



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월20일
(11) 등록번호 10-0989002
(24) 등록일자 2010년10월13일

(51) Int. Cl.
C08F 214/26 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7017579
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월30일
심사청구일자 2008년04월23일
(85) 번역문제출일자 2004년11월01일
(65) 공개번호 10-2005-0007364
(43) 공개일자 2005년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/013364
(87) 국제공개번호 WO 2003/093335
국제공개일자 2003년11월13일
(30) 우선권주장
60/377,378 2002년05월02일 미국(US)
10/404,365 2003년04월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP11025987 A
전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
듀폰 퍼포먼스 엘라스토머스 엘.엘.씨.
미합중국 데라웨어 월링톤 벨레뷰 파크웨이 300벨
레뷰 파크 코포레이트 센터
(72) 발명자
쥘미젤, 월터, 워너
미국 19807 텔라웨어 월링톤 해슬렛 웨이 7
(74) 대리인
장수길, 김영

심사관 : 변종진

(54) 경화성 내염기성 플루오로엘라스토머

(57) 요약

테트라플루오로에틸렌, 프로필렌, i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체의 공중합 단위 및 임의로 비닐리텐 플루오라이드를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머의 조성물은 폴리히드록시 경화계를 사용하여 용이하게 경화된다. 얻어진 경화 용품은 탁월한 알칼리 액에 대한 내성, 우수한 인장 특성 및 압축 영구 변형 내성을 모두 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

A) 테트라플루오로에틸렌 45 내지 80 중량%, 프로필렌 10 내지 40 중량% 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 중량%의 공중합 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머,

B) 플루오로엘라스토머 100 부 당 폴리히드록시 경화제 0.1 내지 20 중량부;

C) 플루오로엘라스토머 100 부 당 산 수용체 1 내지 30 중량부; 및

D) 플루오로엘라스토머 100 부 당 가황 촉진제 0.1 내지 20 중량부

를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

A) 테트라플루오로에틸렌 45 내지 80 중량%, 프로필렌 10 내지 40 중량% 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 중량%의 공중합 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머,

B) i) 비스페놀의 4차 암모늄 염, ii) 비스페놀의 4차 포스포늄 염 및 iii) 비스페놀의 3차 술포늄 염으로 이루어진 군에서 선택된 화합물, 및

C) 산 수용체를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본원 발명은 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌, 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체의 공중합 단위를 포함하는, 폴리히드록시 경화성 플루오로엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 테트라플루오로에틸렌(TFE), 프로필렌(P), 및 임의로 비닐리덴 플루오라이드(VF₂)의 공중합체로부터 만든 특수 플루오로엘라스토머 (예를 들어, TFE/P 이원중합체 또는 VF₂/TFE/P 삼원중합체)는 알칼리액에 대한 내성 및 다른 고 pH 화학물질에 대한 내성이 필수적인 분야에서 종종 사용된다. TFE/P 이원중합체는 알칼리액에 대하여 가장 양호한 내성을 갖는다. 약 10 wt% 초과인 비닐리덴 플루오라이드 단위를 포함하는 삼원중합체는 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌의 공중합체로부터 만든 통상의 플루오로엘라스토머보다 현저히 양호한 알칼리액에 대한 내성을 일반적으로 갖지 않는다.

[0003] 인장 강도, 연신을 및 압축영구변형과 같은 물리적 성질을 충분히 개발하기 위해서는, 엘라스토머는 경화되어야, 즉 가교결합되어야 한다. 플루오로엘라스토머의 경우, 이것은 일반적으로, 미경화 중합체(즉, 플루오로엘라스토머 겜)를 다관능성 경화제와 혼합하고, 생성된 혼합물을 가압하에서 가열시켜, 경화제와 중합체 주쇄 또는 측쇄를 따라서 활성 부위와의 화학 반응을 촉진시킴으로써 달성된다. 이들 화학 반응의 결과로서 생성된 사슬간 연결은 3차원적인 그물구조를 갖는 가교결합된 중합체 조성물을 형성시키게 된다. 플루오로엘라스토머의 경우에 일반적으로 사용되는 경화제로는 2관능성 친핵성 반응물질, 예를 들면 폴리히드록시 화합물을 들 수 있다. 별법으로는, 유기 퍼옥시드 및 불포화 공가교제(coagent), 예를 들면 다관능성 이소시아누레이트를 포함하는 퍼옥시드 경화제가 사용될 수 있다.

[0004] 다수의 경우에서, 폴리히드록시 및 퍼옥시드 경화 방법 또는 경화제 조성물은 이들 특수 플루오로엘라스토머를 가교하는 데 사용될 경우 불만족스러웠다. 예를 들어, 퍼옥시드 경화제과 함께(미국 특허 번호 4,910,260) 또는 폴리히드록시(미국 특허 4,882,390 및 4,912,171) 경화제과 함께 엘라스토머성 VF₂/TFE/P 삼원중합체를 경화시키는 것이 공지되어 있다. 하지만, 폴리히드록시 화합물을 사용하여 이들 조성물을 경화할 경우, 경화된 생성물이 바람직하지 않게 높은 압축영구변형(compression set)을 나타낸다. 사실상, 비닐리덴 플루오라이드의 공중합 단위가 약 10wt% 미만 포함하는 이러한 특수 플루오로엘라스토머는 폴리히드록시 경화 제제와 함께의 경화 반응을 거의 내지 전혀 보이지 않는다.

[0005] 미국 특허 4,910,260에서 개시된 퍼옥시드 경화는 처음 형성된 경화성 조성물이 매우 그을려지고 따라서 많은 상업적 방법에 적당하지 못하므로 바람직하지 못하다.

[0006] 알칼리액에 대한 내성을 갖고 폴리히드록시 경화제로 용이하게 가교결합되어 양호한 인장 특성 및 압축영구변형 내성을 갖는 경화된 용품을 형성하는 개선된 특수 플루오로엘라스토머를 갖는 것이 특히 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

[0007] 놀랍게도, i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체를 TFE/P 이원중합체 또는 VF₂/TFE/P 삼원중합체 내로 혼입하면 이들 플루오로엘라스토머의 알칼리액에 대한 내성을 현저히 감소시키지 않고서 이들 특수 플루오로엘라스토머의 폴리히드록시 경화를 개선시킨다는 것을 발견하였다. 얻어진 경화된 플루오로엘라스토머 용품은 우수한 압축영구변형 내성 및 인장 특성을 갖는다.

- [0008] 따라서, 본원 발명의 한 측면은
- [0009] A) 테트라플루오로에틸렌 45 내지 80 중량%, 프로필렌 10 내지 40 중량% 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 중량%의 공중합 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머,
- [0010] B) 플루오로엘라스토머 100 부 당 폴리히드록시 경화제 0.1 내지 20 중량부;
- [0011] C) 플루오로엘라스토머 100 부 당 산 수용체 1 내지 30 중량부; 및
- [0012] D) 플루오로엘라스토머 100 부 당 가황 촉진제 0.1 내지 20 중량부
- [0013] 를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물이다.
- [0014] 폴리히드록시 경화제 및 가황 촉진제는 별도의 성분으로서 또는 경화제 및 촉진제의 염으로서 존재할 수 있다.
- [0015] 본원 발명의 다른 측면으로는, 테트라플루오로에틸렌 45 내지 80 중량%, 프로필렌 10 내지 40 중량% 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 중량%의 공중합 단위(단, 경화 부위 단량체가 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1이 아닐 수 있음)를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머이다.
- [0016] <본원 발명의 상세한 설명>
- [0017] 본원 발명의 경화성 조성물에 사용될 수 있는 특수 플루오로엘라스토머는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 프로필렌(P) 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체의 삼원중합체를 포함한다. 기타 공중합가능성 단량체의 소량(즉, 전체 중 약 20 중량% 미만)이 본원 발명의 더 고차의 공중합체 플루오로엘라스토머 내에 존재할 수 있다. 이에 한정되지 않지만, 이러한 단량체의 예로서 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 퍼플루오로(알콕시 비닐) 에테르, 퍼플루오로(알콕시알킬 비닐) 에테르, 퍼플루오로알킬- 또는 퍼플루오로알콕시- 알케닐 에테르 (예컨대 미국 특허 5,891,965에서 개시된 것들), 에틸렌, 이소부텐, 및 브로민- 또는 요오드-포함 경화 부위 단량체, 예컨대 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1, 4-브로모-1,1,2-트리플루오로부텐-1, 2-브로모퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르, 3-브로모퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1을 포함한다. 다르게는, 중합 동안에 요오드화 또는 브롬화 사슬 전달제 예컨대 메틸렌 요오다이드 또는 1,4-디요오도퍼플루오로부탄을 사용하여 플루오로엘라스토머 중합체 사슬 말단에 브롬 또는 요오도 경화 부위를 도입할 수 있다. 브롬화 또는 요오드화 기가 존재하면 본원 발명의 플루오로엘라스토머가 폴리히드록시 경화제와 더불어 유기 퍼옥사이드에 의하여 경화될 수 있다.
- [0018] 일반적으로 본원 발명의 조성물에 사용되는 특수 플루오로엘라스토머는 플루오로엘라스토머의 총 중량을 기준으로 하여, 테트라플루오로에틸렌의 공중합 단위를 45 내지 80 중량% (바람직하게는 50 내지 78 중량%, 더 바람직하게는 65 내지 78 중량%)를 포함한다. TFE의 양이 보다 적으면 중합을 느리게 하고, 반면 TFE가 이보다 많으면 엘라스토머성이 아니라 중합체가 반결정질 가소성으로 되게 한다.
- [0019] 본원 발명의 조성물 내에 사용된 플루오로엘라스토머는 플루오로엘라스토머의 총중량을 기준으로 하여 전형적으로 프로필렌의 공중합 단위를 10 내지 40 중량% (바람직하게는 12 내지 30, 더 바람직하게는 15 내지 25)를 포함한다. 프로필렌이 더 작으면 중합체가 반결정질 가소성이 되게 하고, 반면 더 많으면 중합이 느리게 한다.
- [0020] 또한 본원 발명의 조성물 내에 사용된 특수 플루오로엘라스토머는 플루오로엘라스토머의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량% (바람직하게는 2 내지 10, 더 바람직하게는 3-6)의 경화 부위 단량체의 공중합 단위를 포함한다. 경화 부위 단량체는 i)퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된다. "퍼플루오로 에틸렌"이란 화학식 $\text{R}_f-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 올레핀을 의미한다 (상기 식 중, R_f 는 1 내지 7개, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자수를 포함하는 퍼플루오르화된 알킬기이고, n은 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이며, 여기서 퍼플루오로알킬 에틸렌에서의 탄소 원자의 총수는 10 미만(바람직하게는 7 미만)이다). 임의로, 불소원자가 염소, 브롬 또는 요오드 원자로 치환될 수 있다.
- [0021] "퍼플루오로알콕시 에틸렌"은 R_f 가 사슬에 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 퍼플루오르화 알콕시기인 것을 제외하고 상기와 동일한 화학식의 올레핀을 의미한다. 퍼플루오로알킬 및 퍼플루오로알콕시 에틸렌의 구체적인

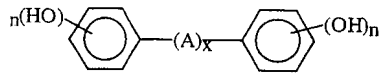
예는 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 를 포함하나 이에 한정되지는 않는다.

- [0022] 폴리히드록시 경화 공정 동안, 경화 부위 단량체의 일부 공중합 단위들은 플루오로엘라스토머 중합체 사슬 내의 테트라플루오로에틸렌 단위에 인접하게 위치할 때, 탈히드로플루오르화되어 불포화(즉, C-C 이중 결합) 부위를 형성한다고 믿어진다. 이들 불포화 부위는 다음에 폴리히드록시 경화제와 반응하여 가교결합을 형성하는데 이용될 수 있다. 경화 부위 단위 0.1 중량% 미만의 단위를 포함하는 플루오로엘라스토머는 가장 최종 용도에 바람직한 인장 특성을 갖는 경화된 생성물을 생성하기에 충분한 수의 가교결합을 형성하지 못한다. 15 중량% 초과와 경화 부위 단위를 포함하는 플루오로엘라스토머는 중합이 느려지고, 플루오로엘라스토머의 알칼리액 및 다른 높은 pH 화학물질에 대한 내성이 감소되기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0023] 본원 발명의 다른 측면은 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된 경화 부위 단량체의 공중합 단위(단, 경화 부위 단량체가 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1이 아닐 수 있음)를 포함하는 플루오로엘라스토머이다. 각 공중합 단위의 양은 앞서 특정한 바와 같다.
- [0024] 바람직하게는, 본원 발명에서 사용된 플루오로엘라스토머는 비닐리덴 플루오라이드의 어떠한 공중합 단위를 포함하고 있지 않다. 그러나, 플루오로엘라스토머는 임의로, 플루오로엘라스토머의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이하의 비닐리덴 플루오라이드(VF₂)의 공중합 단위를 포함할 수 있다. 설령 플루오로엘라스토머가 비닐리덴 플루오라이드 단위를 포함하고 있다 해도, 그 양은 바람직하게는 2 내지 20 중량%(바람직하게는 10 내지 20 중량%)이다. 일반적으로, 비닐리덴 플루오라이드의 양이 적을수록, 알칼리액에 대한 플루오로엘라스토머의 내성(당업계에서는 "내염기성"으로도 불린다)이 좋아진다. 그러나, 비닐리덴 플루오라이드를 포함하지 않는 P 및 TFE의 공중합체는 오일 또는 연료와 같은 탄화수소 액에 대한 내성이 일반적으로 낮다. 플루오로엘라스토머에 VF₂를 첨가하면 탄화수소에 대한 내성을 개선시키나, 동시에 극성 액체에 대한 플루오로엘라스토머의 내성은 감소된다. 최종 용도 분야 환경에 따라서, 플루오로엘라스토머 내의 공중합된 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌의 양을 조절하여 플루오로엘라스토머의 내염기성 및 탄화수소 액에 대한 내성을 조절할 수 있다.
- [0025] 본원 발명의 플루오로엘라스토머는 일반적으로 자유 라디칼 유화 또는 현탁 중합법에 의해 제조된다. 바람직하게는, 중합을 당업계에 공지된 배치식 또는 반-배치식 유화 방법으로 수행한다. 생성되는 플루오로엘라스토머 라텍스는 일반적으로 전해질의 첨가에 의해 응고된다. 침전된 중합체를 물로 세척한 후, 예를 들면 공기 오븐 중에서 건조시켜 실질적으로 건조한 플루오로엘라스토머 검을 생성시킨다.
- [0026] 본원 발명의 반-배치식 유화 중합 방법에서는, 바람직한 조성물(초기 단량체 충전물)의 기체상 단량체 혼합물을 수용액을 포함하는 반응기 내로 도입시킨다. 수용액은 계면활성제, 예컨대 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 또는 퍼플루오로헥실에틸 술폰산을 포함한다. 일반적으로, 만들어지는 플루오로엘라스토머의 유형에 따라 용액의 pH는 1 내지 7(바람직하게 3-7)로 조절된다. 또한, 초기 수용액은 플루오로엘라스토머 라텍스 입자 형성을 촉진시키고, 따라서 중합 과정을 가속시키기 위하여, 핵제, 예를 들면 이전에 제조된 플루오로엘라스토머 종자 중합체(seed polymer)를 포함할 수 있다.
- [0027] 초기 단량체 충전물은 일정량의 TFE, E, 및 경화 부위 단량체 및 임의로 VF₂와 같은 하나 이상의 추가 단량체를 포함한다. 초기 충전물 중에 포함된 단량체 혼합물의 양은 0.5 내지 10 MPa의 반응기 압력을 생성시킬 수 있도록 설정된다.
- [0028] 단량체 혼합물을 수성 매질 중에 분산시키고, 임의로 대표적으로는 기계식 교반으로 반응 혼합물을 교반하면서 이 시점에서 사슬 전달제를 첨가할 수 있다.
- [0029] 반-배치식 반응 혼합물의 온도를 25 내지 130℃, 바람직하게는 50 내지 100℃ 범위에서 유지시킨다. 개시제가 열에 의해 분해되거나 또는 환원제와 반응할 때 중합이 시작되고, 생성된 라디칼은 분산된 단량체와 반응한다.
- [0030] 조절된 온도에서 일정한 반응기 압력을 유지하기 위하여 추가량의 기체상 주 단량체 및 경화 부위 단량체(증가분 공급물)를 중합 전반에 걸쳐 조절된 속도로 첨가한다.
- [0031] 2 내지 60 시간 범위의 중합 시간이 반-배치식 중합 방법에 대표적으로 사용된다.
- [0032] 본원 발명의 경화성 조성물은 일반적으로 본원 발명의 플루오로엘라스토머, 폴리히드록시 경화제, 산 수용체 및 가황(또는 경화) 촉진제를 포함한다. 브롬 또는 요오드 원자 경화 부위를 포함하는 플루오로엘라스토머의

경우, 본원 발명의 경화성 조성물은 임의로 유기 퍼옥시드 및 다관능성 경화 공가교제를 포함할 수 있다. 후자의 조성물로부터 제조된 경화된 용품은 폴리히드록시 및 퍼옥시드 경화계에 기인한 가교결합을 포함하여, 때로는 당업계에서 이중 경화된 엘라스토머로 언급된다.

[0033]

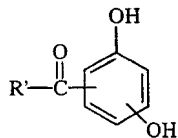
본원 발명의 경화성 조성물은 플루오로엘라스토머 100부 당 폴리히드록시 가교결합제(또는 이들의 유도체) 0.1 내지 20 중량부(바람직하게는 1-3부)를 포함한다. 대표적인 폴리히드록시 가교결합제는 디-, 트리- 및 테트라히드록시벤젠, 나프탈렌 및 안트라센, 및 하기 화학식의 비스페놀을 포함한다.



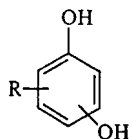
[0034]

[0035]

(상기 식 중, A는 1 내지 13개의 탄소 원자수의 이관능성 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼, 또는 티오, 옥시, 카르보닐, 술폰일 또는 술폰일 라디칼이며, 임의로 1개 이상의 염소 또는 불소 원자로 치환될 수 있고, x는 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고, 폴리히드록실 화합물의 임의의 방향족 고리는 임의로 1개 이상의 염소 또는 불소 원자, 아미노기, -CHO기 또는 카르복실 또는 아실 라디칼로 치환될 수 있다). 바람직한 폴리히드록시 화합물은 헥사플루오로이소프로필리덴-비스(4-히드록시-벤젠)(즉, 비스페놀 AF 또는 BPAF); 4,4'-이소프로필리덴 디페놀(즉, 비스페놀 A); 4,4'-디히드록시디페닐 술폰; 및 디아미노비스페놀 AF를 포함한다. 상기 나타난 비스페놀 화학식을 살펴보면, A가 알킬렌일 때에는 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 클로로에틸렌, 플루오로에틸렌, 디플루오로에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 트리부틸리덴, 헵타클로로부틸리덴, 헵타플루오로부틸리덴, 펜틸리덴, 헥실리덴 및 1,1-시클로헥실리덴일 수 있다. A가 시클로알킬렌 라디칼일 때에는 예를 들면 1,4-시클로헥실렌, 2-클로로-1,4-시클로헥실렌, 시클로펜틸렌, 또는 2-플루오로-1,4-시클로헥실렌일 수 있다. 추가로, A는 아릴렌 라디칼, 예를 들면 m-페닐렌, p-페닐렌, o-페닐렌, 메틸페닐렌, 디메틸페닐렌, 1,4-나프틸렌, 3-플루오로-1,4-나프틸렌, 및 2,6-나프틸렌일 수 있다. 하기 화학식의 폴리히드록시페놀도 또한 효과적인 가교결합제로서 작용한다:



또는



[0036]

[0037]

상기 식 중, R은 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이고, R'은 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기이다. 상기 화합물의 예로는 히드로퀴논, 카테콜, 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸-레조르시놀, 2-메틸히드로퀴논, 2,5-디메틸히드로퀴논, 2-t-부틸-히드로퀴논; 및 1,5-디히드록시나프탈렌 및 2,6-디히드록시나프탈렌과 같은 화합물을 들 수 있다.

[0038]

추가로 폴리히드록시 경화제는 비스페놀 음이온의 알칼리 금속염, 비스페놀 음이온의 4차 암모늄염, 비스페놀 음이온의 3차 술포늄염 및 비스페놀 음이온의 4차 포스포늄염, 예를 들면, 비스페놀 A 및 비스페놀 AF의 염을 포함한다. 구체적인 예로는 비스페놀 AF의 디소듐염, 비스페놀 AF의 디포타슘염, 비스페놀 AF의 모노소듐 모노포타슘염 및 비스페놀 AF의 벤질트리페닐포스포늄염을 들 수 있다.

[0039]

비스페놀 음이온의 4차 암모늄 및 포스포늄염 및 그의 제조는 미국 특허 제4,957,975호 및 제5,648,429호에서 논의된다. 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ (여기서, R_1-R_4 는 C_1-C_8 알킬기이고, R_1-R_4 중 3개 이상이 C_3 또는 C_4 알킬기임)의 4차 암모늄 이온을 갖는 비스페놀 AF 염(4차 암모늄 이온 대 비스페놀 AF의 몰비 1:1)이 바람직하다. 이들 바람직한 조성물의 구체적인 예로는 테트라프로필 암모늄-, 메틸트리부틸암모늄- 및 테트라부틸암모늄 비스페놀 AF의 1:1 몰비 염을 들 수 있다. 이 염은 각종 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면 비스페놀 AF의 메탄올계 용액을 4차 암모늄염의 메탄올계 용액과 혼합할 수 있으며, 다음에 pH를 소듐 메톡시드로 상승시켜 무기 소듐 염이 침전되도록 한다. 여과 후, 테트라알킬암모늄/BPAF 염이 메탄올의 증발에 의해 용액으로부터 분리될 수

있다. 다른 방법으로는, 테트라알킬암모늄 히드록시드의 메탄올계 용액을 4차 암모늄염의 용액 대신에 사용하여, 무기염의 침전을 제거하여 용액의 증발 전에 이들을 제거할 필요성을 없앨 수 있다.

[0040] 또한, 유도된 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 모노- 또는 디에스테르, 및 트리메틸실릴 에테르가 유용한 가교 결합제이다. 상기 조성물의 예로는 레조르시놀 모노벤조에이트, 비스페놀 AF의 디아세테이트, 술폰 디페놀의 디아세테이트, 및 히드로퀴논의 디아세테이트를 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본원 발명의 경화성 조성물은 또한 플루오로엘라스토머 100부 당 산 수용체 1 내지 30 중량부(바람직하게는 1 내지 7 부)를 포함한다. 산 수용체는 대표적으로는 강 유기 염기, 예를 들면 프로톤 스폰지(Proton Sponge)(등록상표)[알드리치 (Aldrich)로부터 입수가가능] 또는 옥시란 또는 무기 염기 예를 들면 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 이들 후자의 것들 중 2개 이상의 혼합물이다. 유용한 산 수용체인 금속 산화물 또는 수산화물은 수산화칼슘, 산화마그네슘, 산화납, 산화아연 및 산화칼슘을 포함한다. 수산화칼슘 및 산화마그네슘이 바람직하다.

[0042] 본원 발명의 경화성 조성물에 사용될 수 있는 가황 촉진제는 3차 술포늄염, 예를 들면 $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl]^-$ 및 $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$ 및 화학식 $R_5R_6R_7R_8Y^+X^-$ 의 4차 암모늄, 포스포늄, 아르소늄 및 스티보늄염을 포함한다 (여기서, Y는 인, 질소, 비소 또는 안티몬이고; R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 개별적으로 C_1 - C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 및 이들의 염소, 불소, 브롬, 시아노, -OR 및 -COOR 치환된 유사체이며, 이 때 R은 C_1 - C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐이고, X는 할라이드, 히드록시드, 술페이트, 술파이트, 카보네이트, 펜타클로로티오페놀레이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로실리케이트, 헥사플루오로포스페이트, 디메틸 포스페이트, 및 C_1 - C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬 및 알케닐 카르복실레이트 및 디카르복실레이트임). 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 히드록젠 술페이트, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 트리부틸알릴포스포늄 클로라이드, 트리부틸-2-메톡시프로필포스포늄 클로라이드, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 및 벤질디페닐(디메틸아미노) 포스포늄 클로라이드가 특히 바람직하다. 다른 유용한 촉진제로는 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드, 메틸트리부틸암모늄 클로라이드, 테트라프로필암모늄 클로라이드, 벤질트리옥틸포스포늄 브로마이드, 벤질트리옥틸포스포늄 클로라이드, 메틸트리옥틸포스포늄 아세테이트, 테트라옥틸포스포늄 브로마이드, 메틸트리페닐아르소늄 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐스티보늄 브로마이드, 4-클로로벤질트리페닐 포스포늄 클로라이드, 8-벤질-1,8-디아자비시클로 [5.4.0]-7-운데세노늄 클로라이드, 디페닐메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 알릴트리페닐-포스포늄 클로라이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, m-트리플루오로메틸-벤질트리옥틸포스포늄 클로라이드 및 미국 특허 제5,591,804호, 제4,912,171호, 제4,882,390호, 제4,259,463호, 제4,250,278호 및 제3,876,654호에 기재된 다른 4차 화합물을 들 수 있다. 사용되는 촉진제의 양은 플루오로엘라스토머 100 중량부 당 0.1 내지 20 중량부이다. 바람직하게는, 플루오로엘라스토머 100부 당 촉진제 0.5 내지 3.0부가 사용된다.

[0043] 임의로, 본원 발명의 경화성 조성물은 유기 퍼옥시드 및 다관능성(즉, 다불포화된) 공가교제 화합물의 혼합물 형태의 제2 경화제를 포함할 수 있다. 플루오로엘라스토머에 특히 효과적인 경화제인 유기 퍼옥시드의 예로는 50℃ 이상의 온도에서 분해되는 디알킬 퍼옥시드 또는 비스(디알킬 퍼옥시드)를 포함한다. 많은 경우, 퍼옥시 산소에 부착된 3차 탄소 원자를 갖는 디-t-부틸퍼옥시드를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 이들 중에서 특히, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산이 가장 유용하다. 다른 퍼옥시드는 디쿠밀 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트 및 디[1,3-디메틸-3-(t-부틸-퍼옥시)부틸]카보네이트와 같은 화합물로부터 선택될 수 있다. 상기 퍼옥시드와 협동하여 경화제를 제공하는 다관능성 공가교제는 메타크릴레이트, 알릴 화합물, 디비닐 화합물 및 폴리부타디엔을 포함한다. 공가교제의 구체적인 예로는 하기 화합물들 중 하나 이상을 들 수 있다: 트리알릴 시아누레이트; 트리알릴 이소시아누레이트; 트리스(디알릴아민-s-트리아진); 트리알릴 포스파이트; 헥사알릴 포스포르아미드, N,N-디알릴 아크릴아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 테레프탈아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 말론아미드; 트리비닐 이소시아누레이트; 2,4,6-트리비닐메틸트리실록산; 및 트리(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아누레이트. 퍼옥시드 경화제가 본원 발명의 화합물 중에 존재하는 경우, 유기 퍼옥시드는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.2 내지 7 중량부(바람직하게는 1 내지 3부)의 양으로 있고, 공가교제는 플루오로엘라스토머 100 부 당 0.1 내지 10(바람직하게는 2 내지 5) 중량부의 양으로 존재한다.

[0044] 본원 발명의 경화성 조성물은 엘라스토머 배합 및 가공처리에 일반적으로 사용되는 다른 첨가제들을 포함할 수 있다. 이들은 경화제의 첨가 전, 이와 동시에 또는 첨가 후에 조성물 내로 도입될 수 있다. 대표적인 첨가제

로는 충전제, 가소제, 가공조제, 항산화제, 안료 등을 들 수 있다. 첨가되는 상기 성분의 양은 경화된 조성물이 적용되는 구체적인 최종 사용 분야에 의존하게 된다. 충전제, 예를 들면 카본 블랙, 점토, 황산바륨, 탄산칼슘, 규산마그네슘 및 플루오로중합체는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 5 내지 100 중량부의 양으로 첨가된다. 사용되는 가소제의 양은 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.5 내지 5.0 중량부이다. 대표적인 가소제는 에스테르, 예를 들면 디옥틸 프탈레이트 및 디부틸 세바케이트를 포함한다. 가공조제는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.1 내지 2.0 중량부의 양으로 사용된다. 적합한 가공조제는 조성물의 가공처리를 돕는, 옥타데실아민, 테트라메틸렌 술폰, p-클로로페닐 술폰, 및 왁스, 예를 들면 카르나우바 왁스를 포함한다.

[0045] 플루오로엘라스토머, 폴리히드록시 경화제, 산 수용체, 촉진제 및 임의의 다른 성분들은 일반적으로 내부 믹서 또는 고무 밀에 의해 본원 발명의 경화성 조성물 내로 혼입된다. 다음에 생성되는 조성물은 조형화(예를 들면, 성형 또는 압출) 및 경화될 수 있다. 경화는 대표적으로는 약 150 내지 200 °C에서 1 내지 60분 동안 일어난다. 적합한 가열 및 경화 수단이 제공되어 있는 종래의 고무 경화 프레스, 금형, 압출기 등이 사용될 수 있다. 또한, 최적의 물리적 성질 및 치수 안정성을 위해서는, 성형된 또는 압출된 용품을 오븐 등 중에서 약 1 내지 48시간의 추가의 기간 동안, 대표적으로는 일반적으로 공기 분위기에서 약 180 내지 275°C에서 가열시키는 후 경화 작업을 행하는 것이 바람직하다.

[0046] 본원 발명의 중합체 및 본원 발명의 경화성 조성물은 매우 양호한 내염기성, 인장 특성 및 압축영구변형 내성을 갖는 경화된 플루오로엘라스토머를 생성시킨다. 상기 용품은 특히 자동차에 최종 사용시 가스켓, 시일 및 관재료로서의 용도를 갖는다.

[0047] 이제 본원 발명을 하기 실시태양을 통해 설명하고자 하며, 여기서 모든 부는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

실시예

[0048] 실시예에 기재한 조성물의 물리적 특성을 하기 시험 방법에 따라 측정하였다.

[0049] 이동 디스크 레오미터(MDR) ASTM D5289

실시예 1

[0051] 본원 발명의 중합체(중합체 1)을 잘 교반시킨 반응 용기에서 60°C에서 수행하여 반배치식 유화 중합에 의하여 제조하였다. 33리터의 수평 진동 반응기에 20리터의 탈이온, 탈산소화시킨 물, 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 150g, 및 70g의 소듐 포스페이트 디베이식 헵타히드레이트로 채웠다. 반응기를 60°C로 가열하고 다음에 테트라플루오로에틸렌(TFE) 96중량%, 프로필렌(P) 2중량% 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 경화 부위 단량체의 혼합물로 1.93 MPa로 가압하였다. 다음에 250ml 분취량의 수성 10중량% 암모늄 퍼슬페이트 개시제 용액을 첨가하였다. TFE 70중량%, P 20.0중량% 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 10.0중량%의 혼합물을 반응기에 공급하여 중합 내내 1.93MPa의 압력을 유지하였다. 반응 기간의 종점까지 개시제 용액을 5ml/hour로 연속적으로 공급하였다. 총 6000g의 단량체 혼합물이 반응기에 공급된 후, 단량체 첨가를 그만하고, 반응기에 잔류 단량체를 퍼징시켰다. 총 반응 시간은 약 60시간이었다. 알루미늄 포타슘 술페이트 용액을 첨가시켜 얻어진 플루오로엘라스토머 라텍스를 응고시키고, 여과하고 다음에 탈이온수로 세척하였다. 중합체 조각을 2일간 60°C에서 건조시켰다. 약 70중량%의 TFE 단위, 20중량%의 P 단위, 및 10중량%의 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 단위로 구성된 생성물은 비정질 엘라스토머이다. 무니 점도, ML-10(121°C)은 약 19이다.

대조구 A

[0053] 업계 종래의 대조구 중합체(대조 중합체 A)를 잘 교반시킨 반응 용기에서 60°C에서 수행하여 반배치식 유화 중합에 의하여 제조하였다. 33리터의 수평 진동 반응기에 20리터의 탈이온, 탈산소화시킨 물, 퍼플루오로헥실에틸 술폰산 200g, 및 18g의 소듐 히드록시드로 채웠다. 반응기를 60°C로 가열하고 다음에 테트라플루오로에틸렌(TFE) 95중량% 및 프로필렌(P) 5.0중량%의 혼합물로 2.07 MPa로 가압하였다. 다음에 326ml 분취량의 수성 개시제 용액을 첨가하였다. 이 용액은 10 중량% 암모늄 퍼슬페이트 및 3.5 중량% 소듐 히드록시드를 포함한다. TFE 77.8 중량%, P 22.2 중량%의 혼합물을 반응기에 공급하여 중합 내내 2.07 MPa의 압력을 유지하였다. 반응 기간의 종점까지 개시제 용액을 6ml/hour로 연속적으로 공급하였다. 총 8000g의 단량체 혼합물이 반응기에 공급된 후, 단량체 첨가를 그만하고, 반응기에 잔류 단량체를 퍼징시켰다. 총 반응 시간은 약 14시간이었다. 알

루미늄 포타슘 술페이트 용액을 첨가시켜 얻어진 플루오로엘라스토머 라텍스를 응고시키고, 여과하고 다음에 탈이온수로 세척하였다. 중합체 조각을 2일간 60℃에서 건조시켰다. 약 78 중량%의 TFE 단위 및 22 중량%의 P 단위로 구성된 생성물은 비정질 엘라스토머이다. 무니 점도, ML-10(121℃)은 약 32이다.

[0054] **실시예 2**

[0055] 통상의 2롤 고무 밀 상에서 엘라스토머 산업에서 사용되는 표준 혼합 기술을 사용하여, 본원 발명의 고무 100부당 100 중량부(본원 발명의 고무 100부당 중량부를 phr로 함)의 플루오로엘라스토머(앞서 제조한 중합체 1)를 비스페놀 AF 2 phr, 마그라이트(Maglite)[®] D 마그네슘 옥사이드[시.피.홀(C.P.Hall)에서 입수가능] 6phr, 테트라부틸암모늄 히드록시드 2.3phr 및 MT 카본 블랙 30 phr과 혼합하여 본원 발명의 경화성 조성물(샘플 1)을 만들었다. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 경화 부위 단량체 단위가 포함되지 않은 종래 업계의 플루오로엘라스토머(앞서 제조한 대조 중합체 A)를 사용한 점을 제외하고는 동일한 과정에 의하여 비교 경화성 조성물 (비교 샘플 A)를 만들었다.

[0056] 테스트 방법에 의하여 경화 특성을 MDR에 의해 측정하였다(177℃, 24분). 샘플 1은 테스트 동안에 토크(M)의 증가가 나타난 바와 같이 경화되었다. 하지만, 대조 샘플 A가 MDR에서 수행된 때 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 경화 부위 단량체 단위가 포함되지 않은 대조 중합체 B는 토크(M)의 측정가능한 증가의 부재에서 나타나듯이 이 조건에서 경화하지 않았다.