



(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) 선행기술조사문헌

US20130190456 A1

JP2003171520 A

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

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

(72) 발명자

비쉬, 크리스토퍼, 존

미국 19348 펜실베이니아주 켄네트 스퀘어 웨일 레
인 112

모르겐, 피터, 에이.

미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 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, 헤테로사이클, CO_2R^3 , $C(O)H$, 또는 CH_2R^4 이고; R^3 은 알킬, CH_2R^4 , 아릴, 벤질, 또는 헤테로사이클이고; 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 헤테로사이클이고; 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 하이드라지드

를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 하이드라지드는 벤즈하이드라지드, 2-하이드록시벤즈하이드라지드 및 아이소프탈산 다이하이드라지드로 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℃ 물에 168시간 이상 동안 노출 후에 ASTM D1414에 따라 측정된 부피 팽창률이 5% 미만인

고, ASTM D395에 따라 측정된 300℃, 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 하이드라이드를 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 비닐리덴 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 니트릴기를 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 2011084404호에 기재되어 있다.

[0004] 비스아미독심(미국 특허 제5,668,221호) 및 비스아미드라존(미국 특허 제5,605,973호; 제5,637,648호)이 니트릴기 경화 부위를 갖는 플루오로탄성중합체를 위한 가황처리제로서 사용되어 왔다. 이러한 경화는 스코치성(scorchy)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] 펜던트 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, 헤테로사이클, CO_2R^3 , $C(O)H$, 또는 CH_2R^4 이고; R^3 은 알킬, CH_2R^4 , 아릴, 벤질, 또는 헤테로사이클이고; 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:

[0014] [화학식 I]

[0015] $CF_2=CFO(R_f'O)_n(R_f'O)_mR_f$

[0016] (여기서, R_f' 및 R_f' 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n은 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:

[0018] [화학식 II]

[0019] $CF_2=CFO(CF_2CFXO)_nR_f$

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

[0021] 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르의 가장 바람직한 부류에는 n은 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]
- [0023] $CF_2=CFO[(CF_2)_mCF_2CFZO]_nR_f$
- [0024] (여기서, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기이고, m 은 0 또는 1이고, n 은 0 내지 5이고, Z 는 F 또는 CF_3 임). 이러한 부류의 바람직한 구성원은, R_f 은 C_3F_7 이고, m 은 0이고, n 은 1인 것들이다.
- [0025] 추가의 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르 단량체에는 하기 화학식의 화합물들이 포함된다:
- [0026] [화학식 IV]
- [0027] $CF_2=CFO[(CF_2CF\{CF_3\}O)_n(CF_2CF_2CF_2O)_m(CF_2)_p]C_xF_{2x+1}$
- [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]
- [0031] $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_mC_nF_{2n+1}$
- [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 초과와 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]
- [0037] $CF_2=CF-O(CF_2)_n-CN$
- [0038] (여기서, n 은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 6임);
- [0039] [화학식 VII]
- [0040] $CF_2=CF-O[CF_2-CFCF_3-O]_n-CF_2-CFCF_3-CN$
- [0041] (여기서, n 은 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2임);
- [0042] [화학식 VIII]
- [0043] $CF_2=CF-[OCF_2CFCF_3]_x-O-(CF_2)_n-CN$
- [0044] (여기서, x 는 1 내지 2이고, n 은 1 내지 4임); 및
- [0045] [화학식 IX]
- [0046] $CF_2=CF-O-(CF_2)_n-O-CF(CF_3)CN$
- [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, R^1 은 알킬, 아릴, 벤질, 헤테로사이클, 플루오로알킬, 또는 H이고; R^2 는 H, 알킬, 아릴, 헤테로사이클, CO_2R^3 , $\text{C}(\text{O})\text{H}$, 또는 CH_2R^4 이고; R^3 은 알킬, CH_2R^4 , 아릴, 벤질, 또는 헤테로사이클이고; R^4 는 플루오로알킬 기임)의 것이다. 알킬, 아릴, 벤질 또는 헤테로사이클 기는 할로젠, 에테르, 또는 아마이드 기와 같은, 그러나 이로 한정되지 않는 추가의 작용기를 함유할 수 있다. 플루오로알킬 기는 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 대체되어 있으며, 선택적으로 1개 이상의 산소 원자를 사슬 내에 함유할 수 있다. R^1 , R^2 , R^3 , 또는 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 R^1 은 알킬이고 R^2 는 H인 것들; R^1 은 알킬이고 R^2 는 CO_2R^3 인 것들; R^1 은 아릴이고 R^2 는 H인 것들; R^1 은 아릴이고 R^2 는 CO_2R^3 인 것들; R^1 은 헤테로사이클이고 R^2 는 H인 것들; R^1 은 H이고 R^2 는 H 또는 CO_2R^3 인 것들; R^1 은 벤질이고 R^2 는 H 또는 CO_2R^3 인 것들; 및 R^1 은 플루오로알킬이고 R^2 는 H 또는 CO_2R^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; 테트라테칸이산, 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-트리아졸 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, 가스제, 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, 뱅버리(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℃ 초과 온도에서 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, 증기 및 화학물질 저항성을 갖는다. 168시간 이상, 바람직하게는 336시간 이상 동안 225℃ 물에 노출 후 부피 팽창률 (ASTM D1414)은 5% 미만이다. 또한 300℃, 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 대신할 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: $\pm 0.5^\circ$
- [0071] 온도: 달리 언급되지 않는다면, 190℃
- [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] T_{c90} : 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 커팅하여 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℃에서 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℃의 온도에서 Tc90 + 5분 동안 경화성 조성물을 프레스 경화시킨 다음, 실온으로부터의 느린 온도 상승 후에 질소 분위기 하에 305℃의 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℃ 물에 단지 168시간 노출 후에, 15.7%의 부피 팽창률을 나타내었다.

[0088] [표 I]

제형 (phr) ¹	실시예 1
FFKM1	100
카본 블랙 MT N990	30
포름산 하이드라지드	0.50
경화 특성	
M _L (dN·m)	5.2
M _H (dN·m)	11.5
Tc90 (분)	16.3
300℃, 70 시간, 25% 압축에서의 압축 변형률 (%)	42.4
336 시간에서의 부피 팽창률 (%)	1.6

¹ 플루오로탄성중합체 100 부당 부

[0089]

[0090] 실시예 2 내지 실시예 4

[0091] 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]

제 형 (phr)	실 시 예 2	실 시 예 3	실 시 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 _I (dN·m)	2.83	1.70	2.36
M _{II} (dN·m)	11.92	9.83	12.77
Tc90 (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]