는 칼슘 카보네이트, 점토, 실리카, 텔크, 티타늄 디옥사이드, 카본 블랙등과 같은 종래의 무기물을 포함한다. 고무 가공 오일은 일반적으로 석유 분급물에서 유도되는 파라핀계, 나프텐계 또는 방향족 오일이다. 이러한 형태는 통상적으로 조성물내 존재하는 구체적인 고무 또는 고무들과 함께 사용되는 것이고 전체 고무 함량을 기준으로 한 양은 0 내지 약 100phr, 바람직하게는 약 10-40 phr일 수 있을 것이다.

열가소성 수지 또는 열가소성 탄성중합체 및 고무 배합물에 상기 기술한 하나 이상의 고무 경화제를 가하고 고무를 종래의 가황처리 조건하에 의도하는 정도로 가황처리시킬으로써 부분적으로 또는 바람직하게는 완전히 가교결합시킬 수 있다. 그러나 동적 가황처리 방법으로 고무를 가교결합시키는 것이 바람직하다. 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용될 때, "동적 가황처리"란 열가소성 가황고무 조성물에 함유되어 있는 고무의 가황처리 또는 경화방법으로서 폴리에스테르 성분의 용점 이상의 온도에서 전단 조건하에 고무를 가황처리시키는 것을 의미한다. 따라서 고무는 상기 기술한 바와 같이 기타 모폴리지가 존재할 수도 있으나 가교결합되는 동시에 폴리에스테르 매트릭스내에 미세입자로 분산된다. 롤 밀, 반베리 혼합기, 브라벤더 혼합기, 연속 혼합기, 압출기등과 같은 종래의 혼합 장치에서 고온으로 열가소성 가황고무 성분을 혼합하여 동적 가황처리를 수행한다. 동적으로 경화된 조성물의 독특한 특징은 고무 성분이 부분적으로 또는 완전히 경화된다는 사실에도 불구하고 압출, 사출성형, 취입성형 및 압축성형과 같은 종래의 플라스틱 가공 기법으로 조성물을 가공 및 재가공할 수 있다는 것이다. 파편 또는 조각을 수거하여 재가공할 수 있다.

실시예에 기술한 바와 같이 본 발명 열가소성 가황고무 제조에 다음 일반 절차를 사용하였다. 열가소성 폴리에스테르, 니트릴 고무 및 가공 조제를 열가소성 수지를 용융시켜 배합물을 제조하기 충분한 온도에서 브라벤더 혼합기에서 혼합하였다. 이후 경화제를 가하여 고무를 가교결합시키고 최대 용융 컨시스턴시에 이를때까지 통상적으로 1-5분간, 이후 다시 2-3분간 계속 혼합하였다. 성분을 가하는 순서는 달라질 수 있을 것이나 일반적으로 충전제는 모두 실질적인 가교결합 또는 가황처리가 일어나기 전에 가하여야 한다. 가황처리 전 또는 후에 안정화제 및 가소제를 가할 수 있을 것이다. 혼합기로부터 가황처리된 조성물을 분리하여 시트로 제조하고 열가소성 성분의 용점 30-50℃ 이상에서 압축 성형하고 압력에 100℃ 이하로 냉각하였다. 이후 성형된 시트의 특성을 조사하였다.

본 발명 열가소성 가황고무 조성물은 일반적으로 양호한 인장강도, 양호한 신장율 및 양호한 압축 고정 특성을 가진다. 가장 분명하게는 이들은 매우 낮은 오일 팽윤성, 즉 열경화성 니트릴 고무에 필적하는 우수한 오일 내성을 가진다. 150℃에서 72시간동안 중량 증가%에 의하여 측정한 오일 팽윤치는 일반적으로 25% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하이다.

본 발명 열가소성 가황고무 조성물은 니트릴 고무를 사용하는 용도에 사용할 수 있다. 따라서 이들은 썰, 개스킷, 호스, 부츠등 특히 자동차 용품으로서 사용할 수 있다. 본 발명은 다음 실시예를 참고로 하면 더 잘 이해될 것인데 이는 본 발명을 예시하려는 의도이지 제한하려는 것은 아니다.

Brabender-Plasticorder, 모델 EPL-V5502와 같은 열가소성 가황고무(TPV)를 실험실에서 제조하였다. 롤 형 로터가 달린 혼합 용기의 용량은 60ml였는데 40-45g의 배취 중량으로 시료를 양호하게 혼합시켰다. 배취 중량이 큰 TPV에 대해서는 작은 벌키 캡 로터를 사용하였는데 이는 용기 용량이 85ml였다. 다른 지시가 없는한, 240℃, 75-rpm 로터 스피드에서 TPV를 제조하였다. 고무를 가하기 전에 가소성 재료를 혼합기 공동내에 용융 또는 부분적으로 용융시켰다. 고무 및 가소성 수지 용융 배합물을 가능한 한 완전히 균질하게 하도록 1-2분간 일정한 토크를 얻은 다음 경화제를 가하여 약 8분간 계속 경화시켰다. 경화시 관찰되는 토크의 증가는 경화로 들어간 4-5분후 떨어졌다. 얻어지는 TPV를 고온일때 콜드 프레스에서 시트로 한 다음 물리적 테스트용 플레이크를 제조하기 위하여 250℃에서 압축 성형하였다. 가소제를 경화전에 배합

된 고무 및 가소성 수지 용융물에 가하였다. 가소성 수지 및 고무 재료를 용융 배합시킬 때 고무를 가하기 전에 가소성 수지를 최소한 부분적으로 용융시키는 것이 중요하다. 혼합기에서 고무를 단독으로 분쇄하면 고무가 열산화 가교결합되어 고무 분말을 생성시킨다.

상기 일반적인 절차를 이용하여 표1-4에 기술한 바와 같은 구체적인 방법으로 조제 및 제조하였다.

[표 I]

TABLE I

성시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
조성물	76	76	76	68	68	70	80	76.5	76.5	76
Nipol 1072 x 28	24	24	24	32	32	30	20	23.50	23.50	24
Valox 315	--	--	--	2.27	2.27	2.12	2.87	--	--	--
1,3-PBO	--	--	2.38	--	4.53	2.12	2.49	2.35	2.35	2.38
Polybond 3009	--	3.56	3.56	--	--	--	--	--	--	--
SP-1015	--	--	--	--	--	--	--	1.56	1.56	--
Ultrinox 626	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5.12
TPAP	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.14
Irganox B225	--	--	--	--	--	--	--	2.51	--	--
HVA-2	--	--	--	--	--	--	--	--	2.51	--
Multimid 5292A	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
특성	67	78	79	85	87	86	79	83	83	79
경도 (Shore A)	1208	1756	1891	2423	2855	3271	1803	2563	2515	1849
UTS (psi)	205	193	216	203	243	256	202	254	247	231
UE (%)	700	916	966	1317	1393	--	883	1057	1063	874
M 100 (psi)	--	9	10	17	18	19	11	13	15	--
CS (% 22 hr, 100°C)	--	29	29	40	35	35	23	29	29	52
CS (% 22 hr, 150°C)	--	18	23	15	21	17	22	19	18	16
중량중가(% 72 hr, 150°C)	13	9	11	16	18	13	7	11	11	9
인장고점 (%)	T	P	T	P	T	T	T	T	T	T
제품의 컨시스턴시	T	P	T	P	T	T	T	T	T	T

T, 열가소성 수지 P, 불용

[표 II]

실시예	11	12	13	14	15	16
조성물						
Nipol 1072 x 28	75	76	76	76	76	76
Valox 315	25	24	24	24	24	24
1,3-PBO	2.34	2.38	2.38	2.38	2.38	2.41
Polybond 3009	--	2.38	--	--	--	--
Royaltuf 490	--	--	--	--	--	7.22
Kraton FG-1901X	--	--	--	2.38	--	--
Irganox B225	3.10	3.14	3.14	--	--	2.24
HD 6706.19	--	--	2.38	--	2.38	--
특성						
경도 (Shore A)	--	--	--	79	81	73
UTS (psi)	--	--	--	2289	2048	1277
UE (%)	--	--	--	238	225	188
M 100 (psi)	--	--	--	915	923	669
CS (% , 22 hr, 150°C)	--	--	--	30	32	--
중량 증가 (% , 72 hr, 150°C)	--	--	--	18	18	--
인장 고정 (%)	--	--	--	7	8	6
제품의 컨시스턴시	P	T	T	T	T	T

P: 분말

T: 열가소성 수지

[표 III]

실시예	17	18	19
조성물			
Nipol 1072 x 28	76	76	69.00
Irganox B225	3.17	--	--
75PBT/25PBI	24	--	--
PET 13339	--	24	--
Hytrel 8238	--	--	31.00
Polybond 3009	2.38	2.38	2.37
1,3-PBO	2.38	3.40	3.04
특성			
경도 (Shore A)	79	82	85
UTS (psi)	1911	1566	2630
UE (%)	253	161	242
M 100 (PSI)	773	1052	1144
CS (% , 22 hr, 100°C)	20	14	25
CS (% , 22 hr, 150°C)	40	26	40
중량 증가 (% , 72 hr, 150°C)	19	20	--
인장 고정 (%)	7	11	12
제품의 컨시스턴시	T	T	T

T: 열가소성 수지

[표 IV]

실시예	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
조성물											
Nipol 1072 x 28	65	65	65	70	76	76	70	76	76	76	76
Valox 315	35	35	35	30	24	24	30	24	24	24	24
Polybond 3009	2.58	2.57	2.57	6.55	2.38	2.39	6.56	2.38	2.38	2.38	2.41
1,3-PBO	2.03	2.04	2.04	2.18	2.40	2.41	2.19	2.38	2.38	2.38	2.41
Irganox B225	3.14	3.14	3.14	2.18	2.29	2.29	2.45	2.29	2.29	2.29	2.29
Reofos 50	-	16.32	25.35	-	-	-	-	-	-	-	11.39
Uniplex 809	-	-	-	-	7.71	-	-	-	-	-	-
Uniplex 413	-	-	-	-	7.67	-	-	-	-	-	-
Plasthail BSA	-	-	-	-	-	18.75	-	-	-	-	-
Paraplex G30	-	-	-	-	-	-	-	17.62	-	-	-
Remarc P-40-60	-	-	-	-	-	-	-	11.50	-	-	-
Calsol 8450	-	-	-	-	-	-	-	-	7.76	-	-
Calsol 5120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.71	-
Flexxon 885	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.60
특성											
경도 (Shore A)	90	86	83	86	77	71	82	72	78	76	65
UTS (psi)	2709	1927	1698	2643	1672	1595	1771	1533	1891	1664	1103
UE (%)	249	231	235	262	250	254	248	251	239	230	204
M 100 (PSI)	1447	1034	902	1230	687	623	880	644	779	758	602
CS (% 22 hr, 100°C)	19	19	21	20	-	13	18	-	-	-	14
CS (% 22 hr, 150°C)	36	36	36	38	34	29	34	-	-	-	34
중량 증가 (% 72 hr, 150°C)	14	1	4	18	4	8	9	-	-	-	5
인장 고침 (%)	19	13	13	16	9	5	13	7	8	7	7
제품의 컨시스턴시	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T

T: 열가소성 수치

탄성중합체 물질

Nipol 1072 X 28: 카복실산 관능 니트릴 고무. 바운드 아크릴로니트릴 약 27중량%. 카복실산 함량: 고무 100부당 약 0.08 당량. 젤 함량: 메틸 에틸 케톤내 50-60 중량%(Zeon Chemicals, Inc., 루이스빌, KY.)

Nipol DN3635: 젤 없는 니트릴 고무. 바운드 아크릴로니트릴: 36 중량%(Zeon Chemicals, Inc., 루이스빌, KY.)

Chemigum HR 665: 바운드 산화제 및 34 중량%의 바운드 아크릴로니트릴을 함유하는 니트릴 고무(Goodyear 및 Tire Rubber Company, 아크론, 오하이오).

가소성 재료:

Valox 315: 중량 평균분자량이 약 105,000이고 수 평균분자량이 약 50,000인 폴리(테트라메틸렌 테레프탈레이트)(GE Plastics, 피츠필드, 매사추세츠).

75PBT/25PBI: 75:25 중량%의 폴리(부틸렌 테레프탈레이트/이소프탈레이트) 실험 중합체(AMOCO Chemicals, 네이퍼빌, 일리노이).

PET 13339: 개질된 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 융점 235°C(Eastman Chemical Company, 킹스포트 테네시).

Hytrel 8238: 경도 82 Shore D인 폴리에스테르-에테르 블록 공중합체 열가소성 탄성중합체(DuPont Company, 윌밍턴, 델라웨어).

가공 조제:

Royaltuf 490: 1중량%의 바운드 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 EPDM 고무(Uniroyal Chemical Company, 미들베리, 코네티컷).

Kraton FG-1901X: 2중량%의 바운드 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 스티렌/에틸렌-부텐/스티렌 삼블록 공중합체(Shell Chemical Company, 휴스턴, 텍사스).

Polybond 3009: 1중량%의 바운드 말레산 무수물을 함유하는 말레화된 고감도 폴리에틸렌(Uniroyal Chemical Company, 미들베리, 코네티컷).

HD 6706.19: 고밀도 폴리에틸렌(Exxon Chemical Company, 휴스턴, 텍사스).

가교결합 화합물:

1,3-PBO: 1,3페닐렌비스2,2'(옥사졸린-2)(Tramaco Japan Ltd., 도쿄, 일본).

SP-1045: 알킬화된 페놀/포름알데히드 수지(Schenectady International, Inc., 스케넥타디, 뉴욕)

HVA-2: 2,4-비스말레이미도톨루엔(DuPont Dow Elastomers, 스토우, 오하이오).

Mattimid 5292A: 비스(4-말레이미도페닐) 메탄(Ciba-Geigy Corporation, 브루스터, 뉴욕).

TPAP: 트리메틸로프로판 트리스(2-메틸-1-아지리덴포피오메이트)(Aldrich Chemical Company, 밀워키, 위스콘신).

가소제:

Reofos 50: 이소프로필화된 트리페닐 포스페이트(C.P. Hall Company, 스토우, 오하이오).

Uniplex 809: 폴리에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트)(Unitex Corporation, 그린스보로, 노스캐롤라이나).

Uniplex 413: 치환된 벤젠설포아미드(Unitex Corporation, 그린스보로, 노스캐롤라이나).

Plasthall BSA: N-n-부틸벤젠설포아미드(C.P. Hall Company, 스토우, 오하이오).

Paraplex G-30: 혼합된 이염기산 폴리에스테르(C.P. Hall Company, 스토우, 오하이오).

Remarc P-40-60: 39 중량%의 염소를 함유하는 염소화된 파라핀계 오일(Harwick Chemical Corporation, 아크론, 오하이오).

Calsol 8450; 5120: 나프텐계 가공 오일(Sun company, 캔톤, 오하이오).

Flexon 885: 파라핀계 가공 오일(Exxon Chemical Company, 휴스턴, 텍사스).

산화제:

Irganox B225: 페놀/포스파이트 베이스 산화제(Ciba Speciality Chemicals Corporation, 트로이, 미시간).

실시예 1은 카복실화된 니트릴 고무 및 폴리(폴리부텐 테레프탈레이트)의 열가소성 배합물의 제조를 기술한다.

[실시예]

표 1은 카복실화된 니트릴 고무 및 PBT의 경화된 조성물에 대한 가공화제의 효과를 나타내는 것이다.

페놀 수지로 실시예 1의 배합물을 경화시키자 곧, 끈적거리고 가루상인 생성물이 분리되었다(실시예 2). 그러나 이 가루상 생성물의 압축 성형된 플레크는 우수한 기계적 특성을 갖는다. 실시예 3에 있어서, 말레화된 고-밀도 폴리에틸렌 (Polybond 3009)을 실시예 2에 의한 생성물에 가하였더니, 가루상은 아니지만 혼합기로 부터 쉽게 제거될 수 있는 TPV가 얻어졌다. TPV의 기계적 특성이 실시예 1의 경화되지 않은 배합물의 특성 보다 상당히 탁월하다는 것을 알 수 있었다.

또한, 경화제로서 1,3-페닐렌비스-2,2'-(옥사졸린-2)을 사용하여 카복실화된 니트릴 고무 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)의 배합물로 부터 TPV를 제조하였더니, 가공화제의 부재하에서도 끈적하고 가루상인 생성물이 얻어졌다 (실시예 4). 옥사졸린 경화제와 함께 가공화제를 사용하면 혼합기 공동(空洞)으로 부터 쉽게 제거될 수 있는 열가소성 생성물의 제조가 가능하다 (실시예 5). 실시예 6은, 실시예 5에 사용된 양과 비교하여 보다 적은 양의 가공화제를 사용하여 TPV를 제조하는 방법을 나타내는 것이다. 일반적으로, TPV 생성물 내 플라스틱 함량이 적을 수록, 비가공성 생성물의 제조 가능성이 더 높아진다. Polybond 3009의 사용은 극히 낮은 플라스틱 대 고무의 비(20:80, 실시예 7)를 갖는 가공성 TPV 단위의 제조를 가능하게 한다.

실시예 8-10은, 말레이미드 및 아지리딘 경화제를 사용하는, 카복실화된 니트릴 고무, 폴리(부틸렌 테레프탈레이트) 및 말레화된 고-밀도 폴리에틸렌 가공화제를 기초로 하는 가공성 TPV의 제조를 설명하는 것이다.

표 2는 상이한 가공화제의 용도를 나타내는 것이다.

실시예 11에 있어서, Nipol 1072 × 28 및 Valox 315 (고무 대 플라스틱의 중량비가 75:25임)의 용융 배합물은 240℃ 및 75rpm 캡 로터 속력으로 제조되었다.

1,3-PBO 경화제를 가한 후, 로터 속력을 200rpm으로 증가시키고 9분 동안 이 속력으로 계속하여 경화시켰다. 경화하는 동안, 전단 가열은 물질의 온도를 296℃로 증가시켰다. 혼합기 동공에 끼워진 "부서지기 쉬운" 생성물이 얻어졌다. 실시예 11의 질차를, 플라스틱 상(Valox 315)의 일부가 고-밀도 폴리에틸렌 또는 말레화된 고-밀도 폴리에틸렌과 대체되는 경우에 반복하였다(실시예 12 및 13). 상기 양자의 경우, 얻어진 물질은, 경화가 75rpm에서 수행된 이에 상응하는 실시예들과 비교하여 혼합기로 부터 말끔히 제거되고 다소 더 "부서지기 쉬웠다". 이 실시예들은 본 발명의 열가소성 TPV의 제조에 있어서 가공화제의 중요성을 추가로 나타내는 것이다.

실시예 14, 15 및 16은, 각각 고-밀도 폴리에틸렌 및 말레화된 EPDM 고무를 말레화된 스티렌/에틸렌 부텐/스티렌 트리블록 공중합체의 제제를 사용하여 얻어진 가공성 TPV의 특성을 입증하는 것이다. 말레화된 EPDM이 가공화제인 경우, 연한 조성물이 얻어질 수 있다.

표 3은 상이한 열가소성 수지의 용도를 나타내는 것이다.

폴리(부틸렌 테레프탈레이트-코-이소프탈레이트)(실시예 17), 개질된 폴리에틸렌 테레프탈레이트(실시예 18), 및 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)/폴리(테트라메틸렌 글리콜) 부분 블록 공중합체(실시예 19)와 같이 다양한 폴리에스테르를 기초로 하는 플라스틱 물질이 또한 본 발명을 실시함에 사용될 수 있다.

표 4는 가소제의 적응성을 나타내는 것이다.

실시예 20의 딱딱한 TPV 조성물은, 가소제로서 이소프로필화된 트리페닐 포스페이트의 제제를 사용하여 실시예 21 및 22의 보다 연한 조성물로 가소화되었다. 실시예 20 내지 22의 약 63g TPV는 500°F에서 소형 단일 스크류 압출성형기를 통하여 흘렀다. 우수한 표면 매끄러움을 갖는 가소화된 TPV와 더불어 이 TPV에 대하여 우수한 용융강도가 관찰되었다. 실시예 20 TPV의 흠없는 표면 매끄러움은 추가의 Polybond 3009(실시예 23)을 함유하는 제조물로 개선되었다. 실시예 24 - 30은, 본 발명을 실시함에 적당한 다양한 극성 및 비극성 가소제를 나타내는 것이다.

니트릴 고무 및 열가소성 폴리우레탄의 TPV

본 발명은, 또한 추가 형태의 경화제 및 가공화제를 사용하여 열가소성 폴리우레탄(TPU) 및 카복실화된 니트릴 고무(CNBR)로 부터 제조되는 열가소성 가황물(TPV)에 관한 것이다.

본 발명의 경화제는, 페놀 수지 및 퍼록사이드와 같은 몇몇 종래의 고무 경화제가 그러한 것 처럼 폴리우레탄 플라스틱 상에 대하여 직접 또는 간접적인 역효과를 갖지 않는다. 예컨대, 페놀 수지는 이산화탄소 방출을 야기하는 TPU를 사실상 파

괴시킬 수 있는 열분해에 의해 물을 발생시킨다. 경화제는 또한 TPU 상을 파괴하고 TPV 물리적 특성을 손상시킬 수 있는 (물과 같은) 휘발성 물질을 방출함 없이 고무의 가교결합을 발생시키는 첨가 반응에 의해 CNBR의 산 그룹과 반응한다. TPV 조성물 내 물의 흔적 함량은 가공시에 열가소성 상을 파괴시킬 수 있다. TPU에 미치는 증기의 작용으로 유리된 잔류 증기 또는 이산화탄소는 용융물 내, 예컨대 압출성형기 내 함유될 수 있다. 압출성형물이 다이에 존재함으로써, 압출성형물 바닥에 미친 압력의 방출은 기체 거품의 형성과 과도한 압출성형물 팽윤을 유발시킨다. 이 현상은, 고무 경화제로서 퍼록사이드 또는 페놀 수지로 제조된 TPU/CNBR TPV에서 뿐만 아니라 순수한 TPU에서도 관찰되었다.

본 발명 경화제의 사용은, 아마도 적당히 형성된 TPV의 모폴로지에 기해 상기 언급한 문제점들을 상당히 감소 및 제거하였다. 즉, 작은 고무 입자의 존재에 기해 발생된 큰 플라스틱 표면 영역은 압축성형기 내에서 TPV 용융물을 탈가스화하는 것을 돕고, 따라서 공백 없는 압축성형물의 제조를 가능하게 한다.

또 다른 문제점은, 용융된 TPU가 금속에 고착되어 가공 및 장비 세척함에 있어 어려움이 발생한다는 것이다. 본 발명의 TPV는 TPU와 비교하여 금속에 상당히 덜 부착되는 경향을 갖는다. 본 발명은, 또한 TPV 물리적 특성을 손상시키지 않고도 금속에 대한 용융된 TPV의 고착성을 감소시키는 첨가제의 용도를 공개한다.

본 발명의 니트릴 고무에 대하여, 이들은 카복실화되며, 폴리우레탄으로 배합된다. 카복실화된 니트릴 고무는 본원에 상술되었으며, 이의 자세한 설명은 본원에 참조로 편입 기재되어 있다.

따라서, 공중합체 내 콘주게이트 디엔 함량은 일반적으로 약 50 내지 약 80 중량% 및 바람직하게는 약 55 내지 약 75 중량%로 대부분을 차지한다.

또한 본 발명에 사용되는 니트릴 고무는 80% 이하의 겔 함량으로 부분적으로 가교결합될 수 있다. 즉, 80 이하의 중량% 고무는 메틸 에틸 케톤을 끓임으로써는 용해되지 않는다.

한개 이상의 카복실화된 니트릴 고무의 함량은, 일반적으로 한개 이상의 열가소성 폴리우레탄 중합체 100 중량 부에 대하여 약 50 내지 약 500중량부, 바람직하게는 약 100 내지 약 300중량부, 및 더욱 바람직하게는 약 200 내지 약 250중량부이다.

열가소성 폴리우레탄은 문헌 뿐만 아니라 공지된 선행기술에 의한 종래의 방법을 이용하여 제조된다. 전형적인 폴리우레탄은 폴리올 중간생성물 및 일반적으로 동등량의 폴리이소시아네이트로부터 제조된다. 폴리올 중간생성물은 일반적으로 약 450 내지 약 6,000, 바람직하게는 약 600 내지 약 4,500의 수평균 분자량을 갖는 액체 폴리에테르 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올 또는 이의 배합물이다. 가교결합을 피하기 위해서는 일반적으로 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 디올이 유용하다.

폴리에스테르 폴리올은, 일반적으로 프로필렌 산화물과 같은 2 내지 10개의 탄소원자를 갖는 알킬렌 산화물을 포타슘 하이드록사이드와 같은 강염기와, 바람직하게는 물, 글리콜 등의 존재하에 반응시켜 제조된다. 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 에폭사이드, 또는 이의 공중합체로부터 제조된 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 사용될 수 있는 기타 폴리에테르는, 예컨대 보론 트리플루오라이드와 같은 Lewis 촉매의 존재하에 에피클로로하이드린, 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌 산화물, 스티렌 산화물과 같은 에폭사이드 또는 테트라하이드로퓨란을 중합반응시킴으로써, 또는 물, 알콜, 암모니아, 또는 아민과 같은 반응성 수소원자를 갖는 개시 성분, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3- 또는 1,2-프로필렌 글리콜, 물, 4,4'-디하이드록시디페닐-프로판, 아nil린, 에탄올아민 또는 에틸렌디아민에 에폭사이드, 바람직하게는 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물을 임의로 혼합 또는 연속하여 첨가시킴으로써 제조된 것이다.

폴리에스테르 폴리올은, 2 내지 15개의 탄소원자를 갖는 한개 이상의 다가 알콜과 2 내지 14개의 탄소원자를 갖는 한개 이상의 폴리카복실산을 축합반응시켜 제조된다. 적당한 다가 알콜의 예로는 다음과 같은 것들이 포함된다: 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 및 1,3-프로필렌 글리콜과 같은 프로필렌 글리콜, 글리세롤; 펜타에리트리톨; 트리메틸올프로판; 1,4,6-옥탄트리올; 부탄디올; 펜탄디올; 헥산디올; 도데칸디올; 옥탄디올; 클로로펜탄디올, 글리세롤 모날릴 에테르; 글리세롤 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜; 2-에틸헥산디올-1,4; 시클로헥산디올-1,4; 1,2,6-헥산트리올; 1,3,5-헥산트리올; 디-, 트리-, 테트라- 및 더 높은 폴리에틸렌 글리콜 등과 더불어, 1,3-비스-(2-하이드록시에톡시)프로판, 1,4- 및 2,3-부틸렌글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스(하이드록시메틸)시클로헥산, 트리메틸올레탄, 디- 및 더 높은 폴리부틸렌 등과 더불어, 디- 및 더 높은 폴리프로필렌 글리콜. 폴리카복실산의 예로는 다음과 같은 것들이 포함된다: 프탈산; 이소프탈산, 테레프탈산; 테트라클로로프탈산; 말레산; 도데실말레산; 옥타데케닐말레산; 퓨마르산; 아코니트산; 트리멜리트산; 트리카발릴산; 3,3'-티오디프로피온산; 숙신산; 아디프산; 말론산; 글루타르산; 피멜산, 세박산, 시클로헥산-1,2-디카복실산; 1,4-시클로헥사디엔-1,2-디카복실산; 3-메틸-3,5-시클로헥사디엔-1,2-디카복실산 및 테트라하이드로프탈산 무수

물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산 무수물과 같은 이에 해당하는 산 무수물, 산 염화물 및 프탈산 무수물과 같은 산 에스테르, 프탈로일 염화물 및 프탈산의 디-메틸 에스테르, 단량체 불포화 지방산으로 임의 혼합된 이량체화된 및 삼량체화된 불포화 지방산, 테레프탈산 모노메틸 에스테르 및 테레프탈산 모노글리콜 에스테르. 바람직한 폴리카복실산은, 단지 14개의 탄소원자를 함유하는 지방족 및 지환족 디카복실산 및 단지 14개의 원자를 함유하는 방향족 디카복실산이다. 폴리에스테르를 제조하기 위해 사용되는 2개 이상의 카복실 그룹을 가지는 종류의 폴리카복실산 또는 2개 이상의 하이드록시 그룹을 가지는 종류의 다가 알콜은 가교결합화 및 겔화를 방지하기 위해서 단지 매우 소량으로 사용되어야 한다.

락톤으로 부터의 폴리에스테르(예컨대 e-카프로락톤) 및 폴리아세탈, 폴리카보네이트 또는 말단 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리부타디엔이 또한 적당하다.

매우 바람직한 폴리올 중간생성물로는 폴리프로필렌 에테르 디올, 폴리-1,2-부틸렌 에테르 디올, 가장 바람직하게는 폴리-1,4-테트라메틸렌 에테르, 및 엡실론-폴리카프로락톤 디올이 포함된다.

사용될 수 있는 이소시아네이트는 지방족, 지환족, 아랄리페틱, 지방족 및 이종고리 폴리이소시아네이트 또는 이 폴리이소시아네이트의 종류의 바람직한 혼합물이다(c.f. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volume E 20, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1978, 1587 - 1593쪽). 예로는 에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-오데칸 디이소시아네이트, 1,3-시클로부탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-디클로헥산 디이소시아네이트와 더불어 종류의 이 이성질체의 바람직한 혼합물, 1-이소시아네이트-3,3,5-트리메틸 5-이소시아네이트메틸-시클로헥산, 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨릴렌 디이소시아네이트와 더불어 이 이성질체의 바람직한 혼합물이 있다.

방향족 폴리이소시아네이트가 바람직한데, 일반적으로 화학식 $R(NCO)_2$ 를 갖는다. 다양한 폴리이소시아네이트의 조합물이 이용될 수 있는 정도에 있어서, 그 함량이 2와 같은 정수가 필수적이지 않음이 이해되어야 한다. R은 약 2 내지 약 20개의 탄소원자, 바람직하게는 약 6 내지 약 15개의 탄소원자를 갖는 지방족이거나 약 6 내지 약 20개의 탄소원자, 바람직하게는 약 6 내지 약 15개의 탄소원자를 갖는 알킬 치환된 방향족을 포함하는 방향족, 또는 이의 배합물이다. 적당한 폴리이소시아네이트의 예로는 1,6-디이소시아네이트 헥산, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, p- 및 m-테트라메틸 자일렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트(수소화된 MDI), 4,4'-메틸렌 디페닐 이소시아네이트(MDI), p- 및 m-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 듀렌-1,4-디이소시아네이트, 이소-포론 디이소시아네이트, 이소프로필렌-비스-(p-페닐렌) 디이소시아네이트) 및 설펜-비스-(p-페닐렌) 디이소시아네이트가 포함된다. 다양한 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 약 2의 평균 이소시아네이트 관능기를 갖는 중합체 MDI를 포함한 MDI의 혼합물이 바람직하다.

4,4',4"-트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 폴리페닐/폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(예컨대, 아닐린/포름알데히드 축중합 및 연속적인 포스젠화에 의해 얻어짐)와 같이, 산업상 이소시아네이트 생산 동안 발생하는 이소시아네이트 그룹을 함유한 증발 잔류물과 함께, 사용될 수 있는 고 관능가를 갖는 이소시아네이트는, 한개 이상의 상술된 폴리이소시아네이트 내에 임의로 용해되었다. 그러나, 이러한 경우, 2의 평균 관능가는 폴리우레탄이 용융 가공되어야 하는 경우 사실상 초과되지 않도록 하기 위해 주의를 하여야 한다. 2미만의 관능가를 갖는 기타 반응물을 또한 사용함으로써 높은 관능가를 갖는 반응물을 보충하는 것이 임의로 필요할 수 있다. 이 목적을 위해 적당한 일관능가 이소시아네이트는, 예컨대 스테아릴 이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트 및 페닐 이소시아네이트이다.

본 발명에 사용될 수 있는, 디이소시아네이트, 하이드록시 말단된 폴리에테르 및 폴리에스테르 및 디아민을 포함한 성분들 생성시키는 TPU 및 TPU들의 기타 상세한 설명은 참고로 본원에 상세히 편입 기재된 미국특허 제 5,142,001 호, 제 5,739,252 호; 및 제 5,905,133 호에 게재되어 있다. 미국특허 제 5,908,894 호에 기술된 바와 같이 가교결합된 폴리우레탄을 포함하는 TPU가 또한 본 발명의 실시예에 있어 적당하며, 이는 또한 본원에 참고로 상세히 편입 기재되어 있다.

본 발명의 실시예에 적당한 TPU는, 결정질 영역이 사실상 가교결합으로서 작용하여 TPU 탄성을 부여하고 또한 상승된 온도에서 정자(晶子) 용융함으로써 열가소성 가공성을 가능하게 하는 딱딱한 부분 함량에 기해 부분적으로 결정질일 수 있다.

폴리에테르 또는 폴리에스테르 폴리올, 예컨대 NCO/OH에 대한 폴리이소시아네이트의 당량 비율은 일반적으로 약 0.90 내지 약 1.10, 바람직하게는 약 0.95 내지 약 1.05 및 더욱 바람직하게는 약 0.97 내지 약 1.03이다.

본 발명의 우레탄 초기중합체는 일반적으로 두개의 활성 하이드록실 그룹을 갖는 폴리올에 의해 일반적으로 연장될 수 있다. 이러한 연장 폴리올은 일반적으로 중간생성물 폴리올에 관해서 본원에 상술되어 있으며, 참고로 상세히 게재되어 있다. 사슬 증량제는 일반적으로 평균 1.8 내지 3.0의 Zerewitinoff 활성 수소원자 및 약 62 내지 약 400의 분자량을 갖는다. 이 화합물은 아미노 그룹, 티올 그룹 또는 카복실 그룹 및 2 내지 8개, 바람직하게는 2개의 하이드록실 그룹을 포함하는 화합물을 포함한다.

사슬 연장 화합물의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4- 및 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-비스(하이드록시메틸)시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올에탄 및 펜타에틸트리톨, 디, 트리-, 테트라- 및 400 미만의 분자량을 갖는 고 폴리에틸렌 글리콜과 함께 400 미만의 분자량을 갖는 디- 및 고급 폴리프로필렌 글리콜, 4,4'-디하이드록시디페닐프로판, 디(하이드록시메틸)하이드로퀴논, 에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 3-아미노프로판올; 예컨대, 에틸렌디아민, 1,4-테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민과 같은 지방족 디아민, 이의 혼합물, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산 ("이소-포론디아민"), 2,4- 및 2,6-헥사하이드로톨루일렌디아민, 이의 혼합물, 페르하이드로-2,4' 및 -4,4'-디아미노디페닐메탄, p-자일릴렌디아민 및 비스-(3-아미노프로필)메틸아민이고; 사용될 수 있는 방향족 디아민은 비스안트라닐산 에스테르, 3,5- 및 2,4-디아미노벤조산 에스테르, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 톨릴렌디아민 및 4,4'-디아미노디페닐메탄이다. 사슬 증량제는 요구된 최종 결과가 달성되도록 효과적인 양으로 사용된다.

이소시아네이트에 대하여 일관능가인 화합물은, 또한 사슬 종결제와 같은 열가소성 폴리우레탄우레아 탄성중합체에 비하여, 2중량% 미만의 비율로 사용될 수 있다. 예컨대, 적당한 화합물은 부틸- 및 디부틸아민, 옥틸아민, 스테아릴아민, N-메틸스테아릴아민, 피롤리딘, 피페리딘 및 시클로헥실아민과 같은 모노아민, 부탄올, 2-에틸헥산올, 옥탄올, 도데칸올과 같은 모노알콜, 다양한 아릴 알콜, 시클로헥산올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 바람직하게는 2-에틸헥산올 및 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르이다.

우레탄 사슬 연장을 촉진시키기 위해 종종 촉매가 사용되는데, 이촉매로는 바람직하게 제1 주석(stannous) 아세테이트, 제1 주석 옥토에이트, 제1 주석 라우레이트, 제1 주석 올레에이트 등과 같은 다양한 카복실레이트; 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 딜라우레이트, 디부틸틴 말레에이트, 디부틸틴 디-2-에틸헥소에이트, 딜라우릴틴 디아세테이트, 디옥틸틴 디아세테이트 등과 같은 카복실산의 디알킬 주석 염과 같은 주석 화합물이 포함된다. 대안으로써 또는 상기 주석 화합물에 부가되어, 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, 트리에틸렌디아민, 및 테트라메틸부탄디아민과 같은 다양한 3차 아민이 사용될 수 있다. 주석 촉매가 사용되는 경우, 이는 일반적으로 초기중합체 100 중량부 당 약 0.5중량부 이하의 함량, 예컨대 약 0.01 내지 0.5중량부로 사용된다. 3차 아민 촉매가 사용되는 경우, 이는 초기중합체 100 중량부 당 약 0.01 내지 약 5 중량부의 함량으로 사용된다. 상기 촉매와 함께, 추가로 고려될 수 있는 화합물은, 티타늄, 비스무스 및 예컨대 안티몬 트리 이소프로폭사이드, 안티몬 옥트케이트, 안티몬 탈레이이트와 같은 안티몬 화합물, 예컨대 비스무스 트리옥타노에이트, 디부틸비스무스 옥타노에이트, 트리페닐비스무스 디데카노에이트와 같은 2 내지 20개의 탄소원자를 갖는 카복실산의 비스무스 염 및 디부틸티타늄 비스(아세틸아세토네이트)가 있다.

촉매 작용의 형태에 대한 상세한 설명과 더불어 추가로 사용가능한 촉매에 대하여는 Vieweg Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1966에 의해 편집된 Kunststoff Handbuch 7권 "폴리우레탄", 예컨대 96 내지 102쪽에 기술되어 있다.

촉매가 사용되는 경우, 그 양은 일반적으로 초기중합체 100중량부 당 약 0.01 내지 약 1.0중량부이다.

본 발명인 용융된 생성물의 금속의 끈적거림은, 동적 가황처리 전 또는 후에 요구된 TPV 조성물(TPU / 카복실화된 NBR)에 말레화된 탄화수소 중합체를 가함으로써 감소될 수 있다. 다양한 가공화제는 가공특성을 증가시킨다. 이러한 가공화제 또는 제제는 본원에 상술되어 있으며, 따라서 참조로 상세히 편입기재되어 있다. 바람직한 가공화제는 말레화된 폴리에틸렌 또는 말레화된 폴리프로필렌, 즉 말레산 무수물 및 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 그래프트, 약 0 또는 1 내지 약 55 중량%의 α -올레핀 함량을 갖는 말레화된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체인데, 여기서 상기 α -올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-헥산, 1-옥탄, 스티렌 및 알킬화된 스티렌 (메틸스티렌, 에틸스티렌)을 포함한다. 추가로 요구되는 가공화제는 말레화된 스티렌-에틸렌/부텐-스티렌 트리블록 공중합체, 말레화된 EP 고무, 에틸렌-아크릴레이트-글리시딜메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴레이트-산 관능기 고무, 에틸렌/메틸 아크릴레이트/산 관능기 고무(예컨대, Dupont사가 시판하는 "Vamac"), 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트/메타크릴산), 폴리(에틸렌/비닐 아세이트)-그래프트 말레산 무수물, 폴리(에틸렌/글리시딜 메타크릴레이트) (GMA), 폴리(에틸렌/아크릴산 또는 메타크릴산), 폴리(프로필렌/아크릴산 또는 메타크릴산), 말레산 무수물/ α -올레핀 공중합체 (예컨대, 말레산 무수물/1-옥텐 공중합체), 또는 말레산 무수물/스티렌 공중합체가거나 상기 언급된 가공화제의 조합물이 사용될 수 있다. 기타 바람직한 가공화제는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프

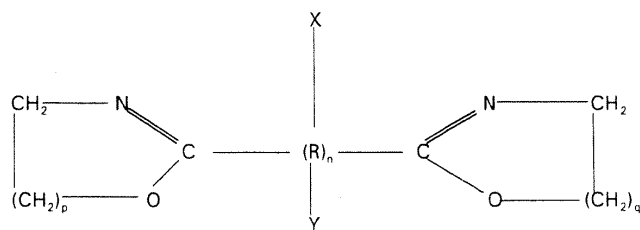
로필렌 고무, EPDM 고무, 또는 1 내지 6 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산 또는 1 내지 60 중량%의 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체(여기서 아크릴로니트릴 함량은 약 5% 내지 95%일 수 있음)으로 그래프팅된 에틸렌/1-올레핀 공중합체(예컨대, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐)을 포함한다. 바람직한 가공화제는 말레화된 폴리프로필렌, 말레화된 폴리에틸렌, 말레화된 EP 고무, 및 에틸렌/부텐 공중합체와 같은 말레화된 에틸렌/ α -올레핀 고무를 포함한다.

가공화제 또는 상용화제의 함량은 일반적으로 열가소성 폴리우레탄 수지 100 중량부를 기준으로 하여 약 2 내지 약 20 중량부 및 바람직하게는 약 5 내지 약 15 중량부의 범위에 속한다.

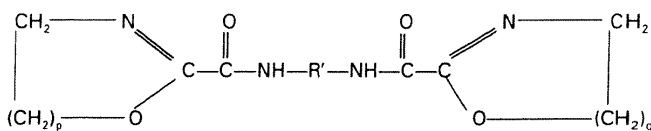
본원에 상술된 카복실화된 니트릴 고무 및 폴리에스테르 열가소성 물질의 열가소성 가황물에 대하여, 카복실화된 니트릴 고무 및 열가소성 폴리우레탄의 열가소성 가황물은, 일반적으로 연속상 폴리우레탄 및 불연속상 니트릴 고무의 상용성 배합물을 형성시키는 동적 가황처리에 의해 제조된다. 그러나, 기타 가능한 모폴로지가 또한 존재할 수 있다.

니트릴 고무는 옥사졸린, 옥사진 및 비스이미다졸린과 같은 이미다졸린을 포함하는 다양한 경화 화합물을 사용하여 경화된다. 더욱 상세히 말하자면, 니트릴 고무 상은, 바람직하지 않은 휘발성 물질을 발생시키기 않기 위해서 바람직하게는 1,3-페닐렌-비스 2,2'-(옥사졸린-2)과 같은 첨가형 경화제를 사용하여 결합된 관능기를 통해 경화된다.

본 발명의 중요한 양상은 플라스틱 상을 파괴시키지 않고 물과 같은 휘발성 화합물을 형성시키지 않는 첨가형 결합제를 사용한다는 것이다. 화합물을 생성시키는 자유 라디칼과 같은 기타 경화제가 사용될 수 있는 반면에, 동일할 필요는 없으며, 따라서 카복실화된 니트릴 고무 100 중량부를 기준으로 하여 1.0 중량부 미만, 바람직하게는 0.5 중량부 미만과 같은 소량으로 사용된다. 보다 바람직한 첨가 경화제 또는 가교-결합화제는 하기 화학식을 갖는 것과 같은 다양한 옥사졸린 또는 옥사진이다:



또는



[식중, R 또는 R'는, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 한개 이상의 알킬 그룹으로 치환되거나 6 내지 9개의 탄소원자를 갖는 아릴 그룹으로 임의 치환된 1 내지 24개의 탄소원자를 갖는 알킬렌과 같은 지방족 또는 방향족 탄화수소 그룹이고; n은 0 또는 1이며, n이 1인 경우 X 및 Y는 수소원자 또는 수소원자를 갖는 잔류하는 탄소원자와 더불어 개별적으로 2-옥사졸린 그룹 또는 1,3-옥사졸린 그룹, 또는 2-옥사졸린 그룹 또는 1,3-옥사진 그룹 및 수소이고, 여기서 p 및 q는 n이 0인 경우 개별적으로 1 또는 2이고 R, X 및 Y는 존재하지 않음. 더욱이, 상기 화학식의 각각의 옥사졸린 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬로 임의 치환될 수 있다. 상기 다원자가 옥사졸린의 추가적인 상세한 설명은 본원에 참조로 편입 기재되어 있는 미국특허 제 4,806,588 호에 기술되어 있다. 바람직한 옥사졸린은 2,2'-비스(옥사졸린-2), 2,2'헥사메틸렌디카바모일비스(옥사졸린-2), 및 1,3-페닐렌-2,2'비스(옥사졸린-2)를 포함한다.

용융된 TPU에 대한 불활성의 결과로서, 본 발명의 경화제는, 퍼록사이드와 같은 종래의 니트릴 고무 경화 시스템의 사용으로는 얻을 수 없는, 이에 상응하는 단순한 고무 및 플라스틱 배합물에 대한 증강된 특성을 갖는 TPV의 제조를 가능하게 한다. 본 발명의 실시는, 또한 본 발명의 용융된 물질의 용이한 탈가스안정도(degassability) 및 금속에 대한 용융된 TPV의 상당히 감소된 끈적거림 때문에 종래의 TPU에 대한 향상된 가공안정도를 갖는 TPU 함유 물질을 제조할 수 있게 한다.

사용되는 경화제의 함량은, 일반적으로 카복실화된 니트릴 고무 100 중량부에 대하여 약 0.5 내지 약 12, 바람직하게는 약 0.75 내지 약 8, 및 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량부이다.

상술된 바와 같이, 본 발명은 바람직하게는 황, 퍼록사이드 및 페놀 수지와 같은 경화제가 사실상 배제되며, 더욱 바람직하게는 완전히 배제된다. 황을 사용한 경화는 불안정한 상 모폴로지를 유발시킨다. 퍼록사이드는 이들이 플라스틱 상에 영향을 미치고, 상술된 바와 같이 역효과의 개연성이 높다고 공지되어 있으므로(미국 특허 제5,760,158호 참조) 사용되지 않는다. 용어 "사실상 배제됨"이라 함은 상기 고무 100 중량부 당 황, 퍼록사이드, 또는 페놀 수지 또는 이의 배합물의 전체 함량이 약 2 미만, 바람직하게는 1.0 미만, 바람직하게는 0.5 미만의 중량부임을 의미한다.

본 발명의 카복실화된 니트릴 고무-폴리우레탄 배합물은, 본원에 상술되어 참조로 상세히 편입 기재된 강화 및 비-강화 충전재 증량제와 같은 다양한 종래의 첨가제를 함유할 수 있다.

니트릴 고무-폴리우레탄 배합물을 배합하고 경화시키기 위해서 동적 가황처리가 사용된다. 일반적으로, 카복실화된 니트릴 고무의 경화도는 약 70 또는 80 이상, 바람직하게는 약 85 이상, 및 더욱 바람직하게는 약 90 또는 95%이다. 이러한 배합물이 혼합되고 경화되는 방법은 본원에 상술되어 있다.

본 발명은, 예시하기 위해 기술되어 있으나 본 발명을 한정시키지는 않는 하기 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있을 것이다.

실시예

본 발명의 열가소성 가황물(TPV)은 Brabender-Plasticordal 모델 EPL-VS502로 제조된다. 혼합 용기는 캠 로터를 장착하고 85ml의 용량을 가진 것으로서, 우수한 혼합을 제공한다. TPV는 별도의 언급이 없는 한 200°C 및 75rpm 로터 속력으로 제조되었다. TPU를, 균등한 고무 및 플라스틱 용융된 배합물의 생성을 나타내는 수평으로 된 기계 토크하에 고무 첨가 전 약 2-1/2분, 고무 첨가 후 약 4-1/2분 동안 혼합기 내 온도로 가열하였다. 경화제 1,3-페닐렌 비스 2,2'(옥사졸린-2)(1,3 PBO)를 기계 토크가 수평으로 된 후 약 2분 동안 토크 상승을 일으키는 시점에서 가하였다. 용융된 TPV를 5분 이상 동안 추가로 혼합한 후, Brabender로 부터 제거하고, 냉각 프레스로 시트 제조하여, 사실상 410°F에서 압축 성형하여 물리적 테스트를 위한 플래크를 얻었다. 잔류 압축율은 ASTM 방법 B에 의해 쌓여진 디스크로 측정되었다.

순수한 TPV 또는 TPU/고무 배합물 특성이 측정되는 경우, 바람직한 시료들은 200°C 및 75rpm에서 Brabender 내 약 10-11 분 동안 플라스틱 펠릿 또는 펠릿/고무 배합물을 가열함으로써 얻어졌다. 테스트하기 위한 플래크는 상기된 바와 같이 용융된 생성물로 부터 얻어졌다.

실시예 1은 BASF에 의해 제공된 펠릿으로 부터 얻어진 비결정질 TPU를 기초로 하는 딱딱한 폴리테트라에틸렌의 물리적 특성을 나타내는 것이다. TPU 펠릿은 사용 전에 건조되지 않았다. 인장 강도, 극한 신장율, 및 잔류 압축율 데이터는 물질 명세의 것과 가장 일치한 것이었다. 실시예 2의 시료는 페놀 수지(레졸 형태)를 실시예 1의 용융된 TPU에 가하여 제조되었다. TPU 펠릿을 페놀 수지를 가하기 이전에 약 7분동안 200°C, 75rpm으로 Brabender 내에서 저장하였다. 페놀 수지를 가하는 동안, 기계 토크는 점차적으로 증가되었고 경화제 부가 후 약 16분에서 수평되었다. 확실히 페놀 수지 및 TPU의 사이에서 반응이 일어났다. 또한, 페놀 수지 가열의 부산물인 물은, TPU 화학적 분해 및 연이은 용융된 플라스틱으로 부터의 이산화탄소 방출을 일으킨다고 공지된 바 있다. 실시예 2의 데이터가 나타내는 바와 같이, TPU 상의 페놀 수지의 작용은 TPU 잔류 압축 특성의 저하를 초래시킨다. 그러므로, 페놀 수지는 TPU/카복실화된 NBR TPV 형성 동안 고무 내 올레핀 불포화를 하기 위한 적당한 경화제는 아니다. 이는 실시예 4(고무 상에 대하여 페놀 수지 경화로 제조된 TPV/CNBR TPV)의 생성물의 물리적 특성을 실시예 3 (TPU/CNBR 배합물)과 비교하여 보다 상세히 설명된다. 잔류 압축율에 의해 측정된 바와 같이 엘라스틱 회수율은 배합물(실시예 3)의 잔류 압축율과 비교하는 경우 TPV(실시예 4)에 대하여 더 나쁘다. 이 데이터는 고무 경화제가 TPV 플라스틱 상에 영향을 미치지 않아 적당한 물리적 특성 및 가공성을 갖는 생성물이 얻어질 수 있게 한다는 사실을 나타내는 것이다(또한 하기를 참조).

퍼록사이드는 또한 TPU가 TPV 플라스틱 상을 형성시키는 경우 적당하지 않은 고무 경화제이다. 실시예 5-7에 있어서, 고무의 퍼록사이드 경화를 지원하는 퍼록사이드 및 공제제(coagent)는, 동적 가황처리하는 동안 TPU에 대한 적은 퍼록사이드의 노출을 확실시 하기 위해, 용융된 TPU에 고무를 첨가하기 이전에 실온에서 고무안으로 별도로(실시예 5,6) 또는 함께(실시예 7) 분산되었다. 실시예 8의 플라스틱 배합물 및 가황처리되지 않은 고무에 대한 이 생성물의 물리적 특성(특히 잔류 압축율)과 비교하여 실시예 5-7에 있어서는 적당한 가황처리가 되지 않았음이 명백하다.

실시예 1-8의 생성물은 물질의 고체 관을 압출시키기 위해 400°F에서 작은 실험실 단일 스크류 압출성형기를 통해 공급되었다(약 60g이 요구되는 물질의 최소량임). 모든 경우에 있어서, 압출물은 다이 직경에 2-3배로 팽창되고, 용융물 내에

상당수의 팽창 기체 거품의 존재가 관찰되었다. 실시예 1 및 8에 있어서, TPU 내의 잔류 습기는 확실히 몇몇의 TPU 화학적 분해를 일으킨다. TPU 분해로 부터 발생된 잔류 습기 및/또는 이산화탄소는 압출성형기 내에서 완전히 묶이지 않으며, 압력하에 용융물 내에 계속해서 유지되었다.

페놀 수지 및 퍼록사이드 고무 경화제와 비교하여, 1,3-PBO는 TPU 플라스틱 상을 분해시키지 않으며, 고무와의 1,3-PBO 경화 반응성은 고무 내 산 그룹이 갖는 옥사졸린 관능기의 첨가 반응이고, 이에 의해 중합체 물질 분해 및/또는 물질 가공 문제점을 일으킬 수 있는 휘발성 물질의 방출이 방지된다. TPU/카복실화된 NBR 배합물(실시예 8, 9)을 이에 상응하는 동적 가황물(실시예 10, 11)(여기서 1,3-PBO는 고무 경화제로서 사용됨)와 비교하는 경우, 물리적 성질(인장 강도, 잔류 압축율)에 있어서 상당한 향상이 있다. 실시예 10 및 11의 TPV 시료의 고체 관 압출물은, 실시예 8 및 9의 상응하는 배합물 또는 실시예 1-7의 생성물과 비교하는 경우 최소 다이 팽윤 및 기체 거품 포획을 나타내었다. 사실상, 실시예 10의 시료의 압출물 내에서는 기체 거품이 보이지 않았다.

TPV의 모폴로지는 연속적인 플라스틱 매트릭스 내 마이크론 크기의 가교결합된 고무 입자로 구성되어 있다. 그러므로, 동적 가황처리를 하자마자, 배합물 내 고무 상과 플라스틱 상 간의 상대적으로 적은 면적의 접촉이 특정 고무에 의해 제공된 증가된 표면 면적 때문에 가황물 내에서 상당히 증가된다. 가정컨대, 플라스틱 상에 대하여 발생된 이 증가된 표면 면적은 압출성형기 내에서 생성물이 효율적인 탈기체화가 되도록하여 순수한 TPU, 고무/플라스틱 배합물, 및 수지 또는 퍼록사이드 경화된 동적 가황물(여기서, 적당한 TPV 모폴로지는 형성될 수 없음) 보다 압출물의 질을 향상시킨다. 그러므로, 본 발명의 TPV는 TPU 또는 페놀 수지 또는 퍼록사이드가 고무 상 경화제로 사용되는 기타 TPU 보다 가공함에 있어 이점을 갖는다.

앞서 살펴본 바와 같이, 물리적 특성은 동적 가황처리에 의해 TPU/CNBR/말레화된 폴리올레핀 배합물을 1,3-PBO와 경화시킴으로써 향상된다(실시예 13 및 14를 비교).

실시예 1 및 12에 사용된 순수한 TPU는 매우 끈적거리서 용융된 상태로 혼합기로 부터 제거하기가 어렵다. TPU/카복실화된 NBR 배합물은 순수한 TPU 보다 그렇게 적지 않았음에도 불구하고 또한 끈적거렸다. 본 발명의 TPV(여기서 1,3-PBO는 경화제임)는 상당히 덜 끈적거리서 혼합기 챔버 또는 로터에 끼워져 있는 흑종의 잔류 물질 없이 혼합기로 부터 쉽게 제거될 수 있었다. 생성물 끈적거림은 동적 가황처리를 하기 전 또는 후에 혼합물에 말레화된 폴리올레핀을 가함으로써 보다 감소될 수 있고 혼합기의 생성물 제거가 보다 향상될 수 있다(실시예 14-16). 이는 본 발명의 첨가제의 이익 없이도 매우 끈적한 생성물을 제공하는, 플라스틱 상으로서 연한 TPU(85 쇼어 A)를 사용하여 얻어지는 생성물을 위해 특히 중요하다. 요구된 첨가제의 제한된 양의 첨가는 제공된 데이터대로 TPV 특성에 영향을 주지 않는다 (실시예 10 및 16; 11 및 18을 비교).

실시예 19는 끈적거리지 않고 매우 연한 TPU를 기초로 하는 TPV의 특성을 나타낸 것이다.

실시예 21 및 22는 TPU 플라스틱 상이 부분적으로 결정질인 경우에 있어서의 본 발명의 응용성을 나타낸 것이다. 실시예 20에 있어서, 순수한 결정질의 물리적 특성이 목록화되어 있다.

본 발명의 실시는 또한 비교 TPU에 대하여 증가된 제공 온도 이상으로 TPV의 제조를 가능하게 한다. 본 발명의 TPV에 대한 온도를 사용한 모듈러스의 강하는 비교 경화 TPU에 대하여 관찰되었던 것 보다 더 낮았으며, 이는 본 발명의 생성물에 대하여 증가된 상승 제공 온도를 나타내는 것이다. 실시예 16(87 쇼어 A 정도)의 TPV에 대하여 온도가 50℃에서 80℃로 상승되는 경우, 17.9%의 모듈러스 강하가 관찰되었다. 83 쇼어 A TPU에 대하여 관찰된 모듈러스의 강하는 33.5%(실시예 12)이고, 92 쇼어 A TPU(실시예 1)에 대하여는 41.6%이다. 100℃에서 실시예 16의 TPV는, 50℃에서의 이의 탄성 모듈러스의 31.1%로 감소되는 반면, 실시예 12 및 1의 TPU에 대한 손실은 각각 47% 및 52.8%이다. 실시예 16의 제공 온도는 실시예 12 및 1의 TPU의 제공 온도 보다 20℃ 이상 상승된 것으로 결론짓는 것이 적당하다. 유사한 결론이 실시예 20의 TPU와 비교한 실시예 22의 TPV의 경우에 있어서도 도출될 수 있다. 사실상, 실시예 20의 TPU 테스트 바(bar)는 160℃에서 물리적 보전을 상실한 반면, 실시예 22의 TPV는 200℃에서 물리적 보전이 유지되었다.

요약하면, 본 발명의 TPV는 일반적으로 유용한 다음과 같은 TPV를 제공한다:

1. 효과적인 생성 용융물 상의 탈가스화를 위한 메커니즘을 제공함으로써 개선된 용융 가공성
2. 생성물 용융물이 금속에 부착되는 것을 감소시킨 경향에 기한 개선된 용융 가공성
3. 본 발명의 경화제를 사용하는 개선된 TPV 물리적 특성

4. TPV에 대한 증가된 상승 제공 온도

[표 1]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BASF 엘라스토란 1195A	100	100			233	233	233	233		233		
SP-1045 페놀 수지		3		3.36								
Nipol 1072 X 28			100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Vulcup 40 KE			-		2.00		2.00					
HVA-2						2.00	2.00					
Irganox B225			5.46	5.46				7.30	5.46	7.30	5.46	
Polybond 3009			9.37	9.37								
BASF 엘라스토란 1185A			150	150					150		150	100
1,3-PBO										3.14	3.15	
경도 (쇼어 A)	92	87	67	66	81	77	78	82	67	84	68	83
UTS (MPa)	38.6	36.3	13.6	17.1	13.3	10.4	17.7	9.8	5.43	19.0	12.8	41.3
UE (%)	595	479	773	712	517	526	416	487	663	405	438	541
M100 (MPa)	11.1	10.3	3.34	3.19	5.84	5.52	5.52	6.57	2.66	7.32	3.30	6.54
CS (% , 22시간 , 70°C)	62	79	69	74	67	74	71	62	70	42	49	70
중량 증가 (% , 22시간 , 100°C)	9	10	25	28	14	13	12	11	14	10	15	14
TS (%)	17	11	10	7	8	9	8	18	9	10	6	11

[표 2]

실시예	13	14	15	16	17	18	19
BASF 엘라스토란 1195A	233	233	233	233			
Nipol 1072 X 28	100	100	100	100	100	100	100
Irganox B225	7.30	7.30	7.30	7.30	5.46	5.46	5.46
1,3-PBO		3.14	4.71	4.71		3.15	3.15
MEB 공중합체	9.36	9.36	9.36				31.9
Polybond 3009				9.36	9.37	9.37	
BASF 엘라스토란 1185A					150	150	127
경도 (쇼어 A)	83	83	83	87	66	73	65
UTS (MPa)	10.0	17.5	25.4	18.3	5.21	12.9	11.1
UE (%)	514	411	436	363	613	420	346
M100 (MPa)	6.23	7.08	7.63	8.59	2.74	4.02	3.34
CS (% , 22시간 , 70°C)	64	42	43	43	68	43	44
중량 증가 (% , 22시간 , 100°C)	15	13	13	11	16	13	37
TS (%)	18	12	9	11	9	6	5

[표 3]

실시예	20	21	22
에스탄 58144	100	150	150
Nipol 1072 X 28		100	100
Irganox B225		5.46	5.46
1, 3-PBO			3.15
경도 (쇼어 A)	92	88	90
UTS (MPa)	23.5	10.0	15.7
UE (%)	213	310	262
M100 (MPa)	22.2	8.55	10.2
CS (% , 22시간 , 70°C)	65	69	38
중량 증가 (% , 22시간 , 100°C)	5	9	9
TS (%)	47	31	18

TPV는 상기 세트의 실험에 있어서 220°C로 제조되었다.

탄성중합체 물질:

Nipol 1072 ×28: 카복실산 관능기 니트릴 고무. 화합된 아크릴로니트릴 ~ 27 중량%. 카복실카복실 고무 100부 당 ~ 0.08 당량. 겔 함량: 메틸 에틸 케톤 내 50 내지 60 중량% (Zeon Chemicals, Inc., Louisville, KY.).

열가소성 폴리우레탄:

엘라스톨란(Elastollan) 1195A: 95 쇼어 A 정도 비정질 폴리에테르를 기초로 하는 폴리우레탄 (BASF사, Wyandotte, MI).

엘라스톨란 1185A: 85 쇼어 A 정도 비정질 폴리에테르를 기초로 하는 폴리우레탄 (BASF사, Wyandotte, MI).

에스탄(Estane) 58155: 65 쇼어 D 정도 부분적으로 결정질 (MP 182℃, 192℃, 205℃-DDS 피크) 폴리에테르를 기초로 하는 폴리우레탄 (B.F.Goodrich사, Brecksville, OH).

가공 제제:

폴리본드(Polybond) 3009: 1 중량% 화합된 말레산 무수물을 갖는 말레화된 고밀도 폴리에틸렌 (Uniroyal Chemical Company, Middlebury, CT).

MEB 공중합체: 말레화된 에틸렌/부틸렌 공중합체

산화방지제:

Irganox B225: 페놀/포스파이트를 기초로 하는 산화방지제 (Ciba Specialty Chemicals Corporation, Troy, MI).

가교결합화 화합물:

1,3-PBO: 1,3-페닐렌비스2,2'-(옥사졸린-2) (Tramaco Japan Ltd., Tokyo, Japan).

SP-1045: 알킬화된 페놀/포름알데히드 레졸 유형 수지 (Schenectady Internatioal, Inc., Schenectady, NY).

HAV-2: 2,4-비스말레이미도톨루엔 (Dupont Dow Elastomer, Stow, OH).

Vulcup 40KE: 40 중량% 1,4-비스-(t-부틸퍼록시이소프로필 벤젠)은 실란 개질된 점토 (Harwick Chemical, Akron, OH).

발명의 효과

본 발명 열가소성 가황고무 조성물은 생성 용융상의 가스 제거에 의한 용융 가공성 개선, 생성 용융물의 금속에 점착하는 경향이 감소됨으로 인한 용융물 가공성 개선, 본 발명 경화제를 사용하여 물리적 특성 개선 및 상한 사용 온도 증가를 제공함으로써 현재 시판되는 TPV에 비하여 이점을 제공한다. 일반적으로 본 발명 TPV는 아크릴로니트릴 및 다량의 하나 이상의 컨주게이팅된 디엔 단량체(부타디엔 또는 이소프렌이 바람직함)로 제조한 일반적으로 입자 형태의 카복실화된 니트릴 고무 및 공업용 가소성 수지로 간주하기 충분한 분자량의 열가소성 폴리우레탄의 연속 상을 가진다. 니트릴 고무 상은 옥사졸린과 같은 첨가형 경화제를 사용하여 존재하는 결합산 관능을 통하여 경화된다. 용융된 TPU에 대하여 비활성이므로 본 발명 특유의 경화제는 퍼옥사이드 또는 레졸형 페놀 수지와 같은 종래의 니트릴 고무 경화 시스템을 사용하여 얻을 수 없는, 간단한 고무 및 가소성 수지 배합물에 비하여 개선된 특성을 가지는 TPV의 제조를 가능케 한다. 본 발명의 실시는 본 발명의 용융된 재료의 가스제거가 용이하고 용융된 TPV가 금속에 점착하는 경향이 크게 감소되어 종래의 TPU에 비하여 개선된 가공성을 가지는 TPU 함유 생성물의 제조를 가능케 한다. 본 발명 용융된 생성물의 금속에 대한 점착성은 동적 가황처리 전 또는 후에 의도하는 TPV 조성물(TPU/카복실화된 NBR)에 말레화된 탄화수소 중합체를 가하여 더 감소시킬 수 있다. 본 발명의 TPV는 비교가능한 열가소성 폴리우레탄에 대하여 증가된 상한 사용 온도를 제공한다. 여러가지 성분들은 열가소성 수지 또는 열가소성 탄성중합체의 융점 이상의 온도에서 동적으로 가황처리시킨다.