



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월04일
(11) 등록번호 10-1218467
(24) 등록일자 2012년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/19 (2006.01) C08K 5/50 (2006.01)
C08F 14/18 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7016124
(22) 출원일자(국제) 2005년10월18일
심사청구일자 2010년10월11일
(85) 번역문제출일자 2007년07월13일
(65) 공개번호 10-2007-0087072
(43) 공개일자 2007년08월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/037110
(87) 국제공개번호 WO 2006/065334
국제공개일자 2006년06월22일
(30) 우선권주장
11/014,042 2004년12월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000510501 A
JP2005506391 A
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
그루타트 워너 엠 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
아다이어 에릭 더블유
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
게라 미겔 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터
(74) 대리인
강승욱, 김진희

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 불소중합체용 경화 조성물

(57) 요약

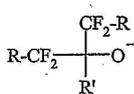
본 발명은 하기 화학식 I의 양이온 및 음이온을 포함하는 경화제 조성물에 관한 것이다:

화학식 I



상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, $m * p = n * q$ 이고, Q^{m+} 는 유기 오늄이며, A^{q-} 는 음이온인데, 단 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택된다.

화학식 II



상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이것은 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있고, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)를 함유할 수 있으며, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없다.

또한, 이러한 경화제를 포함하는 불소중합체 조성물, 불소중합체의 제조 방법 및 경화성 또는 경화된 불소중합체 조성물을 함유하는 불소중합체 물품에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

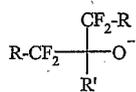
하기 화학식 I의 음이온 및 양이온을 포함하는 경화제 조성물:

화학식 I



[상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, $m * p = n * q$ 이고, Q^{m+} 는 테트라메틸암모늄, 테트라부틸포스포늄 및 트리페닐벤질포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 오늄이며, A^{q-} 는 음이온인데, 단 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택됨:

화학식 II



상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이들은 또한 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있고, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)를 함유할 수 있으며, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없음].

청구항 2

제1항에 있어서, 테트라-알킬암모늄 2-페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라-알킬암모늄 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 2-페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 2-메톡시페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트 및 테트라부틸포스포늄 2-p-톨루일-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로파노에이트에서 선택되는 것인 경화제 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

질소 함유 경화 부위를 포함하는 불소탄성중합체; 및

하기 화학식 I의 음이온 및 양이온

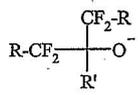
을 포함하는 불소탄성중합체 조성물:

화학식 I



상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, $m * p = n * q$ 이고, Q는 H 또는 I족 또는 II족 금속이거나 또는 Q^{m+} 는 테트라메틸암모늄, 테트라부틸포스포늄 및 트리페닐벤질포스포늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 오늄이며, A^{q-} 는 음이온인데, 단, 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택된다.

화학식 II



상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이들은 또한 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있고, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)를 함유할 수 있으며, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없다.

청구항 5

제1항의 경화제 조성물, 및 니트릴 함유 경화 부위 단량체일 수 있는 질소 함유 경화 부위 단량체의 혼성중합 단위를 가지며 과불화될 수 있는 불소탄성중합체를 포함하는 불소탄성중합체 조성물.

청구항 6

제5항의 불소중합체 조성물을 포함하는 성형 물품.

청구항 7

제6항에 있어서, 가시광선 투과율이 35% 이상인 물품.

청구항 8

제6항에 있어서, 230℃ 이상에서 70시간 후 65% 이하인 압축 영구 변형을 값을 갖는 것인 물품.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

- 청구항 18
- 삭제
- 청구항 19
- 삭제
- 청구항 20
- 삭제
- 청구항 21
- 삭제
- 청구항 22
- 삭제
- 청구항 23
- 삭제
- 청구항 24
- 삭제
- 청구항 25
- 삭제
- 청구항 26
- 삭제
- 청구항 27
- 삭제
- 청구항 28
- 삭제
- 청구항 29
- 삭제
- 청구항 30
- 삭제
- 청구항 31
- 삭제
- 청구항 32
- 삭제
- 청구항 33
- 삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 경화제 조성물과 경화성 및 경화된 불소중합체 조성물, 불소중합체 조성물의 제조 방법 및 불소중합체 물품에 관한 것이다. 불소중합체 제품은 투명 또는 심지어 완전 투명일 수 있다.

배경기술

[0002] 불소탄성중합체는 경화 또는 가교결합되며 일반적으로 고온 및 혹독한 화학적 환경에 견딘다. 이들은 특히 승온 및/또는 부식성 물질에 노출되는 시스템에서 밀봉제, 개스킷 및 성형 부품으로서 유용하다. 가장 극단적인 조건에 대한 내성을 요하는 밀봉 적용례에 대하여는, 과불화 탄성중합체가 사용된다. 이러한 부품은 특히 자동차, 화학 처리, 반도체, 우주 및 석유 산업과 같은 적용례에서 사용된다.

[0003] 불소탄성중합체는 종종 경화제 또는 촉매의 존재하에 경화를 촉진하는 경화 부위 성분을 포함한다. 과불소탄성중합체에 사용되는 유용한 경화 부위 성분의 한 부류는 경화 성분으로서 유기주석 촉매를 사용한 니트릴기 함유 단량체를 포함한다. 그러나, 이러한 촉매는 경화 생성물 중에 바람직하지 않은 추출 가능한 금속 잔류물을 남길 수 있어 환경적인 이유로 바람직하지 않다. 암모니아 생성 화합물도 또한 불소탄성중합체 중의 경화 시스템 성분으로서 사용되어 왔으나, 이들 경화 시스템은 가공 동안 소정 수준의 레올로지 제어가 되지 않는다. 또한, 대부분의 공지된 불소탄성중합체는 착색된 또는 불투명한 물질로 경화된다. 일부 불소탄성중합체 또는 과불소탄성중합체는 무색 및/또는 투명하다고 개시되었으나 외관상 유탁 또는 혼탁할 수 있고 비교적 저온(200℃ 이하)에서 측정할 때에도 밀봉제로 제조될 때 압축 영구 변형율(compression set)이 비교적 높다.

발명의 상세한 설명

[0004] **발명의 개요**

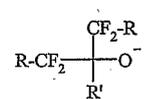
[0005] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 양이온 및 음이온을 포함하는 경화제 조성물에 관한 것이다:

화학식 I

[0006] $A_n^{q-} Q_p^{m+}$

[0007] 상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, $m * p = n * q$ 이고, Q^{m+} 는 유기 오늄이며, A^{q-} 는 음이온인데, 단 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택된다.

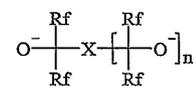
화학식 II



[0008] 상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이것은 할로젠화, 불화 또는 과불화될 수도 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)을 함유할 수 있고, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없다.

[0010] 또다른 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 III의 음이온을 포함하는 불소탄성중합체에 적당한 경화제 조성물에 관한 것이다.:

화학식 III



[0011] 상기 화학식에서, 각 R_f는 독립적으로 R-CF₂ 또는 탄소 원자수 1~8의 퍼플루오로알킬기이고, R은 H, 할로,

알킬, 아릴 또는 시클로알킬(8개 이하의 탄소 원자를 가지며, 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수 있고, 헤테로원자를 함유할 수 있음)이며, X는 비불화, 부분 불화 또는 과불화 결합기이고, n은 양의 정수이다.

[0013] 또다른 양태에서, 본 발명은 상기 개시된 바와 같은 경화제 조성물의 제조 방법에 관한 것이며, 본 방법은 테트라알킬포스포늄 또는 수산화암모늄과 같은 염기와 모알콜을 반응시켜 제조되는 음이온 및 양이온을 제공하는 단계를 포함한다. 또다른 양태에서, 음이온은 모알콜과 금속 수산화물 또는 알콕사이드, 예컨대 나트륨 메톡사이드를 반응시키고, 메탄올과 같은 용매 중에 염화오늄과 같은 할로겐화오늄을 첨가하며, 임의로 생성되는 할로겐화물 염을 침전시킴으로써 유도할 수 있다.

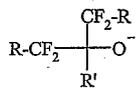
[0014] 또다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 음이온과 양이온 및 질소 함유 경화 부위를 포함하는 불소탄성중합체를 포함하는 불소탄성중합체 조성물에 관한 것이다:

[0015] 화학식 I



[0017] 상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, $m * p = n * q$ 이고, Q는 H 또는 I족 또는 II족 금속이거나 또는 Q^{m+} 는 유기 오늄이며, A^{q-} 는 음이온인데, 단, 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택된다.

[0018] 화학식 II



[0019] 상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이것은 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)를 함유할 수 있고, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없다.

[0021] 또다른 양태에서, 본 발명은 상기 개시된 바와 같은 경화제 조성물의 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는 불소중합체 조성물의 제조에 관한 것이며, 질소 함유 경화 부위 단량체의 혼성중합 단위를 가지며 과불화되거나 과불화되지 않을 수 있는 불소탄성중합체를 포함한다. 본 발명은 상기 개시한 바와 같은 불소중합체 조성물의 혼합물을 성형하는 단계, 성형된 혼합물을 경화시켜 물품을 형성하는 단계, 및 임의로 물품을 후경화시키는 단계를 포함하는 불소중합체 물품의 제조에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 또한 시트, 필름, 호스, 개스킷 및 O링과 같은 경화성 또는 경화된 조성물을 함유하는 물품을 제공한다. 본 발명은 특히 고온에서 압축 영구 변형이 낮고 물리적 특성이 양호한 물품에 바람직하다. 일부 구체예에서, 본 발명 물질은 가시광선과 같은 광선에 대하여 반투명하거나 또는 심지어 투명하다. 일부 구체예에서, 본 발명은 압축 영구 변형율이 낮고 다른 바람직한 물리적 특성을 갖는 완전 투명한 과불소탄성중합체를 제공한다.

[0023] 본 발명의 경화제 조성물은 예컨대 중합체, 특히 불소탄성중합체의 경화에 적당하다. 이들 경화제 조성물은 일반적으로, 이러한 불소탄성중합체의 경화제 또는 촉매계로서 유기주석 화합물, 암모니아 생성 화합물 또는 퍼플루오로아디페이트를 선택할 때 추구되는 고온 성능 특성과 같은, 질소 함유 경화 부위 단량체를 갖는 불소탄성중합체, 특히 과불소탄성중합체의 경화를 위한 몇가지 이점을 제공한다. 특히, 본 발명의 일부 양태는 임의의 공지된 촉매보다 더 효과적으로 과불소탄성중합체에서 트리아진 가교결합을 생성시키는 촉매 부류를 제공하거나 포함한다.

[0024] 본 발명 불소탄성중합체 조성물은 일반적으로, 경화 부위 단량체를 갖는 촉매계로서 유기주석 화합물 또는 암모니아 생성 화합물을 사용할 때 일반적으로 달성되는 고온 성능 특성과 같은, 질소 함유 경화 부위 단량체를 갖는 불소탄성중합체를 사용하는 것에 수반되는 이점을 유지한다. 동시에, 본 발명 불소탄성중합체 조성물은 공지된 유기주석 화합물 또는 다른 공지된 경화 촉매를 사용하여 제조한 물질에 비하여 더 양호한 압축 영구 변형율과 같은 개선된 특성을 보일 수 있다.

[0025] 본 발명 조성물은 특히 고온에의 노출 및/또는 심각한 화학물질에의 노출이 예상되는 적용예에서 바람직하다. 일부 구체예에서, 본 발명 조성물은 높은 순도 및 높은 품질에 적합한 본래의 외관을 제공한다.

[0026] 본 발명의 구체예의 상세한 사항은 이하의 설명에서 개시된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 이하의 설

명 및 청구의 범위로부터 명확해질 것이다.

[0027] **발명의 상세한 설명**

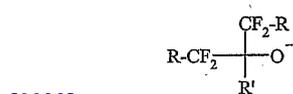
[0028] 본 발명의 경화제 조성물은 양이온 및 음이온을 포함한다. 더 구체적으로, 본 경화제 조성물은 하기 화학식 I의 음이온을 포함한다:

[0029] 화학식 I



[0031] 상기 화학식에서, m, n, p 및 q는 전하가 균형을 이루도록 양의 정수이면서 $m * p = n * q$ 이다. 또한, Q^{m+} 는 유기 오늄이고, A^{q-} 는 음이온이다. 하나 이상의 A^{q-} 는 하기 화학식 II에서 선택된다.

[0032] 화학식 II



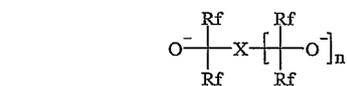
[0034] 상기 화학식에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이것은 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)를 함유할 수 있고, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없다. 임의의 특정 이론에 구속되는 것은 아니나, R'가 할로기이면 이것이 할로겐화물 음이온으로서 방출된 후 모알콕사이드가 카르보닐 화합물로 전환되는 것으로 사료된다.

[0035] 예컨대, 음이온의 중심 탄소가 2개의 퍼플루오로메틸기에 결합되도록 각 R은 F일 수 있다. 또한, R'는 H, 페닐, 메톡시페닐, 톨루일, 페녹시, 플루오로페닐, 트리플루오로메틸페닐 및 CF₃로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0036] 더 특별하게는, 음이온은 치환 또는 비치환될 수 있다. 예에는 테트라-알킬암모늄 2-페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라-알킬암모늄 1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 2-페닐-1, 1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트, 테트라부틸포스포늄 2-메톡시페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트, 및 테트라부틸포스포늄 2-p-톨루일-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트가 포함된다.

[0037] 또다른 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 III의 음이온을 포함하는 불소탄성중합체에 적당한 경화제 조성물을 제공한다:

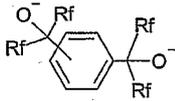
[0038] [화학식 III]



[0040] 상기 화학식에서, 각 R_f는 독립적으로 R-CF₂ 또는 탄소 원자수 1~8의 퍼플루오로알킬기이고, R은 H, 할로, 알킬, 아릴 또는 시클로알킬(8개 이하의 탄소 원자를 가지며, 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있고, 헤테로원자를 함유할 수 있음)이며, X는 비불화, 부분 불화 또는 과불화 결합기이고, n은 양의 정수이다. 결합기는 아릴, 저급 알킬렌(예컨대, C1-C10)일 수 있고, 헤테로원자를 함유할 수 있다. 결합기는 할로, 저급 알킬(탄소 원자수 1 ~ 약 10)로 치환될 수 있다. 이 경화제와 함께, 하나 이상의 양이온(들)을 사용하여 전하 균형을 맞출 수 있다. 이하에 개시된 바와 같은 임의의 적당한 양이온(들)을 사용할 수 있다.

[0041] 또다른 구체예에서, 본 발명은 하기 화학식 IV의 음이온과 양이온을 포함하는 불소탄성중합체에 적당한 경화제 조성물을 제공한다:

화학식 IV



- [0042]
- [0043] 상기 화학식에서, 각 R_f는 독립적으로 R-CF₂ 또는 탄소 원자수 1~8의 퍼플루오로알킬기이다. 또한, R은 H, 할로, 알킬, 아릴 또는 시클로알킬인데, 이것은 8개 이하의 탄소 원자를 가지며, 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있고, 헤테로원자를 함유할 수 있다. 또한, 아릴기는 할로, 저급 알킬(예컨대, C1-C10)로 치환될 수 있고 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- [0044] 경화제 조성물은 또한 유기 또는 무기 염기를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 경화제 조성물은 예컨대 전체 조성물 중의 적당한 염기와 하나 이상의 유리 알콜 전구체(들)를 반응시킴으로써 양이온 및/또는 음이온을 제자리에서 생성시킬 수 있는 다수의 형태로 제공될 수 있다. 적당한 염기는 예컨대 Ca(OH)₂, MgO 및 이의 조합물을 포함한다. 또한, 경화제가 제자리에서 형성되고 및/또는 경화제의 유효 성분이 불소탄성중합체 밀링과 같은 일반적인 불소중합체 조작 동안 생성되도록 경화제의 전구체가 불소중합체 조성물 중에 제공될 수 있다. 더 특별하게는, 양이온 성분(들) 및/또는 음이온 성분(들)을 불소중합체 조성물 중에 별도로 첨가함으로써 경화제 조성물을 이끄는 전구체 물질을 조합할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 경화제 조성물은 예컨대 이하에 개시되는 것들과 같은 불소중합체의 경화 또는 가교결합에 사용될 수 있다. 따라서, 이들 경화제는 불소탄성중합체 또는 과불소탄성중합체와 혼합될 수 있다.
- [0046] 또다른 구체예에서, 본 발명은 이제 개시하게 될 경화제와 함께 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 갖는 불소탄성중합체를 포함하는 불소탄성중합체 조성물을 제공한다. 이 경화제는 (상기) 화학식 I[상기 화학식 I에서, m, n, p 및 q는 양의 정수이며, m * p = n * q이고, Q는 H 또는 I족 또는 II족 금속 이온이거나 또는 Q^{mf}는 유기 오늄이며, A^{q-}는 음이온인데, 단, 하나 이상의 A^{q-}는 (상기) 화학식 II(상기 화학식 II에서, 각 R은 독립적으로 H, 할로, 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 시클로알킬이고, 이것은 할로겐화, 불화 또는 과불화될 수도 있으며, R 및 R'기 중 2 이상은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 각 R기는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자(들)을 함유할 수 있고, R'는 R과 동일할 수 있는데, 단 R'는 할로일 수 없음]에서 선택됨]의 음이온 및 양이온을 포함한다.
- [0047] 본 발명의 한 구체예에서, 각 R_f는 CF₃이다. 본 발명의 또다른 구체예에서, Q는 화학식 I에서 H이다.
- [0048] 소정의 결과를 실질적으로 방해하지 않는 임의의 양이온을 사용할 수 있다. 예컨대, 양이온은 유기 또는 무기일 수 있다. 예로서, 일부 구체예에서, 양이온은 유기 오늄이거나 또는 I족 및 II족(원소 주기율표를 의미함) 금속 이온으로 이루어지는 군에서 선택된다. 다른 구체예에서, 현재 바람직한 양이온은 나트륨, 세슘, 칼슘, 마그네슘 및 이의 조합물을 포함한다. 일부 구체예에서, 양이온은 백색 또는 투명 탄성중합체용 경화제를 제공하도록 선택된다.
- [0049] 일부 구체예에서, 불소중합체 조성물은 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및/또는 화학식 CF₂=CF-R_f¹, CF₂=CF-O-R_f² 및 CH₂=CR₂(여기서, R_f¹은 퍼플루오로알킬이고; R_f²는 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알콕시이며; 각 R은 독립적으로 H, F, Br, I, Cl 또는 지방족 기로부터 선택됨)로 표시되는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알콕시 및 지방족 기는 F, Br, I 또는 Cl 치환기를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 불소중합체 조성물은 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르(들), 퍼플루오로 알콕시 비닐 에테르(들), 퍼플루오로 알켄 에테르(들) 및/또는 퍼플루오로 알콕시 알켄 에테르(들)에서 유도된 혼성중합 단위를 포함할 수 있다.
- [0050] 적당한 불소중합체는 질소 함유 경화 부위 단량체 및, 바람직하게는 2 이상의 주 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 포함한다. 주 단량체의 적당한 후보의 예에는 퍼플루오로올레핀(예컨대, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 퍼플루오로비닐 에테르(예컨대, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르), 및 임의로 수소 함유 단량체, 예컨대 올레핀(예컨대, 에틸렌, 프로필렌 등), 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF)가 포함된다. 이러한 불소중합체는 예컨대 불소탄성중합체 검 및 과불소탄성중합체 검을 포함한다.

- [0051] 불소중합체는 할로겐화, 바람직하게는 과불화될 경우, TFE 및/또는 CTFE(임의로, HFP 포함)에서 유도된 50 몰% 이상의 혼성중합 단위를 함유한다. 불소중합체의 혼성중합 단위의 나머지(10~50 몰%)는 하나 이상의 퍼플루오로 비닐 에테르 및 질소 함유 경화 부위 단량체(예컨대, 니트릴 함유 비닐에테르 또는 이미테이트 함유 비닐에테르)로 구성된다. 경화 부위 단량체는 탄성중합체의 약 0.1 ~ 약 5 몰% (더 바람직하게는 약 0.3 ~ 약 2 몰%)를 구성한다. 본 발명은 과불소탄성중합체와 같은 과불소중합체를 제공하는 데 특히 유용하다.
- [0052] 불소중합체가 과불화되지 않은 경우, 이것은 TFE, CTFE 및/또는 HFP에서 유도된 혼성중합 단위 약 5 ~ 약 90 몰%, VDF, 에틸렌 및/또는 프로필렌에서 유도된 혼성중합 단위 약 5 ~ 약 90 몰%, 비닐 에테르에서 유도된 혼성중합 단위 약 40 몰%, 및 질소 함유 경화 부위 단량체 약 0.1 ~ 약 5 몰% (더 바람직하게는 약 0.3 ~ 약 2 몰%)를 함유할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 불소탄성중합체 조성물은 수소 함유 C₂-C₉ 올레핀(1/2 미만, 더 바람직하게는 1/4 미만의 수소 원자가 불소로 치환되고 다른 구체예에서는 불화되지 않음)과 함께 화학식 CF₂=CF-R_f(여기서, R_f는 불소 또는 C₁-C₈ 퍼플루오로알킬)을 갖는 것과 같은 불화된 단량체의 혼성중합 단위로부터 유도된다. 일부 구체예에서는, 불화되지 않은 올레핀은 존재하지 않는다.
- [0054] 본 발명에 유용한 수소 함유 올레핀은 화학식 CX₂=CX-R(여기서, 각 X는 독립적으로 수소 또는 불소 또는 염소이고, R은 수소, 불소 또는 C₁-C₁₂, 바람직하게는 C₁-C₃ 알킬임)의 것을 포함한다. 바람직한 올레핀은 부분 불화된 단량체(예컨대, 비닐리덴 플루오라이드) 또는 수소 함유 단량체, 예컨대 α-올레핀을 비롯한 올레핀(예컨대, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센 등)을 포함한다. 상기 언급한 물질의 조합물도 유용하다.
- [0055] 과불화된 비닐 에테르도 본 발명에서 공단량체로서 적당하다. 이들은 예컨대 R_fOCF₂OCF=CF₂(여기서, R_f는 산소를 함유할 수 있고 산소 원자를 함유함으로써 추가의 에테르 결합을 형성할 수 있는 선형 또는 분지형 과불화 지방족 기이고, m은 0~4, n은 0~6, p는 1~3인데, m 및 n은 둘다 0이 아님)와 같은 비닐 포르말을 비롯하여, CF₂=CF(CF₂)_m-[O(CF₂)_p]_n-OR_f와 같은 과불화된 비닐 에테르를 포함하는 미국 특허 6,255,536호 및 6,294,627호 (Worm 등)에 개시된 단량체를 포함한다.
- [0056] 이러한 퍼플루오로비닐에테르는 예컨대 CF₂=CFOCF₃, CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₃, CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₂CF₃, CF₂=CF-O-CF₂-O-CF₂CF₂CF₃, CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃, CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃, CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃, CF₂=CFOCF₂CF₂CF₃, CF₂=CF-O-CF₂CF(CF₃)-O-CF₃, CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃, CF₂=CF-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₂-O-CF₃, 및 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃을 포함한다.
- [0057] 또한, 본 발명의 불소중합체는 미국 특허 5,891,965호(Worm 및 Guerra) 및 미국 특허 6,255,535호(Schulz 등)에 개시된 것을 비롯하여, 플루오로 (알켄 에테르) 단량체의 혼성중합 단위를 포함할 수 있다. 이러한 단량체는 예컨대 CF₂=CF(CF₂)_m-O-R_f(여기서, m은 1~4의 정수이고, R_f는 산소 원자를 포함함으로써 추가의 에테르 결합을 형성할 수 있는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌기이며 주쇄의 탄소 원자수가 1~20, 더 바람직하게는 1~10 이고 추가의 말단 불포화 부위를 더 함유할 수 있음)를 포함한다. 이러한 산소 원자를 함유하는 R_f기는 퍼플루오로알킬렌옥시기로서 언급된다. 유용한 단량체는 화학식 CF₂=CF-CF₂-O-R_f(여기서, R_f는 이 문단에서 상기 정의되어 있음)으로 표시되는 퍼플루오로알킬 에테르를 포함한다. 예시적인 퍼플루오로알켄에테르 화합물은 CF₂=CFCF₂-O-CF₃, CF₂=CFCF₂-O-CF₂-O-CF₃, CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₃, CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₂CF₃, CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₃, CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂CF₂-O-CF₂-O-CF₃, CF₂=CFCF₂CF₂-O-CF₃로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함한다.
- [0058] 유용한 불소중합체의 한 예는 테트라플루오로에틸렌 및 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르의 주요 단량체 단위로 구성된다. 이러한 공중합체에서, 공중합된 과불화 에테르 단위는 중합체에 존재하는 전체 단량체 단위의 약 1 ~ 약 60 몰%(더 바람직하게는 10~40 몰%)를 구성한다.
- [0059] 1 이상의 다른 불소중합체를 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 갖는 불소중합체에 혼입할 수 있다. 또한, (하나 이상의 공중합체를 포함할 수 있는) 하나 이상의 다른 불소중합체를 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 갖는 (공중합체를 포함할 수 있는) 불소중합체와 배합할 수 있다. 배합물 및/또는 공중합체에 유용한 이러한 다른 불소중합체는 상기 개시된 전체를 포함하며 상기 언급한 혼성중

합 단위를 포함하는 공중합체 및 단독중합체를 포함한다. 예컨대, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 PFA(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로비닐에테르)가 유용하다. 다른 플루오로중합체(들)은 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 포함하지 않을 수 있으며 및/또는 선택된 경화제 시스템에 적합한 반응성 부위를 포함할 수 있다. 예컨대, 니트릴기를 포함하는 단량체와 같이, 각각 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 갖는 두 상이한 불소중합체를 배합하여 본 발명의 불소중합체를 제공할 수 있다.

[0060] 또다른 불소중합체를 이하에서 개시하는 바와 같은 또다른 경화제와 함께 포함시켜 특별한 특성을 제공할 수 있다. 예컨대, 과산화물 경화에 적당한 불소중합체 및 과산화물 경화제를 포함시켜 화학적 안정성을 개선시킬 수 있다. 이러한 배합물은 생성되는 배합물의 열적 안정성 및 화학적 안정성에서 균형을 이루며, 또한 경제적인 이점을 제공할 수 있다. 이들 다른 경화제도 또한 사용하여 질소 함유 경화 부위 단량체를 포함하지 않는 불소중합체를 포함시킬 필요 없이 질소 함유 경화 부위 단량체를 갖는 불소중합체의 배합물을 경화시킬 수 있다.

[0061] 질소 함유 경화 부위 단량체를 갖는 불소중합체(들)는 바람직하게는 본 발명의 조성을 갖지 않는 비교 불소중합체에 대하여 증가된 열안정성을 제공하도록 전체 불소중합체 중 충분량을 구성한다. 이 양은 일반적으로 본 발명에서 전체 불소중합체의 25 중량% 이상, 더 바람직하게는 50 중량% 이상이다. 일부 구체예에서, 불소중합체 성분은 전체적으로 질소 함유 혼성중합 단위를 갖는 불소중합체(들)로 구성된다.

[0062] 유용한 불소중합체는 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예컨대, 중합 공정은 유기 용매 중 용액 중합 또는 수성 유화 중합과 같은 단량체의 자유 라디칼 중합에 의하여 실시할 수 있다. 불소중합체 배합물이 바람직한 경우에는, 바람직한 혼입 경로는 선택한 비율로 불소중합체 격자를 배합한 다음 응고 및 건조를 통해서이다.

[0063] 본 발명의 불소탄성중합체에서 말단기의 성질 및 양은 달라질 수 있다. 예컨대, 중합체는 APS/설파이트 시스템에 의하여 발생되는 SO₃⁽⁻⁾ 말단기를 함유하거나 또는 APS 개시제 시스템에 의하여 발생되는 COO⁽⁻⁾ 말단기를 함유할 수 있고 또는 불소탄성중합체는 "중성"의 비이온성 말단기, 예컨대 플루오로설피네이트 개시제 시스템(미국 특허 5,378,782호 및 5,285,002호 참조) 또는 유기 과산화물의 사용에 의하여 발생되는 것들을 포함할 수 있다. 임의의 종류의 사슬 전달제는 이온성 또는 극성 말단기의 수를 유의적으로 감소시킬 수 있다. 바란다면, 예컨대 개선된 처리 공정에서는, SO₃⁽⁻⁾와 같은 강한 극성 말단기의 존재를 최소화하고 COO⁽⁻⁾ 또는 다른 불안정한 말단기의 경우에는 공지된 후처리(예컨대, 탈카복실화, 후불화)를 통해 그 양을 감소시킬 수 있다.

[0064] 본 발명의 불소중합체는 불소중합체를 경화시킬 수 있는 경화 부위 성분을 포함한다. 경화 부위 성분은 부분 또는 완전 불화될 수 있다. 하나 이상의 불소중합체의 하나 이상의 경화 부위 성분은 질소 함유 기를 포함한다. 본 발명의 경화 부위 단량체에 유용한 질소 함유 기의 예에는 니트릴, 이미데이트, 아미딘, 아미드, 이미드 및 아민 산화물 기가 포함된다. 유용한 질소 함유 경화 부위 단량체는 니트릴 함유 불화 올레핀 및 니트릴 함유 불화 비닐 에테르, 예컨대 CF₂=CFO(CF₂)_LCN; CF₂=CFO(CF₂)_uOCF(CF₃)CN; CF₂=CF[OCF₂CF(CF₃)]_tO(CF₂)_iCN; CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]_q(CF₂O)_yCF(CF₃)CN(여기서, L = 2~12; q = 0~4; r = 1~2; y = 0~6; t = 1~4; 및 u = 2~6)을 포함한다. 이러한 단량체의 대표적인 예에는 CF₂=CFO(CF₂)₃OCF(CF₃)CN, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 및 CF₂=CFO(CF₂)₅CN(MV5CN)이 포함된다.

[0065] 본 발명에 유용한 또다른 적당한 경화 부위 성분은 과산화물 경화 반응에서 침전할 수 있는 할로젠을 함유하는 불화 단량체 물질 또는 불소중합체이다. 이러한 할로젠은 불소중합체 사슬을 따라 및/또는 말단 위치에 존재할 수 있다. 일반적으로 할로젠은 브롬 또는 요오드이다. 불소중합체 사슬을 따른 위치에 할로젠을 도입시키는 데는 공중합이 바람직하다. 이 경로에서, 상기 언급한 불소중합체 성분의 선택은 적당한 불화 경화 부위 단량체와 조합된다. 브로모플루오로올레핀 또는 요오도플루오로올레핀의 예에는 브로모디플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 요오도트리플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 등이 포함되며, 브로모플루오로비닐 에테르 또는 요오도플루오로비닐 에테르의 예에는 BrCF₂OCF=CF₂, BrCF₂CF₂OCF=CF₂, CF₃CF(Br)CF₂OCF=CF₂ 등이 포함된다. 또한, 비불화 브로모올레핀 또는 요오도올레핀, 예컨대 비닐 브로마이드 및 4-브로모-1-부텐을 사용할 수 있다.

[0066] 불소중합체의 부사슬 위치에서 경화 부위 성분의 양은 일반적으로 약 0.05 ~ 약 5 몰% (더 바람직하게는 0.1 ~ 2 몰%)이다.

[0067] 경화 부위 성분은 또한 불소중합체 사슬의 말단 위치에 있을 수 있다. 사슬 전달제 또는 개시제를 사용하여 말단 위치에 할로젠을 도입할 수 있다. 일반적으로, 적당한 사슬 전달제는 중합체 제조 동안 반응 매질 중에 도입

되거나 또는 적당한 개시제로부터 유도된다.

[0068] 유용한 사슬 전달제의 예에는 화학식 R_fZ_x (여기서, R_f 는 과불화될 수 있는 치환 또는 비치환 C_1-C_{12} 플루오로알킬 라디칼이고, Z 는 Br 또는 I이며, x 는 1 또는 2임)을 갖는 것이 포함된다. 브로마이드를 포함하는 특정 예에는 CF_2Br_2 , $Br(CF_2)_2Br$, $Br(CF_2)_4Br$, $CF_2(CI)Br$, $CF_3CF(Br)CF_2Br$ 등이 포함된다.

[0069] 유용한 개시제에는 예컨대 $NaO_2S(CF_2)_nX$ (여기서, X 는 Br 또는 I이고, n 은 1-10임)이 포함된다.

[0070] 불소중합체의 말단 위치에 있는 경화 부위 성분의 양은 일반적으로 약 0.05 ~ 약 5 몰% (더 바람직하게는 0.1 ~ 2 몰%)이다.

[0071] 경화 부위 성분을 조합하는 것도 본 발명에 유용하다. 예컨대, 과산화물 경화 반응에서 침전될 수 있는 할로겐을 함유하는 불소중합체도 니트릴기 함유 경화 부위 성분과 같은 질소 함유 경화 부위 성분을 함유할 수 있다. 일반적으로, 전체 경화 부위 성분의 약 0.1 ~ 약 5 몰% (더 바람직하게는 약 0.3 ~ 약 2 몰%)를 불소중합체에 혼입한다.

[0072] 유효량의 경화제를 사용하여 불소중합체를 가교결합시킨다. 경화제의 양이 너무 적으면, 불소중합체가 소정 물리적 특성을 나타내기 위해 충분히 가교결합하지 못하고 및/또는 의도하는 것보다 더 느리게 가교결합될 수 있다. 경화제의 양이 너무 많으면, 불소중합체는 의도하는 것보다 호환성이 덜한 물질로 가교결합되거나 및/또는 소정 공정 조건에 대하여 지나치게 빠르게 가교결합될 수 있다. 조성물의 특정 부분의 선택은 소정 경화제의 양에 영향을 줄 수 있다. 예컨대 선택되는 충전제의 유형 및/또는 양은, 유사하지만 충전되지 않은 조성물에 비하여 경화를 지연 또는 촉진시킬 수 있어, 당업자에 공지된 경화제의 양은 적절히 조절하여야 한다.

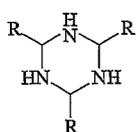
[0073] 불소중합체의 조성은 또한 하나 이상의 경화제의 소정량에도 영향을 준다. 예컨대, 질소 함유 경화 부위 단량체의 혼성중합 단위를 갖는 불소중합체 및 질소 함유 경화 부위를 갖지 않는 또다른 불소중합체의 배합물을 사용할 경우, 제1 선택된 경화제 화합물의 유효량을 사용하여 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 갖는 불소중합체를 가교결합시킴과 동시에 제2 선택된 경화제 화합물의 유효량을 사용하여 다른 불소중합체를 가교결합시킬 수 있다. 제1 및 제2 선택된 경화제는 동일한 또는 상이한 조성을 가질 수 있다. 즉, 선택된 경화제 중 하나 또는 둘다는 하나 또는 양 불소중합체를 가교결합시키는 작용을 할 수 있다.

[0074] 일반적으로, 하나 이상의 조성물을 포함할 수 있는 경화제의 유효량은 중량 기준으로 검 100부당 경화제 약 0.1 부(phr) 이상, 더 바람직하게는 약 0.5 phr 이상이다. 경화제의 유효량은 일반적으로 약 10 phr 미만(더 바람직하게는 약 5 phr 미만)이다.

[0075] 불소중합체 조성물 경화는 또한 본 발명의 촉매와 함께 다른 유형의 경화제를 사용하여 변화시킬 수 있다. 이러한 경화제의 예는 공지이며 비스-아미노페놀(예컨대, 미국 5,767,204호 및 미국 5,700,879호), 비스-아미도옥심(예컨대, 미국 5,621,145호) 및 암모늄염(예컨대, 미국 5,565,512호)을 포함한다. 또한, 비소, 안티몬 및 주석의 유기금속 화합물을 사용할 수 있다(예컨대, 미국 4,281,092호 및 미국 5,554,680호). 특정 예에는 알릴-, 프로파길-, 트리페닐-, 알레닐-, 및 테트라페닐 및 트리페닐 히드록사이드가 포함된다.

[0076] 본 발명의 불소탄성중합체 조성물은 상기 개시한 경화제와 더불어 하나 이상의 암모니아 생성 화합물을 사용하여 경화시킬 수 있다. "암모니아 생성 화합물"에는 주위 환경에서 고체 또는 액체이지만 경화 조건 하에서 암모니아를 발생시키는 화합물을 포함한다. 이러한 화합물에는 예컨대 헥사메틸렌테트라민(우로트로핀), 디시안디아미드 및 화학식 $A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$ (여기서, A^{w+} 는 Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ 및 Ni^{2+} 와 같은 금속 양이온이고; w 는 금속 양이온의 원자가와 동일하며; Y^{w-} 는 카운터이온, 일반적으로 할로젠화물, 황산염, 질산염, 아세트산염 등이고; x 는 1 ~ 약 7의 정수임)의 금속 함유 화합물이 포함된다.

[0077] 하기 화학식의 것과 같은 치환 및 비치환 트리아진 유도체도 암모니아 생성 화합물로서 유용하다:



[0078]

[0079] 상기 화학식에서, R은 수소 원자 또는 탄소 원자수가 1 ~ 약 20인 치환 또는 비치환 알킬, 아릴 또는 아랄킬기이다. 구체적인 유용한 트리아진 유도체에는 헥사히드로-1,3,5-s-트리아진 및 아세트알데히드 암모니아 삼량

체가 포함된다.

- [0080] 질소 함유 경화 부위 단량체를 함유하는 불소중합체만을 포함하는 본 발명의 불소탄성중합체 조성물은 상기 개시한 바와 같은 경화제와 더불어 하나 이상의 과산화물 경화제를 사용하여 경화시킬 수 있다. 적당한 과산화물 경화제는 일반적으로 WO 99/48939호에 개시된 것들과 같이 경화 온도에서 자유 라디칼을 발생시키는 것들이다. 각각 50°C 이상의 온도에서 분해되는 디알킬 퍼옥사이드 및 비스(디알킬 퍼옥사이드)가 특히 바람직하다. 많은 경우에 3급 탄소 원자가 퍼옥시 산소 원자에 부착되어 있는 디-t-부틸 퍼옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 유형의 가장 유용한 과산화물 중에는 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥신-3 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산이 있다. 다른 과산화물은 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤질 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시-디이소프로필벤젠), 및 디[1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)-부틸]카르보네이트와 같은 화합물로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 과불소탄성중합체 100부당 약 1~3 부의 퍼옥사이드를 사용한다.
- [0081] 본 발명에 유용한 또다른 조합 경화제는 화학식 CH₂=CHR_fCH=CH₂(여기서, 하나 이상의 H 원자는 F와 같은 할로겐 원자로 치환될 수 있고, R_f는 C₁-C₈ 선형 또는 분지형의 적어도 부분 불화된 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 옥시알킬렌임)을 가진다. 마찬가지로, CH₂=CHR_f-의 현수기를 갖는 중합체도 본 발명에서 경화제로서 유용하다. 이러한 경화제는 예컨대 미국 5,585,449호에 개시되어 있다.
- [0082] 경화제(들)의 조합물은 일반적으로 불소중합체 전체량의 약 0.01 ~ 약 10 몰% (더 바람직하게는 약 0.1 ~ 약 5 몰%)이다.
- [0083] 불소중합체 조성물은 경화성 불소중합체 제제에 통상적으로 사용되는 임의의 보조제를 포함할 수 있다. 예컨대, 경화제 시스템의 일부로서 불소중합체 조성물과 종종 배합되는 한 물질은 과산화물 경화제와 협력하여 유용한 경화를 제공할 수 있는 과불포화 화합물로 구성된 보조 제제(때때로 보조 경화제로도 언급됨)이다. 이들 보조 제제는 과산화물 경화제와 조합할 때 특히 유용하다. 보조 제제(들)는 일반적으로 불소중합체 100부당 0.1~10 phr, 바람직하게는 1~5 phr의 보조 제제의 양으로 첨가할 수 있다. 본 발명에 유용한 보조 제제의 예에는 트리알릴 시안우레이트; 트리알릴 이소시안우레이트; 트리(메틸알릴) 이소시안우레이트; 트리스(디알릴아민)-s-트리아진; 트리알릴 포스파이트; N,N-디알릴 아크릴아미드; 헥사알릴 포스포아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 테트라프탈아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 말론아미드; 트리비닐 이소시안우레이트; 2,4,6-트리비닐 메틸트리실록산; 및 트리(5-노르보넨-2-메틸렌)시안우레이트가 포함된다. 트리알릴 이소시안우레이트가 특히 유용하다. 다른 유용한 보조 제제에는 EP0661304A1호, EP0784064A1호, EP0769521A1호, 및 US 5,585,449호에 개시된 비스-올레핀이 포함된다.
- [0084] 따라서, 본 발명의 특정 조성물은 2 이상의 불소중합체(들) (단, 하나 이상의 불소중합체는 질소 함유 경화 부위 단량체에서 유도된 혼성중합 단위를 포함함), 아미딘 경화제, 하나 이상의 불소중합체(들)를 가교결합시키도록 선택되는 과산화물 경화제, 및 임의로 트리알릴 이소시안우레이트와 같은 보조 제제를 포함할 수 있다.
- [0085] 카본 블랙, 안정화제, 가소화제, 윤활제, 실리카 및 불소중합체 충전제(예컨대, PTFE 및/또는 PFA (퍼플루오로알콕시) 충전제)를 비롯한 충전제와 같은 첨가제, 및 불소중합체 합성에 일반적으로 이용되는 가공 조제를 조성물에 혼합할 수 있는데, 단 이들은 의도하는 사용 조건에 대하여 적당한 안정성을 갖는다. 일부 구체예에서, 조성물의 투명도에 유해한 영향을 주는 첨가제는 회피한다. 특히, 상기 개시한 바와 같은 퍼플루오로폴리에테르를 혼입함으로써 저온 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0086] 실리카 및/또는 카본 블랙 충전제와 같은 충전제를 사용하여 조성물의 모듈러스, 인장 강도, 신장율, 경도, 내마모성, 전도성 및 가공성과 같은 특성의 균형을 맞출 수 있다. 적당한 예에는 Aerosil® 발연 실리카(Degussa AG사 제품), 및 N-991, N-990, N-908 및 N-907로 명명된 MT 블랙과 같은 카본 블랙(미디엄 서멀 블랙); FEF N-550; 및 입도가 큰 퍼네이스 블랙이 포함된다. 카본 블랙을 사용할 경우, 일반적으로 불소중합체 100 부당 1~70 부(phr)의 충전제가 충분하다.
- [0087] 본 발명의 선택된 구체예의 이점 중 하나는 투명한 불소탄성중합체또는 과불소탄성중합체이다. 물론, 본 발명에서, 오염에 의하여 투명도가 감소되지 않도록 불소중합체를 합성할 때 그리스, 오일, 분진, 카본 블랙과 같은 충전제 등은 일반적으로 바람직하지 않다.
- [0088] 하나 이상의 산 수용체도 제제에 첨가할 수 있다. 그러나, 추출 가능한 금속 화합물의 존재가 바람직하지 않은 경우(예컨대, 반도체 적용예에서) 무기산 수용체의 사용을 최소화하거나 및/또는 사용하지 않을 수 있다. 통상적으로 사용되는 산 수용체는 예컨대 산화아연, 수산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 이산화규소(실리카) 등을

포함한다. 이들 화합물은 일반적으로 불소중합체 제제에 사용하여 불소중합체 최종 사용 온도 또는 경화 단계 동안 직면할 수 있는 것과 같은 고온에서 발생할 수 있는 임의의 HF 또는 기타 산을 결합시킨다.

- [0089] 본 발명의 경화성 불소중합체 조성물은 또한 과산화물 경화성 불소중합체 조성물과 같은 다른 경화성 불소중합체 조성물과 조합할 수 있다. 이들 추가의 경화성 불소중합체 조성물은 또한 단량체로서 소량의 경화 부위 단량체를 사용할 수 있다. 적당한 경화 부위 단량체는 경화제(예컨대, 과산화물) 및 바람직하게는 보조 제제와 조합 시 경화 조성물을 제공하는 것들이다. 바람직하게는 이들 경화 부위 단량체는 하나 이상의 할로기 (예컨대, 브로모 또는 요오도 기)를 포함한다.
- [0090] 경화성 불소중합체 조성물은 종래의 고무 가공 장치 내에서 하나 이상의 불소중합체(들), 촉매, 임의의 선택된 첨가제 또는 첨가제들, 임의의 추가 경화제(필요할 경우) 및 임의의 다른 보조제(필요할 경우)를 혼합하여 제조할 수 있다. 소량의 합성 성분 및 기타 종래의 보조제 또는 성분을 가황처리 하지 않은 플루오로카본 검 스탁에 첨가하고, 내부 혼합기, (예컨대 Banbury 혼합기), 롤 밀 또는 임의의 다른 편리한 혼합 장치와 같은 임의의 통상적인 고무 혼합 장치를 사용하여 균질하게 함께 혼합 또는 합성시킬 수 있다. 혼합 공정 동안 혼합물의 온도는 일반적으로 조성물의 경화 온도 이하로 안정하게 유지한다. 따라서, 온도는 일반적으로 약 120°C 이상으로 올라가지 않아야 한다. 혼합 동안, 성분 및 보조제를 일반적으로 검 전체를 통해 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.
- [0091] 이후 혼합물을 가공하고 예컨대 압출(예컨대, 필름, 튜브 또는 호스의 형태로) 또는 몰딩(예컨대, 시트 또는 0링의 형태로)에 의하여 성형한다. 이후 성형 물품을 가열하여 불소중합체 조성물을 경화시키고 경화 물품을 형성할 수 있다.
- [0092] 합성된 혼합물의 몰딩 또는 압착 경화는 통상적으로는 적당한 압력 하에 소정 지속 시간에 혼합물을 경화시키는 데 충분한 온도에서 실시한다. 일반적으로, 이것은 약 1분 ~ 15시간, 일반적으로 5~30분의 시간 동안 약 95°C ~ 약 230°C, 바람직하게는 약 150°C ~ 약 205°C이다. 통상적으로는 주형 중의 합성된 혼합물에 약 700 kPa ~ 약 21,000 kPa의 압력이 인가된다. 주형은 먼저 이형제로 코팅하고 소성할 수 있다.
- [0093] 이후 몰딩된 혼합물 또는 압착 경화된 물품은 물품의 단면 두께에 따라 일반적으로 증가시키면서 경화를 완료하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안, 통상적으로는 약 2시간 ~ 50시간 이상 동안 약 150°C ~ 약 300°C, 일반적으로 약 230°C에서 (예컨대, 오븐에서) 후경화시킨다. 두꺼운 구간에서는, 후경화 동안 온도를 통상적으로 범위의 하한으로부터 소정 최대 온도까지 점차로 상승시킨다. 사용되는 최대 온도는 바람직하게는 약 300°C 이고, 이 값은 약 4시간 이상 동안 유지된다. 이 후경화 단계는 일반적으로 가교결합을 완료하며 경화된 조성물로부터 잔류 휘발성 물질을 방출할 수도 있다. 적당한 후경화 사이클의 한 예는 성형된 부품을 6단계 조건을 사용하여 질소하에 가열하는 것을 포함한다. 먼저, 6시간에 걸쳐 온도를 25°C에서 200°C로 증가시킨 다음 부품을 16시간 동안 200°C에서 유지시킨 후 2시간에 걸쳐 온도를 200°C에서 250°C로 증가시킨다. 이후 부품을 8시간 동안 250°C에서 유지한 다음 2시간에 걸쳐 온도를 250°C에서 300°C로 증가시킨다. 이후 부품을 16시간 동안 300°C에서 유지한다. 최종적으로, 오븐 열을 차단함으로써 부품을 상온으로 되돌린다.
- [0094] 본 발명의 광학적으로 투명한 불소중합체는 본질적으로 가시광선에 상응하는 파장 범위(약 390 ~ 800 nm)에서 전자기 복사선의 투과를 허용할 수 있다. 일부 구체예에서, 불소중합체는 약 25%, 35% 또는 그 이상의 빛을 투과시키면서 약간의 빛은 차단한다. 일부 구체예에서, 불소중합체는 약 95% 이하, 약 75% 이하 또는 그 미만의 빛을 차단한다. 특정 구체예에서는, 약 35% ~ 약 75%의 빛이 중합체를 통해 투과될 수 있다. 이러한 범위는 그 중단점 사이의 모든 레벨을 포함한다. 많은 빛이 차단될 때, 불소중합체는 투명하다고 개시될 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 불소중합체의 혼탁도는 약 50% 이하이며 독립적으로 그 투명도는 약 25%를 넘는다.
- [0095] 본 발명 불소중합체의 광학 특성은 공지된 방법을 사용하여 "haze-gard plus" 조도계(미국 메릴랜드주 실버 스프링 소재의 BYK-Gardner USA사 제품) 또는 램다 20 UV-VIS 분광분석기(Perkin Elmer사 제품)로 측정할 수 있다. 추가의 가이드라인은 투명 물품의 혼탁도 및 광투과율의 표준 테스트 방법인 ASTM D-1033 및 ASTM D1003-92에 나와 있다.
- [0096] 본 발명의 다양한 양태에서, 경화제 조성물 및/또는 이의 성분, 예컨대 양이온은 소정 물품 및 그 사용에 있어 유해한 효과가 감소 또는 제거되도록 선택한다.
- [0097] 불소중합체 조성물은, 특히 투명한 과불소탄성중합체 물품이 바람직할 경우, 0링, 개스킷, 배관 및 밀봉제와 같은 물품의 제조에 유용하다. 이러한 물품은 압력하에 불소중합체 조성물과 여러가지 첨가제의 화합 제제를 성형하는 단계, 물품을 경화시키는 단계 및 이어서 이것을 후경화 사이클에 두는 단계에 의하여 제조한다. 무기산

수용체 없이 조제된 경화성 조성물은 특히 반도체 장치의 제조를 위한 개스킷 및 밀봉제와 같은 용도에 그리고 고온 자동차 용도를 위한 밀봉제로서 매우 적합하다.

[0098] 본 발명의 불소중합체 조성물은 광학적으로 투명하다고 상업적으로 개시된 공지된 불소중합체에 비하여 개선된 (더 낮은) 압축 영구 변형율을 제공한다. 예컨대, 일부 구체예에서, 본 발명 불소탄성중합체 조성물은 300°C와 같은 극단적인 조건에서 테스트할 때 약 50% 이하의 압축 영구 변형율을 갖는 투명한 또는 심지어 완전 투명한 물질을 제공한다. 비교에서, 공지된 시판의 광학적으로 투명한 불소탄성중합체는 압축 영구 변형율 저항이 빈약하며, 일부는 예컨대 250°C 이하의 저온에서 테스트할 때 90%에 근접한다.

[0099] 이제 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더 개시하기로 하겠다.

실시예

[0100] **테스트 방법**

[0101] 이하의 실시예에서, 표시된 결과는 달리 언급하지 않는 한 이하의 테스트 방법을 사용하여 얻었다. 테스트 결과는 이하의 표에 나타나 있다.

[0102] **경화 레올로지:** 177°C(달리 언급하지 않는 한 온도)에서 예열 없이 30분의 경화 시간과 0.5도 아크에서 ASTM D 5289-93a에 따라 Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000을 사용하여 경화되지 않은 합성된 샘플에 대하여 경화 레올로지 테스트를 실시하였다. 평탄역 또는 최대 토크가 관찰되지 않는 특정 시간 동안 얻어지는 최소 토크(M_L) 및 최고 토크(M_H)를 측정하였다. M_L 위로 2 단위 증가하는 시간(t_{s2}), 토크가 $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 와 동일한 값에 도달하는 시간($t'50$), 및 토크가 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 에 도달하는 시간($t'90$)도 측정하였다.

[0103] **압착 경화:** 실시예에 상술된 바와 같은 다양한 시간 및 온도에 대하여 약 6.9 MPa에서 압착함으로써 물리적 특성을 측정하기 위한 150 x 150 x 2.0 mm의 시트를 제조하였다.

[0104] **후경화:** 실시예에 상술된 바와 같은 몇가지 상이한 프로그램을 사용하여, 압착 경화된 샘플 시트를 공기 중에서 가열하였다. 샘플을 상온으로 되돌린 다음 테스트하였다.

[0105] **물리적 강도:** 파단 인장 강도, 파단 신장율, 및 100% 신장율에서의 모듈러스를 ASTM 다이 D와 압착 경화 또는 후경화 시트로부터 잘라낸 샘플에 대하여 ASTM D 412-92를 사용하여 측정하였다. 결과는 psi로 기록하였고 보고 되어 있는 MPa 값으로 환산하였다.

[0106] **열노화:** 압축 경화 및 후경화된 샘플을 아령형으로 자르고 이것을 300°C에서 70분 동안 공기중에서 가열한 다음 상온으로 되돌린 후 ASTM D 573-99에 따라 테스트하였다.

[0107] **강도:** 샘플을 Type A-2 Shore 경도계로 ASTM D 2240-85 방법 A를 사용하여 측정하였다. 단위는 Shore A 스케일 상의 포인트로 보고되어 있다.

[0108] **압축 영구 변형율:** 0링 샘플을 ASTM 395-89 방법 B를 사용하여 측정하였다. 0링의 단면 두께는 0.139 in (3.5 mm)였다. 결과는 영구 고정%로서 보고되어 있다.

[0109] **유체 노화:** 압착 경화 및 후경화된 0링 (또는 시판되는 비교 0링)을 125°C에서 70시간 동안 유압액 (미국 텍사스주 어빙 소재의 ExxonMobil사 제품, HIIET IVA-PLUS)에 노출시킨 다음 상온으로 돌린 후 ASTM D 471-98에 따라 부피 팽윤 테스트를 하였다.

[0110] 달리 언급하지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지에서 모든 부, 퍼센트, 비율 등은 중량에 의하며 실시예에서 사용된 모든 시약은 얻거나, 또는 예컨대 Sigma-Aldrich Company (미국 미주리주 세인트 루이스 소재), Aldrich Chemicals (미국 위스콘신주 밀워키 소재), Fluka (스위스 북스 소재)와 같은 일반적인 화학 업체로부터 입수 가능하거나, 또는 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

[0111] 하기 약어가 실시예에서 사용된다:

| | | |
|--------|-----------|------------------|
| [0112] | 약어 | 설명 |
| [0113] | TFE | 테트라플루오로에틸렌 |
| [0114] | PMVE | 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르) |

- [0115] MV5CN $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$
- [0116] PHI 2-페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로판올
- [0117] SPHI 나트륨 2-페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트
- [0118] TMAPHI 테트라메틸암모늄 2-페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트
- [0119] TBPPHI 테트라부틸포스포늄 2-페닐-1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트
- [0120] TBPPI 테트라부틸포스포늄 1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트
- [0121] SHI 나트륨 1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로파노에이트
- [0122] HI 1,1,1,3,3,3 헥사플루오로이소프로판올
- [0123] TBPC 테트라부틸포스포늄 클로라이드
- [0124] TPBPC 트리페닐벤질포스포늄 클로라이드
- [0125] 불소중합체 A 수성 유화 중합으로 제조한 65.6 몰%의 테트라플루오로에틸렌(TFE), 32.2 몰%의 PMVE 및 2.2 몰%의 MV5CN의 과불소탄성중합체
- [0126] 불소중합체 B 수성 유화 중합으로 제조한 65.7 몰%의 TFE, 33.0 몰%의 PMVE 및 1.3 몰%의 MV5CN의 과불소탄성중합체
- [0127] Aerosil® R972 독일 뒤셀도르프 소재 Degussa AG사로부터 입수할 수 있는 실리카
- [0128] N-990 카본 블랙 미국 메사추세츠주 보스턴 소재 Cabot사 제품.
- [0129] **실시예에서 사용된 오늄염의 제조:**
- [0130] 소정량(밀리몰)의 모알콜을 바이알에서 시약 등급 메탄올(Aldrich)에 50 중량%까지 용해시키고 동몰량의 나트륨 메톡사이드(메탄올 중 25 중량%; Aldrich)로 적정하고 10~30분 동안 정치시켰다. 동몰량의 염화오늄을 시약 등급 메탄올에 50중량%까지 용해시키고 바이알을 진탕시키면서 상기 나트륨 알콕사이드 용액에 첨가하였다. 이 단계 동안 염화나트륨이 석출되었다. 합성 동안 전체 용액/슬러리를 그대로 2롤 밀의 불소탄성중합체에 첨가하였다.
- [0131] **오늄염 제조의 상세예**
- [0132] 메탄올 중 2 mmol의 $PhC(CF_3)_2OPBu_4$ 염을 제조하기 위하여, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-페닐-2-프로판올 (0.49 g; 0.002 mole; Aldrich)을 10 mL의 바이알에서 0.5 g의 메탄올에 용해시켰다. 바이알을 온건하게 회전시키면서 나트륨 메톡사이드 (메탄올 중 25 중량% 용액 0.432 g; 0.002 mole; Aldrich)를 실온에서 적가하였다. 약간의 발열이 있다. 생성되는 나트륨 알콕사이드 용액을 실온에서 10분 동안 정치하였다. 별도의 바이알에서, 테트라부틸 포스포늄 클로라이드 (0.59 g; 0.002 mole; Fluka)를 0.6 g의 메탄올에 용해시켰다. 이 용액을 상기 제조한 나트륨 알콕사이드의 용액에 적가하면서 회전시켰다. 이 단계 동안 백색의 고체가 침전되었다. 침전된 고체를 비롯하여 테트라부틸 포스포늄 알콕사이드를 함유하는 바이알을 그대로 사용하고 2롤 밀 상의 과불소탄성중합체 검에 적가하였다.
- [0133] **비교 실시예 A**
- [0134] 메탄올(1.5 phr) 중 1.86 mmol의 비스-테트라부틸포스포늄 퍼플루오로아디페이트의 메탄올 용액을 첨가하면서 2롤 밀 상에서 불소중합체 B (100 g)를 합성하였다. 1.5 phr의 "AEROSIL R-972" 실리카 및 15 phr의 "N-990" 카본 블랙도 혼합물에 합성하였다.
- [0135] 검 100부당 1.86 mmol(mmhr) 수준에서, 개시한 화합물을 2~214개의 0링 주형에서 15분 동안 188°C에서 성형하였다. 이후 0링 부품을 프로그래밍된 오븐에서 강제 이송된 공기하에 후경화하였다. 오븐 프로그램은 45분에 걸쳐 실온으로부터 175°C로, 16시간 동안 175°C에서 유지, 이후 30분에 걸쳐 200°C로의 경사, 4시간 동안 200°C에서 유지, 30분에 걸쳐 250°C로의 경사, 4시간 동안 250°C에서 유지, 이후 30분에 걸쳐 270°C로의 경사, 8시간 동안 270°C에서 유지하는 것이었다.
- [0136] 0링에 대하여 압축 영구 변형율을 측정하였더니 48%였다. 일부 0링은 또한 부피 팽윤에 대한 유체 노화(Fluid

Aging for Volume Swell)하에 테스트하였다.

- [0137] **비교 실시예 B**
- [0138] PHI (2.5 g), TBPC (2.5 g), "N-990" 카본 블랙 (30 g) 및 "AEROSIL R972" 실리카 (1.5 g)를 첨가하면서 불소 중합체 B (100 g)를 2롤 밀에서 합성하였다.
- [0139] **비교 실시예(시판)**
- [0140] 하기 데이터는 현재 시판 상품의 데이터 시트로부터 취한 것이며 시판되는 과불소탄성중합체의 압축 영구 변형율을 나타낸다. 시판되는 O링 데이터는 아래에 기재하였다.
- [0141] **비교 실시예 C**
- [0142] 과불소탄성중합체 "CHEMRAZ HT300" (미국 펜실베이니아주 컵스빌 소재의 Greene Tweed사 제품)
- [0143] **비교 실시예 D**
- [0144] 과불소탄성중합체 "KALREZ SAHARA 8475" (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 DuPont사 제품)
- [0145] **비교 실시예 E**
- [0146] 카본 블랙으로 충전된 과불소탄성중합체 "KALREZ 4079" (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 DuPont사 제품)
- [0147] **비교 실시예 F**
- [0148] 과불소탄성중합체 "COMPOUND FF-200-75" (미국 켄터키주 렉싱턴 소재의 Parker사 제품)
- [0149] **실시예 1**
- [0150] 10 mL의 바이알에서 메탄올 중 25% 나트륨 메톡사이드로 2 mmol의 PHI를 중화시켜 제조한 2 밀리몰의 SPHI의 메탄올 용액을 첨가하면서 2롤 밀 상에서 불소중합체 A (100 g)를 합성하였다.
- [0151] 2 mmhr 수준에서, 개시된 화합물을 15분 동안 190℃에서 압착 경화하였다. 공기 중에서의 후경화 단계 (45분에 걸쳐 실온에서 175℃로, 16시간 동안 175℃에서 유지, 이후 2시간에 걸쳐 300℃로의 경사, 6시간 동안 300℃에서 유지) 후, 1556 cm⁻¹에서의 FT-IR로 입증되는 바와 같이 화합물은 명백히 트리아진 가교결합을 나타내었다. 프레스에서 잘라낸 아령 모양의 절편 및 후경화시킨 시험 조각을 가지고 물리적 특성을 측정하였다. 25% 편향에서 압축 영구 변형율을 측정하였다. O링은 완전히 투명하였다.
- [0152] **실시예 2**
- [0153] 사용한 경화제 염이 SHI인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 절차와 불소중합체 A를 사용하였다. 실시예 1과 동일한 압착 및 후경화 프로그램을 사용하였다. 1556 cm⁻¹에서의 강한 트리아진 신호가 후경화 후 명백하였다. "트리아진 비율"은 1000을 곱한 2200~2700 cm⁻¹에서의 C-F 오버톤 하의 영역에 대한 1556 cm⁻¹에서의 트리아진 피크 영역의 비율로서 정의된다. "트리아진 비"는 60.4였다. 샘플은 광학적으로 투명하였다.
- [0154] **실시예 3**
- [0155] 사용된 경화제 염에서 나트륨 이온이 세슘 이온으로 치환된 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 절차로 불소중합체 A를 사용하였다. 세슘염은 하기와 같이 제조되었다. Cs₂CO₃ (1 mmol, 0.33 g)을 1 mL의 메탄올 중에 슬러리로 한 다음 PHI (2 mmol, 0.49 g)를 적가하였다. 기체 발생이 관찰되었고 플라스크가 다소 따뜻해지면서 반응을 나타내었다. 이 슬러리를 실시예 1의 불소탄성중합체 검 100 g과 함께 실시예 1에서와 같은 2롤 밀 상에서 합성하였다. 실시예 1과 동일한 압착 및 후경화 프로그램을 사용하였다. 실시예 1의 후경화 후 1556 cm⁻¹에서의 강한 트리아진 신호가 분명하였다. 샘플은 매우 약하게 황색을 띠었으나 광학적으로 투명하였다.
- [0156] **실시예 4**
- [0157] 2 mmol의 TMAPHI의 메탄올 용액을 첨가하면서 불소중합체 B (100 g)를 2롤 밀 상에서 합성하였다. 충전제는 첨가하지 않았다. 10 mL의 바이알에서 50 중량%의 메탄올 중에 2 mmol의 PHI를 용해시키고 동몰량의 나트륨 메톡사이드(메탄올 중 50 중량%)로 적정하고 10분 동안 정치하여 TMAPHI를 제조하였다. 이 SPHI 염에 50% 메탄올 중 2 mmol의 테트라메틸 암모늄 클로라이드 (미국 메사추세츠주 휘드 힐 소재의 Alfa Aesar사 제품)를 첨가하고 바

이알을 진탕하였다. 염화나트륨이 침전되었으나 전체 슬러리를 그대로 2롤 밀에 첨가하였다. 레올로지 테스트 후 샘플은 호박색이었다.

[0158] **실시예 5A-5C**

[0159] 경화제가 TBPHI인 것을 제외하고 불소중합체 A (100 g)를 실시예 4에서와 같은 경화 촉매와 함께 합성하였다. 테트라부틸포스포늄 클로라이드 (스위스 북스 소재의 Fluka사 제품)를 테트라메틸 암모늄 클로라이드 대신 사용한 것을 제외하고 실시예 4와 유사하게 촉매를 제조하였다. "N990" 카본 블랙 충전제(30 phr)를 3 샘플 모두에서 합성하였다. 실시예 5A는 2 mmol의 촉매로 제조한 반면 5B는 2.5 mmol의 촉매를 사용하고 5C는 3 mmol의 촉매를 사용하였다.

[0160] **실시예 6**

[0161] 경화제 촉매가 TBPHI인 것을 제외하고 실시예 5에서와 같이 불소중합체 A (100 g)를 2 mmol의 경화제 촉매와 함께 합성하였다. HI를 PHI 대신 사용한 것을 제외하고 실시예 5와 유사하게 촉매를 제조하였다. 레올로지 테스트 후 샘플은 호박색이었다.

[0162] **실시예 7**

[0163] 경화 전에 30 phr의 "N-990" 카본 블랙 및 실시예 5의 촉매 1 phr과 함께 합성한 것을 제외하고 불소중합체 B (100 g)를 실시예 5에서와 같이 합성하였다. 압착 경화는 188℃에서 10분 동안 실시하였다. 후경화 프로그램은 45분에 걸쳐 실온으로부터 200℃로의 경사, 2시간 동안 200℃에서 유지, 30분에 걸쳐 200℃로부터 250℃로의 경사, 2시간 동안 250℃에서 유지, 30분에 걸쳐 250℃로부터 300℃로의 경사, 4시간 동안 300℃에서 유지, 1시간에 걸쳐 실온으로 냉각하는 것이었다.

[0164] **실시예 8**

[0165] 1.2 phr의 실시예 6의 촉매 및 30 phr의 "N-990" 카본 블랙과 합성한 것을 제외하고 불소중합체 B (100 g)를 실시예 6에서와 같이 합성하였다. 압착 및 후경화는 실시예 7에서와 같이 실시하였다.

[0166] **실시예 9**

[0167] 추가로 6 g의 Ca(OH)₂와 합성한 것을 제외하고 불소중합체 B (100 g)를 비교 실시예 B에서와 같이 합성하였다.

[0168] **실시예 10**

[0169] 추가로 3 g의 MgO와 합성한 것을 제외하고 불소중합체 B (100 g)를 실시예 9에서와 같이 합성하였다.

[0170] **실시예 11**

[0171] TBPC 염화오늄을 TPBPC 염화오늄으로 대체하고 충전제를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 10에서와 같이 불소중합체 B (100 g)를 합성하였다.

[0172] **실시예 12**

[0173] 충전제를 첨가한 것을 제외하고 불소중합체 B (100 g)를 실시예 10에서와 같이 합성하였다. 사용한 충전제는 "N-990" 카본 블랙 (30 g) 및 "AEROSIL R-972" 실리카 (1.5 g)였다.

[0174] **실시예 13**

[0175] 충전제와 2.5 mmol의 TMAPHI의 메탄올 용액을 첨가하면서 불소중합체 B (100 g)를 2롤 밀에서 합성하였다. 사용한 충전제는 "N-990" 카본 블랙 (30 g) 및 "AEROSIL R-972" 실리카 (1.5 g)였다. TMAPHI는 실시예 4에서와 같이 제조하였다. 압착 경화를 177℃에서 15분 동안 실시하였다. 후경화 프로그램은 45분에 걸쳐 실온으로부터 200℃로의 경사, 2시간 동안 200℃에서 유지, 30분에 걸쳐 200℃로부터 250℃로의 경사, 2시간 동안 250℃에서 유지, 30분에 걸쳐 250℃로부터 300℃로의 경사, 4시간 동안 300℃에서 유지, 1시간에 걸쳐 실온으로 냉각하는 것이었다.

표 1

경화 레올로지

| | 실시에 1 | 2 | 3 | 4 | 5A | 5B | 5C | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | CE-A | CE-B |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M _L N m (lb-in.) | 0.116 (1.03) | 0.132 (1.17) | 0.060 (0.53) | 0.199 (1.76) | 0.768 (0.68) | 0.168 (1.49) | 0.240 (2.12) | 0.078 (0.69) | 0.160 (1.42) | 0.124 (1.10) | 0.132 (1.17) | 0.147 (1.30) | 0.133 (1.88) | 0.481 (4.26) | 0.517 (4.58) | 0.130 (1.15) | 0.050 (0.44) |
| M _H N m (lb-in.) | 0.406 (3.59) | 0.667 (5.9) | 0.516 (4.57) | 0.284 (2.51) | 0.449 (3.97) | 0.503 (4.45) | 0.471 (4.17) | 0.484 (4.28) | 0.951 (8.42) | 0.794 (7.03) | 0.773 (6.85) | 1.16 (10.3) | 0.657 (5.82) | 1.35 (11.94) | 1.05 (9.3) | 1.76 (15.61) | 0.073 (0.65) |
| t ₂ (min) | 12.12 | 9.42 | 13.4 | N/A | 2.73 | 2.24 | 3.28 | 4.54 | 1.53 | 2.38 | 0.56 | 0.54 | 3.18 | 1.54 | 0.24 | 2.41 | 경화없음 |
| t ₅₀ (min) | 9.15 | 10.49 | 13.6 | 2.34 | 2.24 | 1.65 | 1.14 | 4.07 | 2.31 | 3.26 | 0.65 | 0.78 | 3.14 | 2.38 | 6.41 | 3.50 | 경화없음 |
| t ₉₀ (min) | 13.55 | 21.26 | 26.3 | 6.58 | 6.15 | 4.54 | 2.38 | 9.23 | 7.05 | 8.19 | 1.48 | 1.68 | 6.73 | 4.99 | 10.62 | 6.28 | 경화없음 |

[0176]

[0177] 실시예 1~4는 177℃ 보다는 190℃에서 실시하였다.

표 2

[0178] 압착 경화 및 후경화

| | 실시에 1 | 실시에 5A | 실시에 5B | 실시에 5C | 실시에 7 | 실시에 8 | 실시에 13 | CE-A |
|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 과단 인장 강도 MPa(Pa) | 9.93 (1440) | 10.29 (1492) | 9.846 (1428) | 9.542 (1384) | 12.93 (1875) | 11.07 (1605) | 13.42 (1946) | 13.10 (1900) |
| 과단 신장율(%) | 260 | 251 | 213 | 267 | 235 | 220 | 191 | 170 |
| 100% 모듈러스 MPa(Pa) | 1.21 (175) | 6.07 (880) | 6.56 (951) | 6.39 (927) | 9.00 (1305) | 8.58 (1245) | 8.17 (1185) | 7.21 (1045) |
| 쇼어 A 강도 | 57 | 80 | 79 | 79 | 81 | 82 | 77 | 79 |

표 3

[0179] 압축 영구 변형율(%)

| | 실시에 | | | | | | | 비교 실시예 | | | | | |
|-------------|-----|----|----|----|----|----|----|--------|----|----|----|----|--|
| | 1 | 5A | 5B | 5C | 7 | 8 | 13 | A | C | D | E | F | |
| 204℃에서 72시간 | nm | nm | nm | nm | nm | nm | nm | nm | 17 | 23 | 25 | 37 | |
| 230℃에서 72시간 | 17 | nm | nm | nm | nm | nm | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 250℃에서 72시간 | nm | 30 | 41 | 41 |
| 300℃에서 72시간 | 53 | nm | nm | nm | 22 | 31 | 41 | 48 | 44 | 45 | 45 | 45 |
| 316℃에서 72시간 | nm | 49 | 40 | 44 | nm |

[0180] 표 3에서, "nm"는 샘플을 측정하지 않았음을 의미하며 압축 영구 변형율은 달리 명시하지 않는 한 특정 실시예에서 214개의 0링에 대하여 실시하였다. 비교 실시예 C~F 데이터는 현재 시판 제품의 데이터 시트에서 취한 것이며 시판되는 과불소탄성중합체의 압축 영구 변형율 수준을 나타내는 것으로 사료된다.

표 4

[0181] 열 노화

| | 실시예 7 | 실시예 8 |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| 파단 인장 강도(MPa) 및 (변화) | 9.27(1345 PSI) (-28%) | 8.38(1215 PSI) (-24%) |
| 파단 신장율(%) 및 (변화) | 260(11%) | 260(9%) |
| 쇼어 A 강도 및(변화) | 75(-6) | 76(-6) |

표 5

[0182] 유체 노화

| | 실시예 7 | 실시예 8 | CE-A | CE-E* |
|----------|-------|-------|------|-------|
| 부피 팽윤(%) | 3.8 | 3.3 | 17.0 | 15.6 |

[0183] * 시판 0링을 이 테스트에 사용하였다.

[0184] 결과는 알록사이드 경화 촉매를 사용하여 제조한 조성물이 아디페이트 경화 촉매를 사용하여 제조한 조성물 또는 시판되는 비교 조성물에 대하여 유의적으로 개선된 특징을 나타냄을 증명한다. 가장 두드러지게는, 알록사이드 경화 촉매는 실질적으로 더 양호한 (더 낮은) 압축 영구 변형율 값 및 유압액에서 실질적으로 더 낮은 부피 팽윤을 보였다.

[0185] 본 발명의 다수의 구체예를 개시하였다. 그러나, 본 발명의 사상 및 범위에서 일탈하지 않는 한 여러가지 변형이 가능함을 이해하여야 한다.