



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월18일

(11) 등록번호 10-1769657

(24) 등록일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C08L 27/12* (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)  
*C08K 5/24* (2006.01) *C08K 5/405* (2006.01)  
*C08L 27/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7028199

(22) 출원일자(국제) 2012년03월30일

심사청구일자 2017년01월13일

(85) 번역문제출일자 2013년10월25일

(65) 공개번호 10-2014-0021615

(43) 공개일자 2014년02월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/031726

(87) 국제공개번호 WO 2012/135785

국제공개일자 2012년10월04일

(30) 우선권주장

61/469,856 2011년03월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20130190456 A1

JP2003171520 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 델라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915  
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자

(72) 발명자

비쉬, 크리스토퍼, 존

미국 19348 펜실베니아주 켄네트 스퀘어 케일 레  
인 112

모르켄, 피터, 에이.

미국 19810 델라웨어주 월밍تون 웨일러스 벤드 6

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 경화성 플루오로탄성중합체 조성물

**(57) 요약**

니트릴-함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 갖는 플루오로탄성중합체를 포함하는 플루오로탄성중합체 조성물이 소정 하이드라지드 경화제로 경화된다. 하이드라지드는 일반식  $R^1C(O)NHNHR^2$  (여기서,  $R^1$ 은 알킬, 아릴, 벤질, 헤테로사이클, 플루오로알킬, 또는 H이고;  $R^2$ 는 H, 알킬, 아릴, 헤�테로사이클,  $CO_2R^3$ ,  $C(O)H$ , 또는  $CH_2R^4$ 이고;  $R^3$ 은 알킬,  $CH_2R^4$ , 아릴, 벤질, 또는 헤�테로사이클이고;  $R^4$ 는 플루오로알킬 기임)의 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

A) 니트릴 기 함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 플루오로탄성중합체; 및  
 B) 일반식  $R^1C(O)NHNHR^2$  (여기서, 상기 산소 원자는 황 원자로 선택적으로 대체될 수 있으며,  $R^1$ 은 벤질, 플루오로알킬, 또는 H이고;  $R^2$ 는 H, 알킬, 아릴, 헤테로사이클,  $CO_2R^3$ ,  $C(O)H$ , 또는  $CH_2R^4$ 이고;  $R^3$ 은 알킬,  $CH_2R^4$ , 아릴, 벤질, 또는 헤�테로사이클이고;  $R^4$ 는 플루오로알킬 기임)의 하이드라지드를 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

$R^1$ 은 H이고,  $R^2$ 는 H 또는  $CO_2R^3$ 이거나; 또는

$R^1$ 은 벤질이고,  $R^2$ 는 H 또는  $CO_2R^3$ 이거나; 또는

$R^1$ 은 플루오로알킬이고,  $R^2$ 는 H 또는  $CO_2R^3$

인 경화성 조성물.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 하이드라지드는 포름산 하이드라지드인 경화성 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 경화 촉진제를 추가로 포함하는 경화성 조성물.

#### 청구항 5

A) 니트릴 기 함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 플루오로탄성중합체; 및  
 B) 벤즈하이드라지드, 2-하이드록시벤즈하이드라지드, 아이소프탈산 다이하이드라지드 및 아이소니아지드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하이드라지드를 포함하는 경화성 조성물.

제5항에 있어서, 상기 하이드라지드는 벤즈하이드라지드, 2-하이드록시벤즈하이드라지드 및 아이소프탈산 다이하이드라지드로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 하이드라지드는 아이소니아지드로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 하이드라지드는 아이소니아지드로 이루어진 군으로부터 선택되는 경화성 조성물.

#### 청구항 8

제1항 또는 제5항의 조성물로부터 제조된 경화 물품.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 225°C 물에 168시간 이상 동안 노출 후에 ASTM D1414에 따라 측정된 부피 팽창률이 5% 미만이

고, ASTM D395에 따라 측정된 300°C, 70 시간, 15% 압축에서의 압축 변형률이 70% 미만인 경화 물품.

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

삭제

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

삭제

### 청구항 16

삭제

### 청구항 17

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 플루오로탄성중합체 조성물에 관한 것이며, 더욱 특히 경화제로서 소정 하이드라지드를 함유하는 플루오로탄성중합체 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 플루오로탄성중합체는 뛰어난 상업적 성공을 이루어왔으며, 가혹한 환경에 직면하는 매우 다양한 응용에, 특히 고온 및 공격적 화학물질에 대한 노출이 발생하는 최종 용도에 사용된다. 예를 들어, 이러한 중합체는 항공기 엔진용 시일(seal)에, 유정 굴착 장치에, 그리고 고온에서 작동하는 산업 장비를 위한 밀봉 요소에 흔히 사용된다.

[0003] 플루오로탄성중합체의 뛰어난 특성은 이러한 조성물 중의 중합체 골격의 대부분을 구성하는 공중합된 플루오르화 단량체 단위의 안정성 및 불활성에 주로 기인한다. 그러한 단량체에는 비닐리텐 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르가 포함된다. 탄성중합체성 특성을 완전히 발현시키기 위하여, 플루오로탄성중합체는 전형적으로 가교결합되며, 즉 가황처리된다. 이를 위해, 작은 백분율의 경화 부위 단량체가 플루오르화된 단량체 단위와 공중합된다. 적어도 하나의 니트릴 기를 함유하는 경화 부위 단량체, 예를 들어, 퍼플루오로-8-시아노-5-메틸-3,6-다이옥사-1-옥텐이 특히 바람직하다. 그러한 조성물은 미국 특허 제4,281,092호; 제4,394,489호; 제5,789,489호; 제5,789,509호 및 국제특허 공개 WO 2011084404 호에 기재되어 있다.

[0004] 비스아미독심 (미국 특허 제5,668,221호) 및 비스아미드라존 (미국 특허 제5,605,973호; 제5,637,648호)이 니트릴 기 경화 부위를 갖는 플루오로탄성중합체를 위한 가황처리제로서 사용되어 왔다. 이러한 경화는 스코치성 (scorched)일 수 있으며, 즉 가교결합이 조성물의 최종 형상화 전에 시작될 수 있다. 또한, 경화제는 고가의 시

재료로부터의 복잡한 다단계 합성을 필요로 한다.

[0005] 다른 질소 함유 친핵성 화합물이 니트릴 기 경화 부위를 갖는 플루오로탄성중합체를 가교결합하는 데 이용되어 왔다 (미국 특허 제6,638,999 B2호). 이러한 경화제 중 일부는 스코치성일 수 있는 한편, 다른 것들은 고무 밀링 온도에서 휘발성이다.

[0006] 웬던트 아미드라존 또는 아미독심 기를 갖는 플루오로중합체가 또한 공지되어 있다 (미국 특허 제7,300,985 B2호). 이러한 중합체는 가교결합을 형성하기 위해서 추가적인 중합체 개질 단계를 필요로 한다.

### 발명의 내용

[0007] 본 발명은 니트릴 기 경화 부위를 갖는 플루오로탄성중합체 및 경화제로서의 소정 하이드라지드를 포함하는 경화성 플루오로탄성중합체 조성물에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은,

[0008] A) 니트릴 기 함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 플루오로탄성중합체; 및

[0009] B) 일반식  $R^1C(O)NHNHR^2$  (여기서,  $R^1$ 은 알킬, 아릴, 벤질, 헤테로사이클, 플루오로알킬, 또는 H이고;  $R^2$ 는 H, 알킬, 아릴, 헤�테로사이클,  $CO_2R^3$ ,  $C(O)H$ , 또는  $CH_2R^4$ 이고;  $R^3$ 은 알킬,  $CH_2R^4$ , 아릴, 벤질, 또는 헤�테로사이클이고;  $R^4$ 는 플루오로알킬 기임)의 하이드라지드를 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 태양은 상기 조성물로부터 제조되는 경화 물품이다.

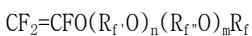
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 플루오로탄성중합체는 부분적으로 플루오르화되거나 퍼플루오르화될 수 있다. 플루오로탄성중합체는 바람직하게는, 플루오로탄성중합체의 총 중량을 기준으로, 25 내지 70 중량%의, 비닐리덴 플루오라이드 ( $VF_2$ ) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)일 수 있는 제1 단량체의 공중합된 단위를 함유한다. 플루오로탄성중합체 내의 나머지 단위는, 상기 제1 단량체와 상이하며, 플루오로단량체, 탄화수소 올레핀 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 추가의 공중합된 단량체로 구성된다. 플루오로단량체에는 불소-함유 올레핀 및 불소-함유 비닐 에테르가 포함된다.

[0012] 플루오로탄성중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 불소-함유 올레핀에는, 비닐리덴 플루오라이드 ( $VF_2$ ), 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (1-HPFP), 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (2-HPFP), 클로로트라이플루오로에틸렌 (CTFE) 및 비닐 플루오라이드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0013] 플루오로탄성중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 불소-함유 비닐 에테르에는 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 단량체로서 사용하기에 적합한 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르 (PAVE)에는 하기 화학식의 것들이 포함된다:

[화학식 I]



[0016] (여기서,  $R_f$  및  $R_f'$ 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고,  $m$  및  $n$ 은 독립적으로 0 내지 10이고,  $R_f$ 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임).

[0017] 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르의 바람직한 부류에는 하기 화학식의 조성물이 포함된다:

[화학식 II]

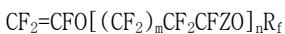


[0020] (여기서, X는 F 또는  $CF_3$ 이고,  $n$ 은 0 내지 5이고,  $R_f$ 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임).

[0021] 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르의 가장 바람직한 부류에는  $n$ 은 0 또는 1이고  $R_f$ 는 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유하는 그러한 에테르가 포함된다. 그러한 퍼플루오르화 에테르의 예에는 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐 에테르)(PEVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)(PPVE)가 포함된다. 다른

유용한 단량체에는 하기 화학식의 것들이 포함된다:

[0022] [화학식 III]



[0024] (여기서,  $\text{R}_f$ 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기이고,  $m$ 은 0 또는 1이고,  $n$ 은 0 내지 5이고, Z는 F 또는  $\text{CF}_3$ 임). 이러한 부류의 바람직한 구성원은,  $\text{R}_f$ 는  $\text{C}_3\text{F}_7$ 이고,  $m$ 은 0이고,  $n$ 은 1인 것들이다.

[0025] 추가의 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르 단량체에는 하기 화학식의 화합물들이 포함된다:

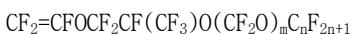
[0026] [화학식 IV]



[0028] (여기서,  $m$  및  $n$ 은 독립적으로 0 내지 10이고,  $p$ 는 0 내지 3이고,  $x$ 는 1 내지 5임). 이러한 부류의 바람직한 구성원에는  $n$ 은 0 내지 1이고,  $m$ 은 0 내지 1이고,  $x$ 는 1인 화합물들이 포함된다.

[0029] 유용한 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)의 다른 예에는,

[0030] [화학식 V]



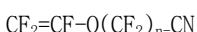
[0032] (여기서,  $n$ 은 1 내지 5이고,  $m$ 은 1 내지 3이며, 바람직하게는,  $n$ 은 1임)이 포함된다.

[0033] PAVE의 공중합된 단위가 본 발명에 사용되는 플루오로탄성중합체에 존재하는 경우, PAVE 함량은 플루오로탄성중합체의 총 중량을 기준으로 일반적으로 25 내지 75 중량%의 범위이다. 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)가 사용되는 경우에, 플루오로탄성중합체는 바람직하게는 30 내지 65 중량%의 공중합된 PMVE 단위를 함유한다.

[0034] 본 발명에 사용되는 플루오로탄성중합체에 유용한 탄화수소 올레핀에는 에틸렌 및 프로필렌이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 탄화수소 올레핀의 공중합된 단위가 플루오로탄성중합체에 존재하는 경우에, 탄화수소 올레핀은 일반적으로 4 내지 30 중량%이다.

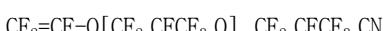
[0035] 플루오로탄성중합체는 적어도 하나의 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를, 일반적으로 0.1 내지 5 몰%의 양으로 추가로 함유한다. 이 범위는 바람직하게는 0.3 내지 1.5 몰%이다. 1종 초과의 경화 부위 단량체가 존재할 수 있지만, 가장 일반적으로는 하나의 경화 부위 단량체가 사용되며 이것은 적어도 하나의 니트릴 치환체 기를 함유한다. 적합한 경화 부위 단량체에는 니트릴-함유 플루오르화 올레핀 및 니트릴-함유 플루오르화 비닐 에테르가 포함된다. 유용한 니트릴-함유 경화 부위 단량체에는 하기에 나타낸 화학식들의 것들이 포함된다.

[0036] [화학식 VI]



[0038] (여기서,  $n$ 은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 6임);

[0039] [화학식 VII]



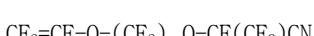
[0041] (여기서,  $n$ 은 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2임);

[0042] [화학식 VIII]



[0044] (여기서,  $x$ 는 1 내지 2이고,  $n$ 은 1 내지 4임); 및

[0045] [화학식 IX]



[0047] (여기서,  $n$ 은 2 내지 4임).

- [0048] 화학식 VIII의 것들이 바람직하다. 특히 바람직한 경화 부위 단량체는 니트릴 기 및 트라이플루오로비닐 에테르 기를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르이다. 가장 바람직한 경화 부위 단량체는,
- [0049] [화학식 X]
- [0050]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$
- [0051] 즉, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-다이옥사-1-옥텐) 또는 8-CNVE이다.
- [0052] 본 발명의 제1 태양은 A) 니트릴-함유 플루오르화 올레핀 및 니트릴-함유 플루오르화 비닐 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 니트릴 기-함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 플루오로탄성중합체; 및 B) 소정 하이드라지드를 포함하는 경화성 조성물이다. 하이드라지드는 모노-, 다이-, 또는 폴리-하이드라지드일 수 있다. 하이드라지드는 일반식  $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NHNHR}^2$  (여기서,  $\text{R}^1$ 은 알킬, 아릴, 벤질, 헤테로사이클, 플루오로알킬, 또는 H이고;  $\text{R}^2$ 는 H, 알킬, 아릴, 헤�테로사이클,  $\text{CO}_2\text{R}^3$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{H}$ , 또는  $\text{CH}_2\text{R}^4$ 이고;  $\text{R}^3$ 은 알킬,  $\text{CH}_2\text{R}^4$ , 아릴, 벤질, 또는 헤�테로사이클이고;  $\text{R}^4$ 는 플루오로알킬 기임)의 것이다. 알킬, 아릴, 벤질 또는 헤�테로사이클 기는 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 대체되어 있으며, 선택적으로 1개 이상의 산소 원자를 사슬 내에 함유 할 수 있다.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , 또는  $\text{R}^4$ 는 하이드라지드에 대한 1개, 2개 또는 그 이상의 부착점을 가져서 모노-, 다이-, 또는 폴리-하이드라지드를 제공할 수 있다. 분해되어 이러한 하이드라지드 중 하나를 형성하는 화합물이 또한 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 하이드라지드는 또한 염, 예를 들어, 벤조일하이드라진 하이드로클로라이드일 수 있다. 마지막으로, 산소 원자가 황으로 대체될 수 있다.
- [0053] 바람직한 하이드라지드에는  $\text{R}^1$ 은 알킬이고  $\text{R}^2$ 는 H인 것들;  $\text{R}^1$ 은 알킬이고  $\text{R}^2$ 는  $\text{CO}_2\text{R}^3$ 인 것들;  $\text{R}^1$ 은 아릴이고  $\text{R}^2$ 는 H인 것들;  $\text{R}^1$ 은 아릴이고  $\text{R}^2$ 는  $\text{CO}_2\text{R}^3$ 인 것들;  $\text{R}^1$ 은 헤테로사이클이고  $\text{R}^2$ 는 H인 것들;  $\text{R}^1$ 은 H이고  $\text{R}^2$ 는 H 또는  $\text{CO}_2\text{R}^3$ 인 것들;  $\text{R}^1$ 은 벤질이고  $\text{R}^2$ 는 H 또는  $\text{CO}_2\text{R}^3$ 인 것들; 및  $\text{R}^1$ 은 플루오로알킬이고  $\text{R}^2$ 는 H 또는  $\text{CO}_2\text{R}^3$ 인 것들이 포함된다.
- [0054] 이러한 하이드라지드 경화제의 특정 예에는 포름산 하이드라지드; 다이포르밀하이드라진; 벤즈하이드라지드; 아이소부티르산, 하이드라지드; 말론산 다이하이드라지드; 석신산 다이하이드라지드; 아디프산 다이하이드라지드; 1,3-이미다졸리딘다이프로판산, 4-(1-메틸에틸)-2,5-다이옥소-, 1,3-다이하이드라지드; 테트라데칸이산, 1,14-다이하이드라지드; 아이소니아지드; 2-하이드록시벤즈하이드라지드; 헥산이산, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-, 1,6-다이하이드라지드; 및 아이소프탈산 다이하이드라지드가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 더욱 바람직한 하이드라지드에는 포름산 하이드라지드; 벤즈하이드라지드; 아이소부티르산, 하이드라지드; 및 아이소니아지드가 포함된다.
- [0055] 이러한 하이드라지드는 중합체 사슬 결합된 니트릴 기의 이량체화를 야기하여 1,2,4-트라이아졸 고리를 형성하고, 따라서 플루오로탄성중합체를 가교결합함으로써 경화제로서 작용하는 것으로 이론화되어 있다. 하이드라지드는 하이드라진 또는 t-부틸 카르바제이트와 같은 경화제보다 덜 휘발성이어서, 하이드라지드 경화제는 혼합 및 형상화 공정 동안 소모될(fugitive) 가능성이 더 적다.
- [0056] 이러한 플루오로탄성중합체를 위한 주성분으로서, 또는 단지 경화제로서 유용하기 위해서, 하이드라지드의 수준은 플루오로탄성중합체 100부당 하이드라지드 약 0.05 내지 7부, 바람직하게는 플루오로탄성중합체 100부당 하이드라지드 약 0.1 내지 3부, 가장 바람직하게는 플루오로탄성중합체 100부당 하이드라지드 약 0.5 내지 2부이어야 한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "부"는 달리 지시되지 않는다면 중량부를 지칭한다.
- [0057] 하이드라지드의 적절한 수준은 경화 특성, 예를 들어, 경화성 조성물의 최대 이동 다이 레오미터 (moving die rheometer; MDR) 토크 및 최소 무니 스코치(Mooney scorch)를 나타내는 시간을 고려하여 선택될 수 있다. 최적 수준은 플루오로탄성중합체와 하이드라지드의 특정 조합에 따라 좌우될 것이다.
- [0058] 선택적으로, 경화 촉진제, 예를 들어, 경화 온도에서 암모니아를 방출하는 화합물이 하이드라지드 경화제와 함께 사용될 수 있다. 경화 온도에서 분해되어 암모니아를 방출하는 화합물의 예는 미국 특허 제6,281,296 B1호 및 미국 특허 출원 공개 제2011/00095969호에 개시되어 있다.

- [0059] 선택적으로, 니트릴 기 경화 부위를 갖는 플루오로탄성중합체를 가교결합하는 데 보통 사용되는 다른 경화제가, 하이드라지드에 더하여 사용될 수 있다. 그러한 다른 경화제의 예에는 다이아미노비스페놀 AF, 2,2-비스(3-아미노-4-아닐리노페닐)헥사플루오로프로판, 모노- 또는 비스-아미딘, 모노- 또는 비스-아미드라존, 모노- 또는 비스-아미독심, 또는 유기 퍼옥사이드 + 보조제(coagent)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0060] 의도된 서비스 조건에 대해 적절한 안정성을 갖는다면, 플루오로탄성중합체 배합에 전형적으로 사용되는 첨가제, 예를 들어, 카본 블랙, 플루오로중합체 미세분말, 안정제, 가소제, 윤활제, 충전제, 및 가공조제가 본 발명의 조성물에 포함될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 경화성 조성물은 표준 고무 배합 절차를 사용하여 플루오로탄성중합체, 하이드라지드 및 기타 성분들을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 2롤 고무 밀에서, 내부 혼합기 (예를 들어, 밴버리(Banbury)(등록상표) 내부 혼합기)에서, 또는 압출기에서 성분들을 혼합할 수 있다. 이어서, 열 및/또는 압력을 가하여 경화성 조성물을 가교결합할(경화시킬) 수 있다. 압축 성형이 이용되는 경우, 프레스 경화 사이클에는 일반적으로 후경화 사이클이 뒤따르는데, 후경화 사이클 동안에는 프레스 경화된 조성물이 300°C 초파의 승온에서 수시간 동안 가열된다.
- [0062] 본 발명의 경화성 조성물은 가스켓, 튜빙(tubing), 및 시일의 생성에 유용하다. 일반적으로 그러한 경화 물품은 압력 하에서 다양한 첨가제와 경화성 조성물의 배합된 제형을 성형하고, 일부를 경화시키고, 이어서 후경화 사이클을 거치게 함으로써 생성된다. 경화된 조성물은 탁월한 열안정성, 중기 및 화학물질 저항성을 갖는다. 168시간 이상, 바람직하게는 336시간 이상 동안 225°C 물에 노출 후 부피 팽창률 (ASTM D1414)은 5% 미만이다. 또한 300°C, 70시간, 15% 압축에서의 압축 변형률 (ASTM D395)은 70% 미만이다. 경화된 조성물은 반도체 소자를 제조하기 위한 시일 및 가스켓과 같은 응용에서, 그리고 고온 자동차 용도를 위한 시일에서 특히 유용하다.
- [0063] 니트릴 경화 부위를 함유하는 다른 플루오로중합체, 예를 들어, 플루오로플라스틱이 본 발명의 조성물 중의 플루오로탄성중합체를 대신 할 수 있다.
- [0064] 본 발명을 이제 소정 실시 형태에 의해 예시하는데, 여기서, 달리 명시되지 않는다면 모든 부는 중량 기준이다.
- [0065] 실시예
- [0066] 시험 방법
- [0067] 경화 특성
- [0068] 하기 조건 하에 몬산토(Monsanto) MDR 2000 장비를 사용하여 경화 특성을 측정하였다:
- [0069] 이동 다이 주파수: 1.66 Hz
- [0070] 오실레이션 진폭: ± 0.5도
- [0071] 온도: 달리 언급되지 않는다면, 190°C
- [0072] 샘플 크기: 직경이 38 mm (1.5 인치)인 디스크
- [0073] 시험 지속시간: 30분
- [0074] 하기 경화 파라미터를 기록하였다:
- [0075]  $M_H$ : 최대 토크 수준, dN · m 단위
- [0076]  $M_L$ : 최소 토크 수준, dN · m 단위
- [0077] Tc90: 최대 토크의 90%에 이르는 시간, 분
- [0078] 하기 실시예에 열거된 제형에 기재된 바와 같이, 적절한 첨가제와 배합된 탄성중합체로부터 시험 시편을 제조하였다. 배합은 고무 밀에서 수행하였다. 밀링된 조성물을 시트로 형성하고 10 g의 샘플을 디스크로 다이 컷팅하여 시험 시편을 형성하였다.
- [0079] ASTM D395에 따라 O-링 샘플의 압축 변형률을 결정하였다. 평균값이 보고되어 있다.
- [0080] 표에 지시된 시간 동안 ASTM D1414에 따라 225°C에서 물에서의 부피 팽창률을 측정하였다.
- [0081] 하기 플루오로탄성중합체 중합체를 실시예에 사용하였다:

- [0082] FFKM1 - 미국 특허 제5,789,489호에 기재된 일반적인 공정에 따라, 61.8 몰% 단위의 TFE, 37.4 몰% 단위의 PMVE 및 0.80 몰% 단위의 8-CNVE를 함유하는 삼원공중합체를 제조하였다.
- [0083] FFKM2 - FFKM1과 동일한 공정에 의해 제조하였으나, 74.7 몰% 단위의 TFE, 24.6 몰% 단위의 PMVE 및 0.70 몰% 단위의 8-CNVE를 함유하였다.
- [0084] 실시예 1
- [0085] 본 발명의 경화성 조성물을 표 I에 나타낸 비율로 2롤 고무 밀에서 배합하였다. 배합된 조성물은 표 I에서 실시예 1 (포름산 하이드라지드, 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 입수가능함)로 표시되어 있다. 배합된 조성물의 경화 특성이 또한 표 I에 나타나있다.
- [0086] 190°C의 온도에서 Tc90 + 5분 동안 경화성 조성물을 프레스 경화시킨 다음, 실온으로부터의 느린 온도 상승 후에 질소 분위기 하에 305°C의 온도에서 26시간 동안 후경화시켜 O-링을 제조하였다. 압축 변형률 값 및 부피 팽창률이 표 I에 보고되어 있다.
- [0087] 본 발명의 조성물의 부피 팽창률을 종래 기술의 조성물과 비교하기 위하여, 유사하지만 포름산 하이드라지드가 아니라 0.25 phr의 우레아를 경화제로서 함유하는 배합물로부터 O-링을 제조하였다. 우레아 경화된 O-링은, 225°C 물에 단지 168시간 노출 후에, 15.7%의 부피 팽창률을 나타내었다.
- [0088] [표 I]

제형 (phr) <sup>1</sup>	실시예 1
FFKM1	100
카본 블랙 MT N990	30
포름산 하이드라지드	0.50
경화 특성	
M <sub>L</sub> (dN·m)	5.2
M <sub>H</sub> (dN·m)	11.5
Tc90 (분)	16.3
300°C, 70 시간, 25% 압축에서의 압축 변형률 (%)	42.4
336 시간에서의 부피 팽창률 (%)	1.6

<sup>1</sup> 플루오로탄성 중합체 100 부당 부

[0089]

#### 실시예 2 내지 실시예 4

- [0090] 본 발명의 경화성 조성물을 표 II에 나타낸 비율로 2롤 고무 밀에서 배합하였다. 배합된 조성물은 표 II에서 실시예 2 (벤즈하이드라지드, 알파-에이사(Alfa-Aesar)로부터 입수가능함), 실시예 3 (아이소부티르산 하이드라지드, 오크우드 프로덕츠, 인크.(Oakwood Products, Inc.)로부터 입수가능함) 및 실시예 4 (아이소니아지드, 알파-에이사)로 표시되어 있다. 배합된 조성물의 경화 특성이 또한 표 II에 나타나있다. 실시예 1에 대해 개시된 것과 동일한 공정에 의해 O-링을 제조하였다. 압축 변형률 및 부피 팽창률 값이 또한 표 II에 나타나있다.

[0092]

[표 II]

제형 (phr)	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4
FFKM1	0	100	100
FFKM2	100	0	0
카본 블랙 MT N990	30	30	30
벤즈하이드라지드	1.0	0	0
아이소부티르산 하이드라지드	0	0.77	0
아이소니아지드	0	0	1.04
경화 특성			
M <sub>L</sub> (dN·m)	2.83	1.70	2.36
M <sub>H</sub> (dN·m)	11.92	9.83	12.77
T <sub>c90</sub> (분)	10.2	16.8	16.3
300℃, 70 시간, 15% 압축에서의 압축 변형률 (%)	34.9	57.1	55.6
168 시간에서의 부피 팽창률(%)	0.7	0.8	1.4

[0093]