



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월15일
(11) 등록번호 10-2500517
(24) 등록일자 2023년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 236/12 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/42 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 236/12 (2013.01)
C08F 220/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7033606
(22) 출원일자(국제) 2016년05월19일
심사청구일자 2021년04월07일

(85) 번역문제출일자 2017년11월21일
(65) 공개번호 10-2018-0011459
(43) 공개일자 2018년02월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/064874
(87) 국제공개번호 WO 2016/190213
국제공개일자 2016년12월01일

(30) 우선권주장
JP-P-2015-106182 2015년05월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2004506087 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
니폰 제온 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고

(72) 발명자
시오노 아츠히로
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온 가부시킴가이샤 내

(74) 대리인
특허법인우인

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무**

(57) 요약

α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a) 15 중량% 이상, 28 중량% 미만, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b) 10 ~ 50 중량%, 및 공액 디엔 단량체 단위 (c) 22 ~ 75 중량%를 함유하고, 요소이드가가 120 이하인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무로서, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)는, 적어도 일부는 수소화되어 있고, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 이상인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/42 (2013.01)
C08L 15/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2012057111 A*
JP63095242 A
JP10152525 A
W02014034698 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a) 15 중량% 이상, 28 중량% 미만, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b) 10 ~ 50 중량%, 및 공액 디엔 단량체 단위 (c) 22 ~ 75 중량%를 함유하고, 요오드가 120 이하인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무로서,

상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)는, 적어도 일부는 수소화되어 있고, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 이상인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서, 이소프렌 단위와, 1,3-부타디엔 단위를 함유하는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 더 함유하는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)가, α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노에스테르 단량체 단위인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)가, 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)가, 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무와, 가교제를 함유하여 이루어지는 가교성 고무 조성물.

청구항 8

제 7 항에 기재된 가교성 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 내한성, 내유중팽윤성, 및

[0001]

내유중경화성이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무로 대표되는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무 등의, 주사슬 구조에 탄소-탄소간 불포화 결합이 많은, 일반적인 니트릴기 함유 공중합체 고무에 비해, 내열성, 내유성, 내오존성 등이 우수하다. 그러나 그 한편으로, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 니트릴기 함유량이나 탄소-탄소간 결합 중의 불포화 결합의 비율 등에 따라서는, 니트릴기 함유 공중합체 고무에 비해 내한성이 뒤떨어지는 경우가 있었다.

[0003] 이와 같은 상황에 대해, 특허문헌 1에는, 불포화 니트릴 단량체 단위, 부타디엔 단량체 단위, 및 이소프렌 단량체 단위를 포함하고, 부타디엔 단량체 단위와 이소프렌 단량체 단위의 몰 비가 3:1 또는 그 미만인, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무가 제안되어 있다. 그러나, 이 특허문헌 1에 기재된 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 사용하여 얻어지는 고무 가교물은, 유중경화성, 내한성이 어느 정도 개선되어 있지만, 내유성이 충분한 것은 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2004-506087호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 이와 같은 실상을 감안하여 이루어진 것으로, 내한성, 내유중팽윤성(유중에 있어서의 체적 변화가 작은 것), 및 내유중경화성(축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 작은 것)이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자 등은, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 연구한 결과, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 15 중량% 이상, 28 중량% 미만, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 10 ~ 50 중량%, 및 공액 디엔 단량체 단위 22 ~ 75 중량%를 함유하고, 요오드가가 120 이하인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 있어서, 공액 디엔 단량체 단위 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율을 33 중량% 이상으로 함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명에 의하면, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a) 15 중량% 이상, 28 중량% 미만, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b) 10 ~ 50 중량%, 및 공액 디엔 단량체 단위 (c) 22 ~ 75 중량%를 함유하고, 요오드가가 120 이하인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무로서, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)는, 적어도 일부는 수소화되어 있고, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 이상인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무가 제공된다.

[0008] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서, 이소프렌 단위와 1,3-부타디엔 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0009] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0010] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 있어서, 상기 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)가, α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노에스테르 단량체 단위인 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 있어서, 상기 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)가, 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에 있어서, 상기 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테

르 단량체 단위 (b)가, 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르인 것이 바람직하다.

[0013] 또, 본 발명에 의하면, 상기 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무와 가교제를 함유하여 이루어지는 가교성 고무 조성물이 제공된다.

[0014] 나아가 본 발명에 의하면, 상기 가교성 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물이 제공된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 내한성, 내유중팽윤성(유중에 있어서의 체적 변화가 작은 것), 및 내유중경화성(축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 작은 것)이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무, 그리고, 이와 같은 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 사용하여 얻어지고, 내한성, 내유중팽윤성, 및 내유중경화성이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무

[0017] α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a) 15 중량% 이상, 28 중량% 미만, α, β -에틸렌성 불포화 모노 카르복실산에스테르 단량체 단위 (b) 10 ~ 50 중량%, 및 공액 디엔 단량체 단위 (c) 22 ~ 75 중량%를 함유하고, 요오드가 120 이하인 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무로서, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c)는, 적어도 일부는 수소화되어 있고, 상기 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 이상인 것이다.

[0018] α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a)를 형성하는 α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로서는, 니트릴기를 갖는 α, β -에틸렌성 불포화 화합물이면 한정되지 않고, 아크릴로니트릴; α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴 등의 α -할로게노아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등의 α -알킬아크릴로니트릴; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하고, 아크릴로니트릴이 특히 바람직하다. α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체는, 1종 단독으로도, 복수종을 병용해도 된다.

[0019] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중에 있어서의, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a)의 함유 비율은, 전체 단량체 단위 중, 15 중량% 이상, 28 중량% 미만이며, 바람직하게는 18 중량% 이상, 28 중량% 미만, 보다 바람직하게는 20 중량% 이상, 28 중량% 미만이다. α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a)의 함유 비율이 너무 적으면, 얻어지는 고무 가교물의 내유중팽윤성이 저하되어 버린다. 한편, 너무 많으면, 얻어지는 고무 가교물의 내한성이 저하되어 버린다.

[0020] α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)를 형성하는 α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산n-도데실, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸 등의 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르(「메타크릴산에스테르 및 아크릴산에스테르」의 약기. 이하 동일.); 아크릴산메톡시메틸, 아크릴산메톡시에틸, 아크릴산에톡시프로필, 아크릴산메톡시부틸, 아크릴산에톡시도데실, 메타크릴산메톡시에틸, 메타크릴산메톡시부틸, 메타크릴산에톡시펜틸 등의 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 아크릴산 α -시아노에틸, 메타크릴산 α -시아노에틸, 메타크릴산시아노부틸 등의 탄소수 2 ~ 12의 시아노알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시프로필, 메타크릴산2-히드록시에틸 등의 탄소수 1 ~ 12의 히드록시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 아크릴산트리플루오로에틸, 메타크릴산테트라플루오로프로필 등의 탄소수 1 ~ 12의 플루오로알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르; 등을 들 수 있다.

[0021] 이들 중에서도, 얻어지는 고무 가교물의 내한성 및 내유중팽윤성을 보다 높일 수 있다고 하는 점에서, 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 및 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르가 바람직하고, 아크릴산n-부틸, 및 메타크릴산메톡시에틸이 특히 바람직하다. 내유중팽윤성을 특히 높일 수 있다고 하는 관점에서는, 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르가 바람직하고, 내한성을 특히 높일 수 있다고 하는 관점에서는, 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르가 바람직하다. α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체는, 1종 단독으로도, 복수종을 병용해도 된다.

[0022] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중에 있어서의, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테

르 단량체 단위 (b)의 함유 비율은, 전체 단량체 단위 중, 10 ~ 50 중량%이며, 바람직하게는 15 ~ 45 중량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 40 중량%이다. α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)의 함유 비율이 너무 적으면, 얻어지는 고무 가교물의 내한성이 악화되어 버린다. 한편, 너무 많으면, 내유중팽윤성이 악화되어 버린다.

[0023] 공액 디엔 단량체 단위 (c)를 형성하는 공액 디엔 단량체로서는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 등을 들 수 있다.

[0024] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중에 있어서의, 공액 디엔 단량체 단위 (c)의 함유 비율은, 전체 단량체 단위 중, 22 ~ 75 중량%이며, 바람직하게는 25 ~ 65 중량%, 보다 바람직하게는 35 ~ 55 중량%이다. 공액 디엔 단량체 단위 (c)의 함유 비율이 너무 적으면, 얻어지는 고무 가교물이 고무 탄성이 뒤떨어지는 것이 되어 버리며, 한편, 너무 많으면, 얻어지는 고무 가교물의 내열성이나 내화학적 안정성이 손상되어 버린다. 또한, 공액 디엔 단량체 단위 (c)는, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중에 있어서, 적어도 일부는, 수소화된 상태로 함유되며, 상기 함유 비율은, 수소화된 상태로 함유되는 공액 디엔 단량체 단위 (c)도 포함하는 비율이다.

[0025] 또, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서, 적어도 이소프렌 단위를 포함하는 것이며, 나아가 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 함유 비율이 33 중량% 이상, 바람직하게는 33 중량% 이상 85 중량% 이하, 보다 바람직하게는 33 중량% 이상 75 중량% 이하의 범위이다. 또한, 이소프렌 단위도, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중에 있어서, 적어도 일부는 수소화된 상태로 함유되기 때문에, 상기 함유 비율은, 수소화된 상태로 함유되는 이소프렌 단위도 포함하는 비율이다. 본 발명에 의하면, 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의, 이소프렌 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물을 내한성 및 내유중팽윤성을 양호한 것으로 하면서, 축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 작은 것, 즉, 내유중경화성이 우수한 것으로 할 수 있는 것이다. 한편, 이소프렌 단위의 함유 비율이 너무 적으면, 얻어지는 고무 가교물은 내유중경화성이 뒤떨어지는 것이 되어, 축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 큰 것이 되어 버린다.

[0026] 또한, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서 이소프렌 단위를 상기 범위로 함유하는 것이면 되고, 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서 이소프렌 단위만을 함유하는 것이어도 되며, 이소프렌 단위와 이소프렌 단위 이외의 1종 또는 2종 이상의 공액 디엔 단량체로 이루어지는 단위를 함유하는 것이어도 된다. 특히, 얻어지는 고무 가교물을 내유중경화성과 내한성의 밸런스가 보다 우수한 것으로 하는 것이 가능하다고 하는 점에서, 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서 이소프렌 단위와 이소프렌 단위 이외의 1종 또는 2종 이상의 공액 디엔 단량체로 이루어지는 단위를 함유하는 것인 것이 바람직하고, 이소프렌 단위와 1,3-부타디엔 단위를 함유하는 것인 것이 보다 바람직하다.

[0027] 공액 디엔 단량체 단위 (c)로서 이소프렌 단위 이외의 공액 디엔 단량체로 이루어지는 단위를 함유하는 경우에 있어서의, 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위 이외의 공액 디엔 단량체로 이루어지는 단위의 함유 비율은, 바람직하게는 0 중량% 이상이며, 보다 바람직하게는 15 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이상이다. 즉, 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 함유 비율의 상한은, 바람직하게는 100 중량% 이하, 보다 바람직하게는 85 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 75 중량% 이하이다.

[0028] 또, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a), α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b), 및 공액 디엔 단량체 단위 (c)에 더하여, 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 함유하는 것이어도 된다. 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 함유함으로써, 얻어지는 고무 가교물의 내압축 영구변형성을 높일 수 있다.

[0029] 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 형성하는 카르복실기 함유 단량체로서는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체와 공중합 가능하고, 또한 에스테르화 등이 되어 있지 않은 비치환의(프리의) 카르복실기를 1개 이상 갖는 단량체이면 특별히 한정되지 않는다. 카르복실기 함유 단량체를 사용함으로써, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무에, 카르복실기를 도입할 수 있다.

[0030] 본 발명에서 사용하는 카르복실기 함유 단량체로서는, 예를 들어, α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산 단량체, α, β -에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 단량체, 및 α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노에스테르 단량체 등을 들 수 있다. 또, 카르복실기 함유 단량체에는, 이들 단량체의 카르복실기가 카르복실산염을 형성하고 있는 단량체도 포함된다. 나아가, α, β -에틸렌성 불포화 다가 카르복실산의 무수물도, 공중합 후에 산무수물

기를 개열시켜 카르복실기를 형성하므로, 카르복실기 함유 단량체로서 사용할 수 있다.

- [0031] α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산 단량체로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 에틸아크릴산, 크로톤산, 신남산 등을 들 수 있다.
- [0032] α, β -에틸렌성 불포화 다가 카르복실산 단량체로서는, 푸마르산이나 말레산 등의 부텐디온산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 알릴말론산, 테라콘산 등을 들 수 있다. 또, α, β -불포화 다가 카르복실산의 무수물로서는, 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등을 들 수 있다.
- [0033] α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노에스테르 단량체로서는, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 말레산모노프로필, 말레산모노n-부틸 등의 말레산모노알킬에스테르; 말레산모노시클로펜틸, 말레산모노시클로헥실, 말레산모노시클로헵틸 등의 말레산모노시클로알킬에스테르; 말레산모노메틸시클로펜틸, 말레산모노에틸시클로헥실 등의 말레산모노알킬시클로알킬에스테르; 푸마르산모노메틸, 푸마르산모노에틸, 푸마르산모노프로필, 푸마르산모노n-부틸 등의 푸마르산모노알킬에스테르; 푸마르산모노시클로펜틸, 푸마르산모노시클로헥실, 푸마르산모노시클로헵틸 등의 푸마르산모노시클로알킬에스테르; 푸마르산모노메틸시클로펜틸, 푸마르산모노에틸시클로헥실 등의 푸마르산모노알킬시클로알킬에스테르; 시트라콘산모노메틸, 시트라콘산모노에틸, 시트라콘산모노프로필, 시트라콘산모노n-부틸 등의 시트라콘산모노알킬에스테르; 시트라콘산모노시클로펜틸, 시트라콘산모노시클로헥실, 시트라콘산모노시클로헵틸 등의 시트라콘산모노시클로알킬에스테르; 시트라콘산모노메틸시클로펜틸, 시트라콘산모노에틸시클로헥실 등의 시트라콘산모노알킬시클로알킬에스테르; 이타콘산모노메틸, 이타콘산모노에틸, 이타콘산모노프로필, 이타콘산모노n-부틸 등의 이타콘산모노알킬에스테르; 이타콘산모노시클로펜틸, 이타콘산모노시클로헥실, 이타콘산모노시클로헵틸 등의 이타콘산모노시클로알킬에스테르; 이타콘산모노메틸시클로펜틸, 이타콘산모노에틸시클로헥실 등의 이타콘산모노알킬시클로알킬에스테르; 등을 들 수 있다.
- [0034] 카르복실기 함유 단량체는, 1종 단독으로도, 복수종을 병용해도 된다. 카르복실기 함유 단량체 중에서도, 내압축 영구변형성의 향상 효과가 보다 현저해진다고 하는 점에서, α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노에스테르 단량체가 바람직하고, α, β -에틸렌성 불포화 디카르복실산모노알킬에스테르 단량체가 보다 바람직하고, 말레산모노알킬에스테르가 더욱 바람직하며, 말레산모노n-부틸이 특히 바람직하다.
- [0035] 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)를 함유시키는 경우에 있어서의, 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무 중에 있어서의 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)의 함유 비율은, 전체 단량체 단위 중, 바람직하게는 0 ~ 10 중량%이며, 보다 바람직하게는 2 ~ 9 중량%, 더욱 바람직하게는 3 ~ 8 중량%이다. 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물의 내압축 영구변형성을 보다 적절히 높일 수 있다.
- [0036] 또, 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a), α, β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b), 및 공액 디엔 단량체 단위 (c), 그리고, 필요에 따라 사용되는 카르복실기 함유 단량체 단위 (d)에 더하여, 이들을 형성하는 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체의 단위를 함유하는 것이어도 된다. 이와 같은 그 밖의 단량체로서는, 에틸렌, α -올레핀 단량체, 방향족 비닐 단량체, 불소 함유 비닐 단량체, 공중합성 노화 방지제 등이 예시된다.
- [0037] α -올레핀 단량체로서는, 탄소수가 3 ~ 12인 것이 바람직하고, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 등을 들 수 있다.
- [0038] 방향족 비닐 단량체로서는, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐피리딘 등을 들 수 있다.
- [0039] 불소 함유 비닐 단량체로서는, 플루오로에틸비닐에테르, 플루오로프로필비닐에테르, o-트리플루오로메틸스티렌, 펜타플루오로벤조산비닐, 디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0040] 공중합성 노화 방지제로서는, N-(4-아닐리노페닐)아크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)메타크릴아미드, N-(4-아닐리노페닐)신남아미드, N-(4-아닐리노페닐)크로톤아미드, N-페닐-4-(3-비닐벤질옥시)아닐린, N-페닐-4-(4-비닐벤질옥시)아닐린 등을 들 수 있다.
- [0041] 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무 중에 있어서의, 공중합 가능한 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 전체 단량체 단위 중, 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이하이다.
- [0042] 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무중의 요소드가는, 120 이하이며, 바람직하게는 80 이하, 보다 바

람직하게는 60 이하, 특히 바람직하게는 50 이하이다. 요오드가 너무 높으면, 얻어지는 고무 가교물의 내열성 및 내오존성이 저하될 우려가 있다.

- [0043] 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 폴리머 무니 점도(ML_{1+4} , 100℃)는, 바람직하게는 10 ~ 200, 보다 바람직하게는 15 ~ 150, 더욱 바람직하게는 15 ~ 100, 특히 바람직하게는 30 ~ 90이다. 폴리머 무니 점도가 10 이상인 것에 의해, 얻어지는 고무 가교물의 기계적 특성이 양호하게 된다. 또, 폴리머 무니 점도가 200 이하인 것에 의해, 가교제를 첨가하여 가교성 고무 조성물로 했을 경우에 있어서의 가공성이 양호해진다.
- [0044] 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 상술한 단량체를 공중합하고, 얻어지는 공중합체 내의 탄소-탄소 이중 결합을 수소화함으로써 제조할 수 있다. 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고 공지된 유화 중합법이나 용액 중합법에 의하면 되나, 공업적 생산성의 관점에서 유화 중합법이 바람직하다. 유화 중합할 때에는, 유화제, 중합 개시제, 분자량 조정제에 더하여, 통상 사용되는 중합 부가제를 사용할 수 있다.
- [0045] 유화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페놀에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄알킬에스테르 등의 비이온성 유화제; 미리스트산, 팔미트산, 올레산 및 리놀렌산 등의 지방산의 염, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 알킬벤젠술포산염, 고급 알코올 황산에스테르염, 알킬술포숙신산염 등의 음이온성 유화제; α, β -불포화 카르복실산의 술포에스테르, α, β -불포화 카르복실산의 술페이트에스테르, 술포알킬아릴에테르 등의 공중합성 유화제; 등을 들 수 있다. 유화제의 첨가량은, 중합에 사용하는 단량체 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.
- [0046] 중합 개시제로서는, 라디칼 개시제이면 특별히 한정되지 않지만 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기 과산화물; t-부틸퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 이소부틸퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소부티레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스이소클로헥산카르보니트릴, 아조비스이소부티르산메틸 등의 아조 화합물; 등을 들 수 있다. 이들 중합 개시제는, 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 무기 또는 유기 과산화물이 바람직하다. 중합 개시제로서 과산화물을 사용하는 경우에는, 중앙황산나트륨, 황산 제1철 등의 환원제와 조합하여, 레독스계 중합 개시제로서 사용할 수도 있다. 중합 개시제의 사용량은, 전체 단량체 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 중량부이다.
- [0047] 분자량 조정제로서는, 특별히 한정되지 않지만, t-도데실메르캡탄, n-도데실메르캡탄, 옥틸메르캡탄 등의 메르캡탄류; 4염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; α -메틸스티렌 다이머; 테트라에틸티우라미디술포이드, 디펜타메틸렌티우라미디술포이드, 디이소프로필크산토겐디술포이드 등의 함황 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 메르캡탄류가 바람직하고, t-도데실메르캡탄이 보다 바람직하다. 분자량 조정제의 사용량은, 전체 단량체 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 0.8 중량부이다.
- [0048] 유화 중합의 매체로는, 통상 물이 사용된다. 물의 양은, 중합에 사용하는 단량체 100 중량부에 대해, 바람직하게는 80 ~ 500 중량부, 보다 바람직하게는 80 ~ 300 중량부이다.
- [0049] 유화 중합할 때에는, 나아가 필요에 따라 안정제, 분산제, pH 조정제, 탈산소제, 입자경 조정제 등의 중합 부가제를 사용할 수 있다. 이들을 사용하는 경우에 있어서는, 그 종류, 사용량도 특별히 한정되지 않는다.
- [0050] 또, 본 발명에 있어서는, 얻어진 공중합체에 대해, 필요에 따라, 공중합체의 수소화(수소 첨가 반응)를 실시해도 된다. 수소 첨가는 공지된 방법에 따르면 되고, 유화 중합으로 얻어진 공중합체의 라텍스를 응고한 후, 유층에서 수소 첨가하는 유층 수소 첨가법이나, 얻어진 공중합체의 라텍스를 그대로 수소 첨가하는 수층 수소 첨가법 등을 들 수 있다.
- [0051] 수소 첨가를 유층 수소 첨가법으로 실시하는 경우, 호적하게는 상기 유화 중합에 의해 조제한 공중합체의 라텍스를 염석이나 알코올에 의한 응고, 여과 분리 및 건조를 거쳐, 유기 용매에 용해한다. 이어서 수소 첨가 반응(유층 수소 첨가법)을 실시하고, 얻어진 수소화물을 대량의 수중에 부어서 응고, 여과 분리 및 건조를 실시함으로써 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 얻을 수 있다.

- [0052] 라텍스의 염색에 의한 응고에는, 염화나트륨, 염화칼슘, 황산알루미늄 등 공지된 응고제를 사용할 수 있다. 또, 염색에 의한 응고 대신에, 메탄올 등의 알코올을 사용하여 응고를 실시해도 된다. 유층 수소 첨가법의 용매로서는, 유화 중합에 의해 얻어진 공중합체를 용해시키는 액상 유기 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 헥산, 시클로헥산, 테트라하이드로푸란, 메틸에틸케톤, 아세트산에틸, 시클로헥산 및 아세톤 등이 바람직하게 사용된다.
- [0053] 유층 수소 첨가법의 촉매로서는, 공지된 선택적 수소화 촉매이면 한정없이 사용할 수 있으며, 팔라듐계 촉매 및 로듐계 촉매가 바람직하고, 팔라듐계 촉매(아세트산팔라듐, 염화팔라듐 및 수산화팔라듐 등)가 보다 바람직하다. 이들은 2종 이상 병용해도 되지만, 그 경우는 팔라듐계 촉매를 주된 활성 성분으로 하는 것이 바람직하다. 이들 촉매는, 통상 담체에 담지시켜서 사용된다. 담체로서는, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미나, 규조토, 활성탄 등이 예시된다. 촉매 사용량은, 공중합체에 대해 바람직하게는 10 ~ 20000 중량ppm, 보다 바람직하게는 100 ~ 15000 중량ppm이다.
- [0054] 혹은, 수소 첨가를 수층 수소 첨가법으로 실시하는 경우, 호적하게는 상기 유화 중합에 의해 조제한 공중합체의 라텍스에, 필요에 따라 물을 더하고 희석시켜서, 수소 첨가 반응을 실시한다. 수층 수소 첨가법은, 수소화 촉매 존재하의 반응계에 수소를 공급해서 수소화하는 수층 직접 수소 첨가법과, 산화제, 환원제 및 활성제의 존재하에서 환원시켜서 수소화하는 수층 간접 수소 첨가법을 들 수 있으나, 이들 중에서도 수층 직접 수소 첨가법이 바람직하다.
- [0055] 수층 직접 수소 첨가법에 있어서, 수층에 있어서의 공중합체의 농도(라텍스 상태에서의 농도)는, 응집을 방지하기 위해 40 중량% 이하인 것이 바람직하다. 수소화 촉매는, 물에 잘 분해되지 않는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로서 팔라듐 촉매로는, 포름산, 프로피온산, 라우르산, 숙신산, 올레산, 프탈산 등의 카르복실산의 팔라듐염; 염화팔라듐, 디클로로(시클로옥타디엔)팔라듐, 디클로로(노르보르나디엔)팔라듐, 헥사클로로팔라듐(IV)산 암모늄 등의 팔라듐 염소화물; 요오드화팔라듐 등의 요오드화물; 황산팔라듐·2수화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 카르복실산의 팔라듐염, 디클로로(노르보르나디엔)팔라듐 및 헥사클로로팔라듐(IV)산 암모늄이 특히 바람직하다. 수소화 촉매의 사용량은, 적당히 정하면 되지만, 중합에 의해 얻어진 공중합체에 대해 바람직하게는 5 ~ 20000 중량ppm, 보다 바람직하게는 10 ~ 15000 중량ppm이다.
- [0056] 수층 직접 수소 첨가법에 있어서는, 수소 첨가 반응 종료 후, 라텍스 중의 수소화 촉매를 제거한다. 그 방법으로서 예를 들어, 활성탄, 이온 교환 수지 등의 흡착제를 첨가해 교반하에서 수소화 촉매를 흡착시키고, 이어서 라텍스를 여과 또는 원심 분리하는 방법을 채용할 수 있다. 수소화 촉매를 제거하지 않고 라텍스 중에 잔존시키는 것도 가능하다.
- [0057] 그리고, 수층 직접 수소 첨가법에 있어서는, 이와 같이 해서 얻어진 수소 첨가 반응 후의 라텍스에 대해, 염색에 의한 응고, 여과 분리 및 건조 등을 실시함으로써, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 얻을 수 있다. 이 경우에 있어서의, 응고에 뒤따르는 여과 분리 및 건조의 공정은 각각 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0058] 가교성 고무 조성물
- [0059] 본 발명의 가교성 고무 조성물은, 상기 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무와, 가교제를 함유하여 이루어지는 것이다. 또한, 본 발명의 가교성 고무 조성물은, 상기 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무로서 2종 이상의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 함유하고 있어도 되고, 예를 들어, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 구성하는 단량체 단위의 종류나 함유 비율이 다른 것을 적당히 조합하여 사용할 수 있다. 일례를 들면, 내한성과 내유중팽윤성을 고도로 밸런스시킨다고 하는 관점에서, α , β -에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)로서, 탄소수 1 ~ 18의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르를 함유하는 것과 탄소수 2 ~ 18의 알콕시알킬기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르를 함유하는 것을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 가교제로서는, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무를 가교할 수 있는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않고, 황 가교제, 유기 과산화물 가교제 또는 폴리아민계 가교제 등을 들 수 있다.
- [0061] 황계 가교제로서는, 분말 황, 황화, 침강성 황, 콜로이드 황, 표면 처리 황, 불용성 황 등의 황; 염화황, 2염화황, 모르폴린디설피드, 알킬페놀디설피드, 디벤조티아질디설피드, N,N-디티오-비스(헥사하이드로-2H-아제핀-2-온), 함인 폴리설피드, 고분자 다황화물 등의 황 황 화합물; 테트라메틸티우람디설피드, 디메틸티오카르바미산셀렌, 2-(4'-모르폴리노디티오)벤조티아졸 등의 황 공여성 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.

[0062] 유기 과산화물 가교제로서는, 디쿠밀퍼옥시드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 파라멘탄하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 1,4-비스(t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 1,1-디-t-부틸퍼옥시-3,3-트리메틸시클로hex산, 4,4-비스-(t-부틸-퍼옥시)-n-부틸발레레이트, 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸퍼옥시hex산, 2,5-디메틸-2,5-디-t-부틸퍼옥시hex신-3,1,1-디-t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸시클로hex산, p-클로로벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.

[0063] 폴리아민계 가교제로서는, 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물, 또는 가교시에 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물의 형태가 되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 지방족 탄화수소나 방향족 탄화수소의 복수의 수소 원자가, 아미노기 또는 히드라지드 구조(-CONHNH₂로 나타내어지는 구조, CO는 카르보닐기를 나타낸다.)로 치환된 화합물 및 가교시에 그 화합물의 형태가 되는 것이 바람직하다.

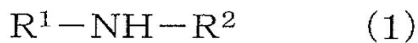
[0064] 폴리아민계 가교제의 구체예로서는, 헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민카르바메이트, N,N-디신나릴리덴-1,6-헥산디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민신남알데히드 부가물 등의 지방족 다가 아민류; 4,4-메틸렌디아닐린, m-페닐렌디아민, 4,4-디아미노디페닐에테르, 3,4-디아미노디페닐에테르, 4,4-(m-페닐렌디아이소프로필리덴)디아닐린, 4,4-(p-페닐렌디아이소프로필리덴)디아닐린, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판, 4,4-디아미노벤즈아닐리드, 4,4-비스(4-아미노페녹시)비페닐, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,3,5-벤젠트리아민 등의 방향족 다가 아민류; 이소프탈산디히드라지드, 테레프탈산디히드라지드, 프탈산디히드라지드, 2,6-나프탈렌디카르복실산디히드라지드, 나프탈렌산디히드라지드, 옥살산디히드라지드, 말론산디히드라지드, 숙신산디히드라지드, 글루타민산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 피멜산디히드라지드, 수베르산디히드라지드, 아젤라산디히드라지드, 세바신산디히드라지드, 브라실산디히드라지드, 도데칸2산디히드라지드, 아세톤디카르복실산디히드라지드, 푸마르산디히드라지드, 말레산디히드라지드, 이타콘산디히드라지드, 트리멜리트산디히드라지드, 1,3,5-벤젠트리카르복실산디히드라지드, 아코니트산디히드라지드, 피로멜리트산디히드라지드 등의 다가 히드라지드류; 를 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 효과를 보다 한층 더 현저한 것으로 할 수 있다고 하는 점에서, 지방족 다가 아민류 및 방향족 다가 아민류가 바람직하고, 헥사메틸렌디아민카르바메이트 및 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판이 보다 바람직하며, 헥사메틸렌디아민카르바메이트가 특히 바람직하다.

[0065] 본 발명의 가교성 고무 조성물 중에 있어서의 가교제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 니트릴기 함유 고무 화 공중합체 고무 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 중량부이다.

[0066] 또, 가교제로서 폴리아민계 가교제를 사용하는 경우에는, 염기성 가교 촉진제를 더 함유시키는 것이 바람직하다.

[0067] 염기성 가교 촉진제의 구체예로서는, 하기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물이나, 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제, 구아니딘계 염기성 가교 촉진제, 알데히드아민계 염기성 가교 촉진제 등을 들 수 있다.

[0068] [화학식 1]



[0069]

[0070] (상기 일반식 (1) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 12의 시클로알킬기이다.)

[0071] R¹ 및 R²는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 12의 시클로알킬기이지만, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 12의 시클로알킬기인 것이 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬기인 것이 특히 바람직하다.

[0072] 또, R¹ 및 R²는, 치환기를 가지지 않은 것이 바람직하다.

[0073] 또한, R¹ 및 R²가 치환기를 갖는 경우의 치환기의 구체예로서는, 히드록실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아미노기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0074] 또, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물 중에서도, 가공성 및 스코치 안정성을 보다 높일 수 있다고 하는

점에서, 하기 일반식 (2)로 나타내어지는 화합물이 보다 바람직하다.

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] (상기 일반식 (2) 중, R^3 및 R^4 는, 각각 독립적으로, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬기이다.)

[0078] R^3 및 R^4 는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 5 ~ 8의 시클로알킬기이지만, 탄소수 5 또는 6의 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로알킬기인 것이 바람직하며, 탄소수 6의 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 또, R^3 및 R^4 는, 치환기를 가지지 않은 것이 바람직하다.

[0080] 또한, R^3 및 R^4 가 치환기를 갖는 경우의 치환기의 구체예로서는, 히드록실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아미노기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는, 디시클로펜틸아민, 디시클로헥실아민, 디시클로헵틸아민 등의 디시클로알킬아민; N-메틸시클로펜틸아민, N-부틸시클로펜틸아민, N-헵틸시클로펜틸아민, N-옥틸시클로펜틸아민, N-에틸시클로헥실아민, N-부틸시클로헥실아민, N-헵틸시클로헥실아민, N-옥틸시클로헥실아민 등의 알킬기와 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; N-히드록시메틸시클로펜틸아민, N-히드록시부틸시클로헥실아민 등의 히드록시기를 갖는 알킬기와 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; N-메톡시에틸시클로펜틸아민, N-에톡시부틸시클로헥실아민 등의 알콕시기를 갖는 알킬기와 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; N-메톡시카르보닐부틸시클로펜틸아민, N-메톡시카르보닐헵틸시클로헥실아민 등의 알콕시카르보닐기를 갖는 알킬기와 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; N-아미노프로필시클로펜틸아민, N-아미노헵틸시클로헥실아민 등의 아미노기를 갖는 알킬기와 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; 디(2-클로로시클로펜틸)아민, 디(3-클로로시클로펜틸)아민 등의 할로겐 원자를 갖는 시클로알킬기가 질소 원자에 결합한 2급 아민; 등을 들 수 있으나, 가공성 및 스코치 안정성을 보다 높일 수 있다고 하는 점에서, 디시클로알킬아민이 바람직하고, 디시클로펜틸아민 및 디시클로헥실아민이 보다 바람직하고, 디시클로헥실아민이 특히 바람직하다.

[0082] 또, 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제로서는, 1,8-디아자비시클로 [5,4,0] 운데센-7(이하 「DBU」라고 약기하는 경우가 있음) 및 1,5-디아자비시클로 [4,3,0] 노넨-5(이하 「DBN」이라고 약기하는 경우가 있음), 1-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 1-페닐이미다졸, 1-벤질이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-에틸-2-메틸이미다졸, 1-메톡시에틸이미다졸, 1-페닐-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-메틸-2-페닐이미다졸, 1-메틸-2-벤질이미다졸, 1,4-디메틸이미다졸, 1,5-디메틸이미다졸, 1,2,4-트리메틸이미다졸, 1,4-디메틸-2-에틸이미다졸, 1-메틸-2-메톡시이미다졸, 1-메틸-2-에톡시이미다졸, 1-메틸-4-메톡시이미다졸, 1-메틸-2-메톡시이미다졸, 1-에톡시메틸-2-메틸이미다졸, 1-메틸-4-니트로이미다졸, 1, 2-디메틸-5-니트로이미다졸, 1,2-디메틸-5-아미노이미다졸, 1-메틸-4-(2-아미노에틸)이미다졸, 1-메틸벤조이미다졸, 1-메틸-2-벤질벤조이미다졸, 1-메틸-5-니트로벤조이미다졸, 1-메틸이미다졸린, 1,2-디메틸이미다졸린, 1,2,4-트리메틸이미다졸린, 1,4-디메틸-2-에틸이미다졸린, 1-메틸-페닐이미다졸린, 1-메틸-2-벤질이미다졸린, 1-메틸-2-에톡시이미다졸린, 1-메틸-2-헵틸이미다졸린, 1-메틸-2-운데실이미다졸린, 1-메틸-2-헵타데실이미다졸린, 1-메틸-2-에톡시메틸이미다졸린, 1-에톡시메틸-2-메틸이미다졸린 등을 들 수 있다. 이들 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제 중에서도, 1,8-디아자비시클로 [5,4,0] 운데센-7 및 1,5-디아자비시클로 [4,3,0] 노넨-5가 바람직하고, 1,8-디아자비시클로 [5,4,0] 운데센-7이 보다 바람직하다.

[0083] 구아니딘계 염기성 가교 촉진제로서는, 테트라메틸구아니딘, 테트라에틸구아니딘, 디페닐구아니딘, 1,3-디-오르토-톨릴구아니딘, 오르토톨릴비구아니드 등을 들 수 있다.

[0084] 알데히드아민계 염기성 가교 촉진제로서는, n-부틸알데히드아닐린, 아세트알데히드암모니아 등을 들 수 있다.

[0085] 이들 염기성 가교 촉진제 중에서도, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물, 구아니딘계 염기성 가교 촉진제

및 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제가 바람직하고, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물, 및 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제가 보다 바람직하다.

[0086] 또한, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물은, 알킬렌글리콜이나 탄소수 5 ~ 20의 알킬알코올 등의 알코올류가 혼합된 것이어도 되고, 무기산 및/또는 유기산을 더 포함하고 있어도 된다. 또, 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물로서는, 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물과 상기 무기산 및/또는 유기산으로 염을 형성하고, 나아가 알킬렌글리콜과 복합체를 형성하고 있어도 된다. 또, 상기 고리형 아미딘 구조를 갖는 염기성 가교 촉진제는, 유기 카르복실산이나 알킬인산 등과 염을 형성하고 있어도 된다.

[0087] 염기성 가교 촉진제를 배합하는 경우에 있어서의 본 발명의 가교성 고무 조성물 중의 배합량은, 니트릴기 함유 고무 공중합체 고무 100 중량부에 대해, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량부이며, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 15 중량부, 더 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부이다.

[0088] 또, 본 발명의 가교성 니트릴 고무 조성물에는, 상기 이외에, 고무 분야에 있어서 통상 사용되는 배합제, 예를 들어, 카본 블랙이나 실리카 등의 보강제, 탄산칼슘, 텔크나 클레이 등의 충전제, 산화아연이나 산화마그네슘 등의 금속 산화물, 메타크릴산아연이나 아크릴산아연 등의 α, β -에틸렌성 불포화 카르복실산 금속염, 공(共)가교제, 가교 보조제, 가교 지연제, 노화 방지제, 산화 방지제, 광 안정제, 1급 아민 등의 스코치 방지제, 디에틸렌글리콜 등의 활성화제, 커플링제, 가소제, 가공 보조제, 활제, 점착제, 윤활제, 난연제, 방미제, 수산제(受酸劑), 대전 방지제, 안료, 발포제 등을 배합할 수 있다. 이들 배합제의 배합량은, 본 발명의 목적이나 효과를 저해하지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 배합 목적에 따른 양을 배합할 수 있다.

[0089] 커플링제로서는, 예를 들어, 실란 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다.

[0090] 실란 커플링제로서는 특별히 한정되지 않지만, 그 구체예로서는, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토크로틸트리메톡시실란, γ -메르캅토크로틸트리에톡시실란, γ -메르캅토크사메틸디실라잔, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술포, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술포 등의 황을 함유하는 실란 커플링제; γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시기 함유 실란 커플링제; N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노기 함유 실란 커플링제; γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴옥시기 함유 실란 커플링제; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리아세톡시실란 등의 비닐기 함유 실란 커플링제; 3-클로로프로필트리메톡시실란 등의 클로로프로필기 함유 실란 커플링제; 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트기 함유 실란 커플링제; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴기 함유 실란 커플링제; 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이도기 함유 실란 커플링제; 디알릴디메틸실란 등의 알릴기 함유 실란 커플링제; 테트라에톡시실란 등의 알콕시기 함유 실란 커플링제; 디페닐디메톡시실란 등의 페닐기 함유 실란 커플링제; 트리플루오로프로필트리메톡시실란 등의 플루오로기 함유 실란 커플링제; 이소부틸트리메톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란 등의 알킬기 함유 실란 커플링제; 등을 들 수 있다.

[0091] 알루미늄계 커플링제로서는 특별히 한정되지 않지만, 그 구체예로서는, 아세트알콕시알루미늄디소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0092] 티타네이트계 커플링제로서는 특별히 한정되지 않지만, 그 구체예로서는, 이소프로필트리아이소스테아로일티타네이트, 이소프로필트리스(디옥틸파이로포스페이트)티타네이트, 이소프로필트리(N-아미노에틸-아미노에틸)티타네이트, 테트라옥틸비스(디트리데실포스파이트)티타네이트, 테트라(2,2-디알릴옥시메틸-1-부틸)비스(디트리데실)포스파이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)옥시아세테이트티타네이트, 비스(디옥틸파이로포스페이트)에틸렌티타네이트, 테트라이소프로필비스(디옥틸포스파이트)티타네이트, 이소프로필트리아이소스테아로일티타네이트 등을 들 수 있다. 이들 실란 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등은 1종 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.

[0093] 카본 블랙로서는, 예를 들어, 퍼네이스블랙, 아세틸렌블랙, 썬블랙, 채널블랙, 오스틴블랙, 그라파이트 등

을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.

- [0094] 실리카로서는, 석영 분말, 규석 분말 등의 천연 실리카; 무수 규산(실리카겔, 에어로겔 등), 합수 규산 등의 합성 실리카; 등을 들 수 있으며, 이들 중에서도, 합성 실리카가 바람직하다. 또, 이들 실리카는 커플링제 등으로 표면 처리된 것이어도 된다. 표면 처리에 사용하는 커플링제로서는, 예를 들어, 상술한 것을 사용할 수 있다.
- [0095] 공가교제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 라디칼 반응성의 불포화기를 분자 중에 복수개 갖는 저분자 또는 고분자의 화합물이 바람직하고, 예를 들어, 디비닐벤젠이나 디비닐나프탈렌 등의 다관능 비닐 화합물; 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트류; 트리알릴시아누레이트 등의 시아누레이트류; N,N'-m-페닐렌디말레이미드 등의 말레이미드류; 디알릴프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 디알릴말레이이트, 디알릴푸마레이트, 디알릴세바케이트, 트리알릴포스페이트 등의 다가 산의 알릴에스테르; 디에틸렌글리콜비스알킬카보네이트; 에틸렌글리콜디알릴에테르, 트리메틸올프로판의 트리알릴에테르, 펜타에리트리트의 부분적 알릴에테르 등의 알릴에테르류; 알릴화 노볼락, 알릴화 레졸 수지 등의 알릴 변성 수지; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트나 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의, 3 ~ 5 관능의 메타크릴레이트 화합물이나 아크릴레이트 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.
- [0096] 가소제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 트리멜리트산계 가소제, 피로멜리트산계 가소제, 에테르에스테르계 가소제, 폴리에스테르계 가소제, 프탈산계 가소제, 아디프산에스테르계 가소제, 인산에스테르계 가소제, 세바스산에스테르계 가소제, 알킬술폰산에스테르 화합물류 가소제, 에폭시화 식물유계 가소제 등을 사용할 수 있다. 구체예로서는, 트리멜리트산트리-2-에틸헥실, 트리멜리트산이소노닐에스테르, 트리멜리트산 혼합 직사슬 알킬에스테르, 디펜타에리트리톨에스테르, 피로멜리트산2-에틸헥실에스테르, 폴리에테르에스테르(분자량 300 ~ 5000 정도), 아디프산비스 [2-(2-부톡시에톡시)에틸], 아디프산디옥틸, 아디프산계의 폴리에스테르(분자량 300 ~ 5000 정도), 프탈산디옥틸, 프탈산다이소노닐, 프탈산디부틸, 인산트리크레실, 세바스산디부틸, 알킬술폰산페닐에스테르, 에폭시화 대두유, 디헥타노에이트, 디-2-에틸헥사노에이트, 디데카노에이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 복수종을 함께 사용할 수 있다.
- [0097] 나아가, 본 발명의 가교성 고무 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상술한 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 이외의 고무를 배합해도 된다.
- [0098] 이와 같은 고무로서는, 아크릴 고무, 에틸렌-아크릴산 공중합체 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무, 폴리부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체 고무, 에피클로로히드린 고무, 불소 고무, 우레탄 고무, 클로로프렌 고무, 실리콘 고무, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 등을 들 수 있다.
- [0099] 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 이외의 고무를 배합하는 경우에 있어서의 가교성 고무 조성물 중의 배합량은, 본 발명의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 100 중량부에 대해, 바람직하게는 30 중량부 이하, 보다 바람직하게는 20 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이하이다.
- [0100] 또, 본 발명의 가교성 고무 조성물은, 상기 각 성분을 바람직하게는 비수계로 혼합함으로써 조제된다. 본 발명의 가교성 고무 조성물을 조제하는 방법에 한정은 없지만, 통상, 가교제 및 열에 불안정한 성분을 제외한 성분을, 뱅버리 믹서, 인터 믹서, 니더 등의 혼합기로 1차 혼련한 후, 오픈 롤 등으로 윽기고 가교제나 열에 불안정한 성분을 더하여 2차 혼련함으로써 조제할 수 있다. 또한, 1차 혼련은, 통상 10 ~ 200℃, 바람직하게는 30 ~ 180℃의 온도로, 1분간 ~ 1시간, 바람직하게는 1분간 ~ 30분간 실시하고, 2차 혼련은, 통상 10 ~ 90℃, 바람직하게는 20 ~ 60℃의 온도로, 1분간 ~ 1시간, 바람직하게는 1분간 ~ 30분간 실시한다.
- [0101] 고무 가교물
- [0102] 본 발명의 고무 가교물은, 상술한 본 발명의 가교성 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 것이다.
- [0103] 본 발명의 고무 가교물은, 본 발명의 가교성 고무 조성물을 사용하여, 원하는 형상에 대응한 성형기, 예를 들어, 압출기, 사출 성형기, 압축기, 롤 등에 의해 성형을 실시하고, 가열하는 것에 의해 가교 반응을 실시하고, 가교물로서 형상을 고정화함으로써 제조할 수 있다. 이 경우에 있어서는, 미리 성형한 후에 가교해도, 성형과 동시에 가교를 실시해도 된다. 성형 온도는, 통상 10 ~ 200℃, 바람직하게는 25 ~ 120℃이다. 가교 온도는, 통상 100 ~ 200℃, 바람직하게는 130 ~ 190℃이며, 가교 시간은, 통상 1분 ~ 24시간, 바람직하게는 2분 ~ 1시간이다.

- [0104] 또, 가교물의 형상, 크기 등에 따라서는, 표면이 가교되어 있어도 내부까지 충분히 가교되어 있지 않은 경우가 있으므로, 한층 더 가열해 2차 가교를 실시해도 된다.
- [0105] 가열 방법으로서, 프레스 가열, 스팀 가열, 오븐 가열, 열풍 가열 등의 고무의 가교에 사용되는 일반적인 방법을 적당히 선택하면 된다.
- [0106] 이와 같이 해서 얻어지는 본 발명의 고무 가교물은, 상술한 본 발명의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 사용하여 얻어지는 것이며, 내한성, 내유중팽윤성(유중에 있어서의 체적 변화가 작은 것), 및 내유중경화성(축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 작은 것)이 우수한 것이다.
- [0107] 이 때문에, 본 발명의 고무 가교물은, 이와 같은 특성을 살려, 0-링, 패킹, 다이어프램, 오일 시일, 샤프트 시일, 베어링 시일, 웰헤드 시일, 완충 장치 시일, 공기압 기기용 시일, 에어 컨디셔너의 냉각 장치나 공조 장치의 냉동기용 콤프레서에 사용되는 프레온 또는 플루오로탄화수소 또는 이산화탄소의 밀봉용 시일, 정밀 세정의 세정 매체에 사용되는 초임계 이산화탄소 또는 아임계 이산화탄소의 밀봉용 시일, 전동 장치(구름 베어링, 자동차용 허브 유닛, 자동차용 워터 펌프, 리니어 가이드 장치 및 볼나사 등)용 시일, 밸브 및 밸브 시트, BOP(Blow Out Preventar), 플래터 등의 각종 시일재; 인테이크 매니폴드와 실린더 헤드의 연결부에 장착되는 인테이크 매니폴드 개스킷, 실린더 블록과 실린더 헤드의 연결부에 장착되는 실린더 헤드 개스킷, 로커 커버와 실린더 헤드의 연결부에 장착되는 로커 커버 개스킷, 오일 팬과 실린더 블록 또는 트랜스미션 케이스와의 연결부에 장착되는 오일 팬 개스킷, 정극, 전해질판 및 부극을 구비한 단위 셀을 끼워 넣는 한 쌍의 하우징 사이에 장착되는 연료 전지 세퍼레이터용 개스킷, 하드 디스크 드라이브의 톱커버용 개스킷 등의 각종 개스킷; 인쇄용 롤, 제철용 롤, 제지용 롤, 공업용 롤, 사무기용 롤 등의 각종 롤; 평벨트(필름 코어 평벨트, 코드 평벨트, 적층식 평벨트, 단체식 평벨트 등), V 벨트(랩트 V 벨트, 로우 에지 V 벨트 등), V 리브드 벨트(싱글 V 리브드 벨트, 더블 V 리브드 벨트, 랩트 V 리브드 벨트, 배면 고무 V 리브드 벨트, 상 코그 V 리브드 벨트 등), CVT용 벨트, 타이밍 벨트, 치부 벨트, 콘베이어 벨트 등의 각종 벨트; 연료 호스, 터보 에어 호스, 오일 호스, 라디에이터 호스, 히터 호스, 워터 호스, 배큘 브레이크 호스, 컨트롤 호스, 에어컨 호스, 브레이크 호스, 파워 스티어링 호스, 에어 호스, 마린 호스, 라이저, 플로우 라인 등의 각종 호스; CVJ 부츠, 프로펠러 샤프트 부츠, 등속 조인트 부츠, 랙 앤드 피니언 부츠 등의 각종 부츠; 쿠션재, 다이내믹 댐퍼, 고무 커플링, 공기 스프링, 방진재, 클러치페이싱재 등의 감쇠재 고무 부품; 더스트 커버, 자동차 내장 부재, 타이어, 피복 케이블, 구두창, 전자파 실드, 플렉시블 프린트 기판용 접착제 등의 접착제, 연료 전지 세퍼레이터 외에, 전자트로닉스 분야 등 폭넓은 용도에 사용할 수 있다.
- [0108] **실시예**
- [0109] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 이하에 있어서, 특기하지 않는 한 「부」는 중량 기준이다. 또한, 시험, 평가는 이하에 의하였다.
- [0110] 카르복실기 함유량
- [0111] 2mm 정방형의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무 0.2g에, 2-부타는 100mL를 가하고 16시간 교반한 후, 에탄올 20mL 및 물 10mL를 가하여 교반하면서 수산화칼륨 0.02N 함유 에탄올 용액을 사용하여, 실온에서 티몰프탈레인을 지시약으로 하는 적정에 의해, 고무 100g에 대한 카르복실기의 몰 수로서 구하였다(단위는 ephr).
- [0112] 요오드가
- [0113] 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 요오드가는, JIS K6235에 준하여 측정했다.
- [0114] 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 조성
- [0115] 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 구성하는 각 단량체 단위의 함유 비율은, 이하의 방법에 의해 측정했다.
- [0116] 즉, 말레산모노n-부틸 단위의 함유 비율은, 상기 「카르복실기 함유량」의 측정 방법에 의해, 수소화 후의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무 100g에 대한 카르복실기의 몰 수를 구하고, 구한 몰 수를 말레산모노n-부틸 단위의 양으로 환산하는 것에 의해 산출했다.
- [0117] 1,3-부타디엔 단위(수소화된 부분도 포함함) 및 이소프렌 단위(수소화된 부분도 포함함)의 함유 비율은, 다음의 방법에 의해 측정했다. 즉, 먼저, 수소 첨가 반응 전의 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 요오드가를 상기 방법으로 측정함으로써, 이들의 합계 함유량을 산출하고, 이어서, ¹H-NMR 측정을 실시함으로써, 이들의 중량 비율을 구하는 것에 의해 측정했다.

- [0118] 아크릴로니트릴 단위의 함유 비율은, JIS K6384에 따라, 켈달법에 의해, 수소화 후의 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 중의 질소 함량을 측정함으로써 산출했다.
- [0119] 아크릴산메톡시에틸 단위 및 아크릴산n-부틸 단위의 함유 비율은, 상기 각 단량체 단위의 잔부로서 산출했다.
- [0120] 내유중팽윤성 시험
- [0121] 가교성 고무 조성물을, 세로 15cm, 가로 15cm, 깊이 0.2cm의 금형에 넣고 프레스압 10 MPa로 가압하면서 170℃에서 20분간 프레스 성형해 시트상의 가교물을 얻었다. 이어서, 얻어진 가교물을 기어식 오븐으로 옮겨 170℃에서 4시간 2차 가교함으로써, 시트상의 고무 가교물을 제작했다. JIS K6258에 따라, 얻어진 시트상의 고무 가교물을 40℃로 조정해 시험 연료유(Fuel C : 이소옥탄 : 톨루엔 = 50 : 50(체적 비율)의 혼합물이다.)에, 168시간 침지함으로써, 내유중팽윤성 시험을 실시했다.
- [0122] 또한, 내유중팽윤성 시험에 있어서는, 연료유 침지 후의 고무 가교물의 체적을 측정해, 연료유 침지 후의 체적 팽윤도 ΔV (단위 : %)를, 「 $\Delta V = ([\text{연료유 침지 후의 체적} - \text{연료유 침지 전의 체적}] / \text{연료유 침지 전의 체적}) \times 100$ 」에 따라 산출하고, 산출한 체적 팽윤도 ΔV 에 의해 평가했다. 체적 팽윤도 ΔV 가 작을수록, 내유중팽윤성이 우수하다.
- [0123] 내유중경화성 시험
- [0124] 상기 내유중팽윤성 시험과 동일하게 해서, 시트상의 고무 가교물을 제작했다. 또, 이것과는 별도로, Fuel C(이소옥탄 : 톨루엔 = 50 : 50(체적 비율)의 혼합물이다.)와 에탄올의 혼합액(Fuel C : 에탄올 = 80 : 20(체적 비율))에, 페난트렌 10 중량%를 용해시킴으로써, 페난트렌 함유 시험 연료유를 조제했다.
- [0125] 그리고, 상기에서 얻어진 시트상의 고무 가교물에 대해, JIS K6253에 따라, 국제 고무 경도 시험기(IRDH 법)를 사용하여, 경도의 측정을 실시했다. 이어서, 상기에서 조제한 페난트렌 함유 시험 연료유에, 상기에서 얻어진 시트상의 고무 가교물을, 60℃, 168시간 침지시킨 후, 고무 가교물을 페난트렌 함유 시험 연료유로부터 꺼내어 120℃에서 3시간 건조시키고, 다시 실온 조건하에서 24시간 가만히 둔 후에, 상기 동일한 조건에서, 재차 경도의 측정을 실시했다. 그리고, 「경도 변화 $\Delta H_s = \text{연료유 침지 후의 경도} - \text{연료유 침지 전의 경도}$ 」에 따라, 경도 변화 ΔH_s 를 구하였다. 경도 변화 ΔH_s 의 절대값이 작을수록, 시험 연료유에 침지하는 것에 의한 경도의 상승이 작고, 내유중경화성이 우수하다고 판단할 수 있다.
- [0126] 내한성 시험(TR 시험)
- [0127] 상기 내유중팽윤성 시험과 동일하게 해서, 시트상의 고무 가교물을 얻고, JIS K6261에 따라, TR 시험(저온 탄성 회복 시험)에 의해 고무 가교물의 내한성을 측정했다. 구체적으로는, 신장시킨 고무 가교물을 동결시켜, 온도를 연속적으로 상승시키는 것에 의해 신장되어 있던 고무 가교물의 회복성을 측정해서, 승온에 의해 시험편의 길이가 10% 수축(회복)했을 때의 온도 TR10을 측정했다. TR10이 낮을수록, 내한성이 우수하다고 판단할 수 있다.
- [0128] 제조예 1(니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)의 제조)
- [0129] 반응기에, 이온 교환수 180부, 농도 10%의 도데실벤젠술포산나트륨 수용액 25부, 아크릴로니트릴 26부, 아크릴산n-부틸 18부, 말레산모노n-부틸 6부, 및 t-도데실메르캅탄(분자량 조정제) 0.75부의 순서로 투입하고, 내부의 기체를 질소로 3회 치환한 후, 1,3-부타디엔 26.5부 및 이소프렌 23.5부를 투입했다. 그리고, 반응기를 10로 유지하고, 쿠멘하이드로퍼옥사이드(중합 개시제) 0.1부, 환원제, 및 킬레이트제 적량을 투입하고, 교반하면서 중합 반응을 계속하고, 중합 전환율이 80%가 된 시점에서, 농도 10 중량%의 하이드로퀴논 수용액(중합 정지제) 0.1부를 가하여 중합 반응을 정지시켰다. 이어서, 수온 60℃에서 잔류 단량체를 제거해, 니트릴기 함유 공중합체 고무 (X1)의 라텍스(고형분 농도 25 중량%)를 얻었다.
- [0130] 그리고, 상기에서 얻어진 니트릴 고무 (X1)의 라텍스에 함유되는 고무의 건조 중량에 대한 팔라듐 함유량이 8,000 ppm이 되도록, 오토클레이브 내에, 니트릴 고무 (X1)의 라텍스 및 팔라듐 촉매(1 중량% 아세트산팔라듐아세톤 용액과 동중량의 이온 교환수를 혼합한 용액)를 첨가하고, 수소압 3 MPa, 온도 50℃에서 6시간 수소 첨가 반응을 실시하여, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)의 라텍스를 얻었다.
- [0131] 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)의 라텍스에 2배 용량의 메탄올을 가하여 응고시킨 후, 60℃에서 12시간 진공 건조함으로써 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)를 얻었다. 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)는, 요오드가 22였다. 또, 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1)는, 아크릴로니트릴 단위 27 중량%, 이소프렌 단위(수소화되어 있는 부분 포함) 18 중량%, 부타디엔 단위(수소화되어 있

는 부분 포함함) 33 중량%, 아크릴산_n-부틸 단위 15 중량%, 말레산모노_n-부틸 단위 7 중량%였다.

[0132] 제조예 2 ~ 24(니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n2) ~ (n24)의 제조)

[0133] 중합에 사용하는 단량체의 종류 및 배합량을, 표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 해서, 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n2) ~ (n24)를 얻었다. 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n2) ~ (n24)의 요오드가 및 단량체 조성을 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 중합 반응의 중합 전하율 및 수소 첨가 반응의 팔라듐 촉매량에 대해서는, 표 1 및 표 2에 나타내는 것으로 변경했다.

[0134] 또, 아크릴산메톡시에틸을 배합하는 경우에 있어서의 아크릴산메톡시에틸의 첨가 타이밍은, 아크릴로니트릴의 첨가 후로 하고, 아크릴산메톡시에틸 및 말레산모노_n-부틸을 배합하는 경우에 있어서의 이들의 첨가 타이밍은, 아크릴로니트릴의 첨가 후, 아크릴산메톡시에틸 및 말레산모노_n-부틸을 이 순서로 첨가하는 형태로 했다.

[0135] 실시예 1

[0136] 뱅버리 믹서를 사용하여, 제조예 1에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1) 100부에, FEF 카본(상품명 「시스트 S0」, 토카이카본사제, 카본블랙) 50부, 트리멜리트산트리-2-에틸헥실(상품명 「아데카사이저 C-8」, ADEKA사제, 가소제) 1부, 트리멜리트산이소노닐에스테르(상품명 「아데카사이저 C-9N」, ADEKA사제) 1부, 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-700」, ADEKA사제) 1부, 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-735」, ADEKA사제) 1부, 아디프산에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-107」, ADEKA사제) 1부, 스테아르산 1부, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르(상품명 「포스파놀 RL210」, 토호화학공업사제, 가공 보조제) 1부, 및 4,4'-디(α, α'-디메틸벤질)디페닐아민(상품명 「노크락 CD」, 오오우치신흥화학사제, 노화 방지제) 1.5부를 첨가해 혼련하고, 이어서, 혼합물을 롤로 옮겨 1.8-디아자비스클로 [5,4,0] 운데센-7(DBU)(상품명: 「RHENOGRAN XLA-60(GE2014)」, RheinChemie사제, DBU 60 중량%(아연디알킬디포스페이트염으로 되어 있는 부분을 포함함), 및 아크릴산 폴리머와 분산제 40 중량%로 이루어 지는 것, 염기성 가교 촉진제) 4부, 및 헥사메틸렌디아민카르바메이트(상품명 「Diak #1」, 듀퐁사제, 지방족 다가 아민류에 속하는 폴리아민계 가교제) 2.6부를 첨가해 혼련하는 것으로, 가교성 고무 조성물을 얻었다.

[0137] 그리고, 상술한 방법에 의해, 상기에서 조제한 가교성 고무 조성물을 사용하여 고무 가교물을 얻어, 얻어진 고무 가교물에 대해, 내유중경화성 시험, 내유중팽윤성 시험 및 내한성 시험을 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0138] 실시예 2 ~ 10

[0139] 제조예 1에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1) 대신에, 제조예 2 ~ 10에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n2) ~ (n10)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 해서 가교성 고무 조성물을 얻고, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 가교제로서의 헥사메틸렌디아민카르바메이트의 배합량은 말레산모노_n-부틸 단위에 비례해 변량시켰다.

[0140] 실시예 11

[0141] 뱅버리 믹서를 사용하여, 제조예 11에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n11) 100부에, FEF 카본(상품명 「시스트 S0」, 토카이카본사제, 카본블랙) 50부, 트리멜리트산트리-2-에틸헥실(상품명 「아데카사이저 C-8」, ADEKA사제, 가소제) 1부, 트리멜리트산이소노닐에스테르(상품명 「아데카사이저 C-9N」, ADEKA사제) 1부, 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-700」, ADEKA사제) 1부, 폴리에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-735」, ADEKA사제) 1부, 아디프산에테르에스테르계 가소제(상품명 「아데카사이저 RS-107」, ADEKA사제) 1부, 스테아르산(가교 촉진 보조제) 1부, 산화아연(아연화 2종, 정동 화학사제) 5부, 4,4'-디(α, α'-디메틸벤질)디페닐아민(상품명 「노크락 CD」, 오오우치신흥화학사제, 노화 방지제) 1.5부, 및 2-메르캅토벤즈이미다졸의 아연염(상품명 「노크락 MBZ」, 오오우치신흥화학사제, 노화 방지제) 1.5부를 첨가하여 혼련하고, 이어서, 혼합물을 롤로 옮겨 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필)벤젠(40% 품)(상품명 「벌킵 40KE」, 아르크마사제, 유기 과산화물 가교제) 8.0부를 첨가해 혼련하는 것으로, 가교성 고무 조성물을 얻었다.

[0142] 그리고, 상술한 방법에 의해, 상기에서 조제한 가교성 고무 조성물을 사용하여 고무 가교물을 얻어, 얻어진 고무 가교물에 대해, 내유중경화성 시험, 내유중팽윤성 시험 및 내한성 시험을 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0143] 실시예 12 ~ 18

[0144] 제조예 11에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n11) 대신에, 제조예 12 ~ 18에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n12) ~ (n18)을 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 해서, 가교성 고무 조성물을 얻어, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 1, 표 2에 나타낸다.

[0145] 비교예 1 ~ 3

[0146] 제조예 1에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n1) 대신에, 제조예 19 ~ 21에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n19) ~ (n21)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 해서, 가교성 고무 조성물을 얻어, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 가교제로서의 헥사메틸렌디아민카르바메이트의 배합량은 말레산모노n-부틸 단위에 비례해 변량시켰다.

[0147] 비교예 4 ~ 6

[0148] 제조예 11에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n11) 대신에, 제조예 22 ~ 24에서 얻어진 니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무 (n22) ~ (n24)를 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 해서, 가교성 고무 조성물을 얻어, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

	실시예											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	(n1)	(n2)	(n3)	(n4)	(n5)	(n6)	(n7)	(n8)	(n9)	(n10)	(n11)	(n12)
니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무의 종류												
중합에 사용한 단량체												
아크릴로니트릴 (부)	26	26	23	23	23	23	20	20	20	20	23	23
이소프렌 (부)	23.5	37	14	18.5	27.5	38	16.5	23	29	39	16.5	21.5
1,3-부타디엔 (부)	26.5	13	24	19.5	10.5	22.5	16	10	10	25	25	20
아크릴산메톡시에틸 (부)			33	33	33	33					35.5	35.5
아크릴산 n-부틸 (부)	18	18					35.5	35.5	35.5	35.5		
말레산모노n-부틸 (부)	6	6	6	6	6	6	5.5	5.5	5.5	5.5		
중합전환율 (%)	80	80	80	80	80	75	80	80	80	75	80	80
수소 첨가 반응시의 골라뿔 촉매 사용량 (ppm)	8000	12000	7000	10000	7000	10000	5000	10000	12000	10000	7000	12000
니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무의 단량체 조성												
아크릴로니트릴 단위 (중량%)	27	27	24	24	24	24	21	21	21	21	24	24
이소프렌 단위 (포화화 부분도 포함) (중량%)	18	35	16	22	33	46	15	23	31	43	20	26
1,3-부타디엔 단위 (포화화 부분도 포함) (중량%)	33	16	30	24	13		28	20	12		31	25
아크릴산메톡시에틸 단위 (중량%)			23	23	23	23					25	25
아크릴산 n-부틸 단위 (중량%)	15	15					30	30	30	30		
말레산모노n-부틸 단위 (중량%)	7	7	7	7	7	7	6	6	6	6		
공액 디엔 단량체 단위 중의 이소프렌 단위의 비율 (중량%)	35.3	68.6	34.8	47.8	71.7	100	34.9	53.5	72.1	100	39.2	51
니트릴기 함유 고평화 공중합체 고무의 요소드가	22	10	20	10	32	19	46	17	10	19	38	11
내유중량상 시험												
체적 팽윤도 ΔV (%)	69	70	56	56	56	56	80	80	80	80	65	65
내유중량상 시험												
경도 변화 ΔHs	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-6
내한성 시험												
TR10 (°C)	-22	-16	-22	-19	-16	-12	-28	-24	-21	-18	-28	-25

[0149]

표 2

	실시예													비교예					
	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	(n13)	(n14)	(n15)	(n16)	(n17)	(n18)	(n19)	(n20)	(n21)	(n22)	(n23)	(n24)							
니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 종류																			
중합에 사용한 단량체																			
아크릴로니트릴 (부)	23	23	23	23	23	23	35	26	20	31	26	23							
이소프렌 (부)	28.5	41.5	18	22	29.5	41.5	30		70.5	38	11	46.5							
1,3-부타디엔 (부)	13		23.5	19.5	12	10.5	10.5	37.5			34.5	30.5							
아크릴산메톡시에틸 (부)	35.5	35.5																	
아크릴산 n-부틸 (부)			35.5	35.5	35.5	35.5	19	32	6										
말레산모노-n-부틸 (부)							5.5	4.5	3.5										
중합전하율 (%)	80	75	80	80	80	75	80	80	75	75	80	80							
수소 첨가 반응시의 플라톤 측매 사용량 (ppm)	12000	10000	7000	15000	12000	10000	15000	10000	7000	7000	10000	10000							
니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 단량체 조성																			
아크릴로니트릴 단위 (중량%)	24	24	24	24	24	24	36	27	21	32	27	24							
이소프렌 단위 (포화화 부분도 포함) (중량%)	35	51	17	22	31	46	29		70	46	10	38							
1,3-부타디엔 단위 (포화화 부분도 포함) (중량%)	16		29	24	15	13	13	41			43	38							
아크릴산메톡시에틸 단위 (중량%)	25	25									22	20							
아크릴산 n-부틸 단위 (중량%)			30	30	30	30	16	27	5										
말레산모노-n-부틸 단위 (중량%)							6	5	4										
공액 디엔 단량체 단위 중의 이소프렌 단위의 비율 (중량%)	68.6	100	37	47.8	67.4	100	69	0	100	100	18.9	50							
니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무의 요오드가	18	28	55	11	18	28	7	7	28	50	12	11							
내유중팽윤성 시험																			
체적 팽윤도 ΔV (%)	65	65	88	89	89	89	48	62	104	56	63	100							
내유중경화성 시험																			
경도 변화 ΔHs	-6	-6	-6	-6	-6	-6	-5	11	-7	-7	8	-6							
내한성 시험																			
TR10 (°C)	-22	-17	-29	-27	-24	-19	-4	-25	-24	-7	-28	-28							

[0150]

[0151]

표 1, 표 2로부터, α, β-에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a), α, β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b), 및 공액 디엔 단량체 단위 (c)의 함유 비율, 그리고 요오드가가 본 발명 소정의 범위에 있고, 또한, 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 이상인 니트릴기 함유 고포화 공중합체 고무를 사용하여 얻어진 고무 가교물은, 내한성이 우수하고, 나아가서는, 유중에 있어서의 체적 변화, 및 축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 모두 작고, 내유중팽윤성 및 내유중경화성, 내한성이 우수한 것이었다(실시예 1 ~ 18).

[0152]

한편, α, β-에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 단위 (a)의 함유 비율이 너무 많은 경우에는, 얻어지는 고무 가교물은, 내한성이 뒤떨어지는 결과가 되었다(비교예 1, 4).

[0153]

또, 공액 디엔 단량체 단위 (c) 중에 있어서의 이소프렌 단위의 비율이, 33 중량% 미만인 경우에는, 축합 방향족 화합물이 포함된 유중에 있어서의 경도 변화가 커져서, 내유중경화성이 뒤떨어지는 것이었다(비교예 2, 5).

[0154]

나아가, α, β-에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르 단량체 단위 (b)를 함유하지 않는 경우나 함유 비율이 너무 적은 경우에는, 유중에 있어서의 체적 변화가 커져서, 내유중팽윤성이 뒤떨어지는 것이었다(비교예 3, 6).