(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163690
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08K 5/136 (2006.01) *C08L 27/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034294
(22) 출원일자(국제) 2023년04월04일
심사청구일자 2024년10월15일
(85) 번역문제출일자 2024년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/013947
(87) 국제공개번호 WO 2023/195469
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-063107 2022년04월05일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
가와사키 가즈요시
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
시모스키 다쿠미
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **불소 고무 가교용 조성물 및 성형품**

(57) 요 약

불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가, 2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상이며, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 갖는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고, 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 불소 고무 가교용 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 5/13 (2013.01)
C08K 5/136 (2013.01)
C08L 27/16 (2013.01)

(72) 발명자
요시자키 사토루
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
다케무라 고헤이
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
이시노 유타
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
야마우치 아키요시
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
이리에 마사키
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
시오미 게이스케
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
기시카와 요스케
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1 쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내

(30) 우선권주장
JP-P-2022-097467 2022년06월16일 일본(JP)
JP-P-2022-126461 2022년08월08일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가,

2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상이며, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고,

화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염

으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 2

불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가,

2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고, 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며,

화합물(b1)의 Fedors의 방정식에 의해 계산되는 용해도 파라미터(SP값)가, 12.1 내지 17.8$(cal/cm^3)^{1/2}$이며,

화합물(b1)의 상기 히드록시기의 산소 원자와, 상기 히드록시기가 직접 결합하는 상기 탄소 원자의 거리(O-C간 결합 거리 L)가, 1.357 내지 1.369Å인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

치환기(α)의 Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물(b1)의 상기 방향족환이, 다환식 방향족 탄화수소환 또는 다환식 방향족 복소환이며, 치환기(α)가, 이들 방향족환에 직접 결합하고 있는, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물(b1)의 상기 방향족환으로서, 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 직접 결합한 적어도 1개의 벤젠환을 갖고 있고, 상기 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는, 불소 고무 가교용 조성물.

(H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

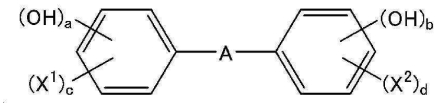
(H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

(H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결합하고 있다

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물(b1)이, 축합 다환식 탄화수소환, 다환식 방향족 복소환 및 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 불소 고무 가교용 조성물.



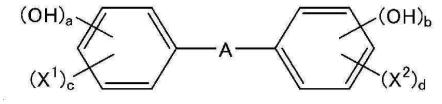
(b1)

(식 중, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물(b1)이, 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물인, 불소 고무 가교용 조성물.



(b1)

(식 중, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

청구항 8

제7항에 있어서,

일반식 (b1)에 있어서, 동일한 벤젠환에 직접 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는, 불소 고무 가교용 조성물.

(H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

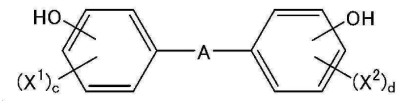
(H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

(H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결합하고 있다

청구항 9

제7항에 있어서,

화합물(b1)이, 일반식 (b1-a)로 나타내어지는 화합물인, 불소 고무 가교용 조성물.



(b1-a)

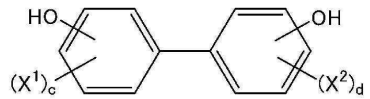
(식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오

카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

청구항 10

제7항에 있어서,

화합물(b1)이, 일반식 (b1-b)로 나타내어지는 화합물인, 불소 고무 가교용 조성물.



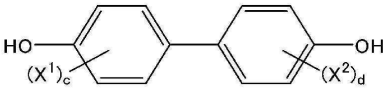
(b1-b)

(식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

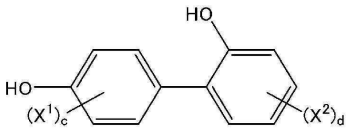
청구항 11

제7항에 있어서,

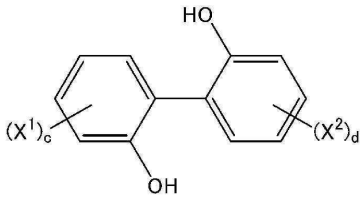
화합물(b1)이, 일반식 (b1-1), 일반식 (b1-2) 및 일반식 (b1-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물인, 불소 고무 가교용 조성물.



(b1-1)



(b1-2)



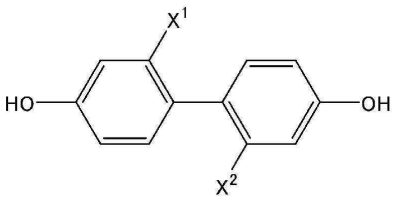
(b1-3)

(각 식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

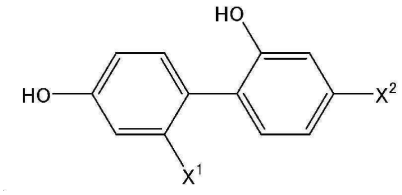
청구항 12

제7항에 있어서,

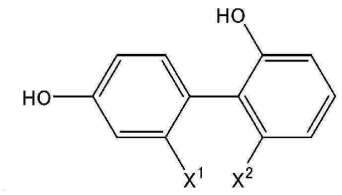
화합물(b1)이, 일반식 (b1-1-1), 일반식 (b1-2-1), 일반식 (b1-2-2), 일반식 (b1-3-1), 일반식 (b1-3-2) 및 일반식 (b1-3-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물인, 불소 고무 가교용 조성물.



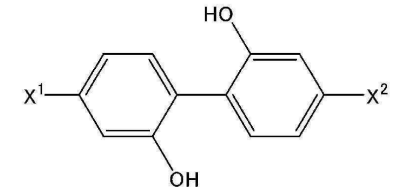
(b1-1-1)



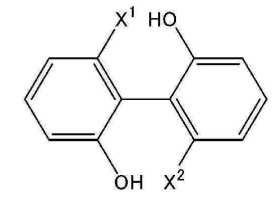
(b1-2-1)



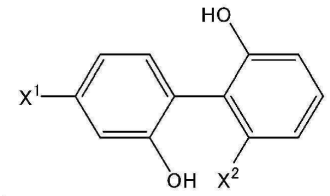
(b1-2-2)



(b1-3-1)



(b1-3-2)



(b1-3-3)

(각 식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

치환기(α)가, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 알콕시카르보닐기, 및, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

불소 고무(a)가, 비닐리덴플루오라이드 단위를 포함하는, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

가교제(b)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 10질량부인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

가교 촉진제(c)를 더 함유하고, 가교 촉진제(c)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 10질량부인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

수산제(d)를 더 함유하고, 수산제(d)가, 금속 산화물, 금속 수산화물, 알칼리 금속 규산염, 약산의 금속염 및 하이드로탈사이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

수산제(d)를 더 함유하고, 수산제(d)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 50질량부인, 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 불소 고무 가교용 조성물로부터 얻어지는 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 불소 고무 가교용 조성물 및 성형품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 특허문헌 1에는, 최종적 경화성 조성물 중의 필수 성분으로서, 불소화 엘라스토머의 가교제 또는 보조 경화제로서 작용할 수 있는 방향족 폴리히드록시 화합물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공고 소64-418호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 개시에서는, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 겸비하는 성형품을 얻을 수 있는 불소 고무 가교용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 개시의 제1 관점에 의하면, 불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가, 2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상이며, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고, 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

발명의 효과

[0006] 본 개시에 의하면, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 겸비하는 성형품을 얻을 수 있는

불소 고무 가교용 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 이하, 본 개시의 구체적인 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0008] 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물은, 불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유한다.

[0009] 특허문헌 1에는, 가교제 또는 보조 경화제로서 작용할 수 있는 임의의 공지 방향족 폴리히드록시 화합물에 관하여, 가장 유용한 방향족 폴리페놀의 1개는 비스페놀 AF로서 알려져 있는 헥사플루오로이소프로필리덴-비스(4-히드록시벤젠)인 비스페놀 화합물인 것이 기재되어 있다.

[0010] 특정의 화합물을 가교제로서 사용함으로써, 예를 들어 비스페놀 AF 등의 종래의 가교제를 사용하는 경우에 비해, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 겸비하는 성형품이 얻어지는 것으로 밝혀졌다. 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물은, 이와 같은 새로운 지견에 기초하여 완성된 조성물이다.

[0011] 이하, 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물의 각 성분에 대하여, 설명한다.

[0012] (a) 불소 고무

[0013] 본 개시에서 사용하는 불소 고무로서는, 폴리올 가교 가능한 불소 고무가 바람직하다. 폴리올 가교 가능한 불소 고무는, 폴리올 가교 가능한 부위를 갖는 불소 고무이다. 본 개시에 있어서, 불소 고무란, 비정질 플루오로폴리머이다. 「비정질」이란, 플루오로폴리머의 시차 주사 열량 측정〔DSC〕(승온 속도 20℃/분) 혹은 시차 열분석〔DTA〕(승온 속도 20℃/분)에 있어서 나타난 융해 피크(ΔH)의 크기가 4.5J/g 이하인 것을 말한다. 불소 고무는, 가교함으로써, 엘라스토머 특성을 나타낸다. 엘라스토머 특성이란, 폴리머를 연신할 수 있고, 폴리머를 연신하는 데 필요로 되는 힘이 이미 적용되지 않게 되었을 때, 그 원래의 길이를 유지할 수 있는 특성을 의미한다.

[0014] 폴리올 가교 가능한 부위로서는, 비닐리덴플루오라이드(VdF) 단위를 갖는 부위 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가교제(b)를 사용하는 것에 의한 효과가 발휘되기 쉽기 때문에, VdF 단위를 포함하는 불소 고무가 바람직하다.

[0015] 폴리올 가교 가능한 부위를 갖는 불소 고무로서는, 비퍼플루오로 불소 고무, 주쇄에 $-CH_2-$(메틸렌기)를 함유하는 불소 고무 등을 들 수 있다. 폴리올 가교 가능한 부위를 갖는 불소 고무는, 예를 들어

[0016] 일본 특허 공개 제2003-277563호 공보에 기재된 극성 말단기가 실질적으로 없는 불화비닐리덴(VDF)계 플루오로 엘라스토머,

[0017] 일본 특허 공표 제2018-527449호 공보에 기재된 불화비닐리덴(VDF)에서 유래되는 반복 단위 및 적어도 1종의 추가의 (퍼)불소화 모노머에서 유래되는 반복 단위를 포함하는 불화비닐리덴 베이스 플루오로 엘라스토머,

[0018] 일본 특허 공개 평7-316377호 공보에 기재된 67중량% 미만의 소량의 불소를 갖고, 40 내지 68중량%의 불화비닐리덴(VDF) 단위와, 20 내지 50중량%의 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위를, 합계로 100이 되도록 함유하고, 임의로, 불포화 에틸렌을 갖는 1개 또는 그 이상의 코모노머류를 함유하여 이루어지는 100부(phr)의 경화 플루오로 엘라스토머

[0019] 등이어도 된다.

[0020] 폴리올 가교 가능한 부위를 갖는 불소 고무로서는, VdF계 불소 고무, 측쇄 및/또는 주쇄에 폴리올 가교 가능한 관능 부위를 갖는 고무 등을 들 수 있다. VdF계 불소 고무로서는, 테트라플루오로에틸렌(TFE)/프로필렌/VdF계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)/VdF계 불소 고무, VdF/HFP계 불소 고무, VdF/TFE/HFP계 불소 고무 등을 들 수 있다. 이들 폴리올 가교 가능한 부위를 갖는 불소 고무를 각각 단독으로 또는 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있다.

[0021] VdF계 불소 고무로서는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0022] $-(M^1)-(M^2)-(N^1)-$ (1)

[0023] (식 중, 구조 단위 M^1은 비닐리덴플루오라이드(m^1) 유래의 구조 단위이며, 구조 단위 M^2는 불소 함유 에틸렌성

단량체(m^2) 유래의 구조 단위이며, 구조 단위 N^1은 단량체(m^1) 및 단량체(m^2)와 공중합 가능한 단량체(n^1) 유래의 반복 단위임)

[0024] 일반식 (1)로 표시되는 VdF계 불소 고무 중에서도, 구조 단위 M^1을 30 내지 85몰%, 구조 단위 M^2를 55 내지 15몰% 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 구조 단위 M^1은 50 내지 80몰%, 구조 단위 M^2는 50 내지 20몰%이다. 구조 단위 N^1은, 구조 단위 M^1과 구조 단위 M^2의 합계량에 대하여, 0 내지 20몰%인 것이 바람직하다.

[0025] 불소 함유 에틸렌성 단량체(m^2)로서는, 1종 또는 2종 이상의 단량체를 이용할 수 있고, 예를 들어 TFE, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 트리플루오로에틸렌, HFP, 트리플루오로프로필렌, 테트라플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로부텐, 테트라플루오로이소부텐, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE), 일반식 (2):

[0026] $CF_2=CFO(Rf^1O)_q(Rf^2O)_rRf^3$ (2)

[0027] (식 중, Rf^1 및 Rf^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지된 퍼플루오로알킬렌기, Rf^3은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지된 퍼플루오로알킬기, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 6의 정수(단 $0<q+r\leq6$을 충족시킴)임)로 표시되는 불소 함유 단량체, 일반식 (3):

[0028] $CHX^{11}=CX^{12}Rf^4$ (3)

[0029] (식 중, X^{11} 및 X^{12}는, 한쪽이 H이며, 다른 쪽이 F이며, Rf^4는 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기임)으로 표시되는 불소 함유 단량체, 불화 비닐 등의 불소 함유 단량체를 들 수 있지만, 이들 중에서도 TFE, HFP, PAVE가 바람직하다.

[0030] 단량체(n^1)로서는, 단량체(m^1) 및 단량체(m^2)와 공중합 가능한 것이면, 어떠한 것이어도 되지만, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 알킬비닐에테르, 가교 부위를 부여하는 단량체, 비스올레핀 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 각각 단독으로 또는 임의로 조합시켜 사용할 수 있다.

[0031] 이와 같은 가교 부위를 부여하는 단량체로서는, 일반식 (4):

[0032] $CY^1_2=CY^1-Rf^5CHR^1X^{41}$ (4)

[0033] (식 중, Y^1은, 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 $-CH_3$, Rf^5는, 플루오로알킬렌기, 퍼플루오로알킬렌기, 플루오로폴리옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기, R^1은, 수소 원자 또는 $-CH_3$, X^{41}은, 요오드 원자 또는 브롬 원자)로 표시되는 요오드 또는 브롬 함유 단량체, 일반식 (5):

[0034] $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^{51}$ (5)

[0035] (식 중, m은, 0 내지 5의 정수, n은, 1 내지 3의 정수, X^{51}은, 시아노기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 브롬 원자, 요오드 원자)로 표시되는 단량체, 일반식 (6):

[0036] $CH_2=CH(CF_2)_pI$ (6)

[0037] (식 중, p는 1 내지 10의 정수)으로 표시되는 단량체 등을 들 수 있고, 예를 들어 일본 특허 공고 평5-63482호 공보, 일본 특허 공개 평7-316234호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 퍼플루오로(6,6-디히드로-6-요오도-3-옥사-1-헥센)이나 퍼플루오로(5-요오도-3-옥사-1-펜텐) 등의 요오드 함유 단량체, 일본 특허 공개 평4-217936호 공보에 기재된 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 등의 요오드 함유 단량체, 일본 특허 공개 소61-55138호 공보에 기재되어 있는 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로-1-부텐 등의 요오드 함유 단량체, 일본 특허 공개 평4-505341호 공보에 기재되어 있는 브롬 함유 단량체, 일본 특허 공개 평4-505345호 공보, 일본 특허 공개 평5-500070호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 시아노기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체, 알콕시카르보닐기 함유 단량체 등을 들 수 있다. 이들을 각각 단독으로 또는 임의로 조합시켜 사용할 수 있다.

[0038] 또한 비스올레핀 화합물로서는 일본 특허 공개 평8-12726호 공보에 기재된 것을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 VdF계 불소 고무로서 구체적으로는, VdF/HFP계 고무, VdF/HFP/TFE계 고무, VdF/TFE/PAVE계 불소 고무, VdF/CTFE계 고무, VdF/CTFE/TFE계 고무 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0040] 측쇄 및/또는 주쇄에 폴리올 가교 가능한 관능 부위를 갖는 고무로서는, 일본 특허 공개 소60-44511호 공보 또는 일본 특허 제3890630호 공보에 기재된 테트라플루오로에틸렌(TFE)/퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE)/$R^1CH=CR^2R^3$(식 중 R^1 및 R^2는 수소 및 불소에서 독립적으로 선택되며, 그리고 R^3은 수소, 불소, 알킬 및 퍼플루오로알킬에서 독립적으로 선택됨)으로 표시되는 경화 부위 단량체로 이루어지는 공중합 단위로 구성되는 고무, 측쇄 및/또는 주쇄에 이중 결합을 갖는 고무 등을 들 수 있다.

[0041] 이들 중에서도, 불소 고무로서는, VdF와 다른 적어도 1종의 불소 함유 모노머로 이루어지는 불소 고무인 것이 바람직하고, 특히 VdF/HFP계 불소 고무, VdF/TFE/HFP계 불소 고무, 및, VdF/TFE/PAVE계 불소 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 고무인 것이 바람직하고, VdF/HFP계 불소 고무, 및, VdF/TFE/HFP계 불소 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 고무인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 불소 고무는, 121℃에서의 무니 점도(ML1+10(121℃))가, 1 이상인 것이 바람직하고, 3 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 200 이하인 것이 바람직하고, 170 이하인 것이 보다 바람직하고, 150 이하인 것이 더욱 바람직하고, 130 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 100 이하인 것이 특히 바람직하다. 무니 점도는, ASTM D1646-15 및 JIS K6300-1:2013에 준거하여 측정한다.

[0043] 불소 고무는, 불소 함유율이 50 내지 75질량%인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 내지 73질량%이며, 더욱 바람직하게는 63 내지 72질량%이다. 불소 함유율은, 불소 고무를 구성하는 단량체 단위의 조성비로부터 계산에 의해 구할 수 있다.

[0044] 불소 고무는, 유리 전이 온도가 -50 내지 0℃인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량계를 사용하여, 시료 10mg을 20℃/min으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 교점을 나타내는 온도를 유리 전이 온도로서 구할 수 있다.

[0045] 이상 설명한 불소 고무는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0046] (b) 가교제

[0047] 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물은, 가교제를 함유한다. 본 개시에 있어서는, 제1 가교제 또는 제2 가교제를 사용한다.

[0048] 본 개시에서 사용하는 제1 가교제는,

[0049] 2 이상의 방향족환, 방향족환에 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상이며, 방향족환에 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고,

[0050] 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염

[0051] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다.

[0052] 본 개시에서 사용하는 제2 가교제는,

[0053] 2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고, 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며,

[0054] 화합물(b1)의 Fedors의 방정식에 의해 계산되는 용해도 파라미터(SP값)가, 12.1 내지 17.8$(cal/cm^3)^{1/2}$이며,

[0055] 화합물(b1)의 상기 히드록시기의 산소 원자와, 상기 히드록시기가 직접 결합하는 상기 탄소 원자의 거리(O-C간 결합 거리 L)가, 1.357 내지 1.369Å이다.

[0056] 치환기(α)에는, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기는 포함되지 않는다. 「이들 기를 포함하는 기」란, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기 또는 산기를, 그 구조의 일부로서 포함하는 기를 의미한

다.

[0057] 산기란, 프로톤으로서 전리할 수 있는 수소 원자를 갖는 기이다. 본 개시에 있어서, 산기에는, 이 수소 원자가 다른 원자(예를 들어 알칼리 금속 원자 등)에 의해 치환된 산 염기도 포함된다. 산기로서는, 예를 들어 옥소산기(히드록시기(-OH)와 옥소기(=O)가 결합한 원자를 갖고 있고, 또한, 히드록시기가 프로톤을 방출할 수 있는 기)를 들 수 있다. 산기의 전형례는, 카르복시기, 술포기, 술피노기, 인산기, 포스폰산기, 이들의 산염기 등이다.

[0058] 일 실시 형태에 있어서, 화합물(b1)이 갖는 치환기(α)는, 1가의 치환기이며, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상의 범위 내에 있는 치환기이다. 치환기(α)는, 화합물(b1)이 갖는 방향족환에 직접 결합하고 있으며, 따라서, 방향족환에 결합하고 있는 히드록시기의 전자 밀도에 영향을 주고, 이 작용에 의해, 불소 고무 가교용 조성물로부터 얻어지는 성형품의 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 향상시키는 것으로 추측된다.

[0059] 화합물(b1)에 있어서의 치환기(α)의 총수는, 1 내지 6이며, 바람직하게는 2 내지 4이며, 보다 바람직하게는 2 내지 3이며, 더욱 바람직하게는 2이다. 치환기(α)의 수가 너무 많으면, 가교 반응이 충분히 진행되지 않아, 원하는 물성을 갖는 성형품이 얻어지지 않는다.

[0060] 화합물(b1)에 있어서의 치환기(α)의 결합 위치는, 특별히 한정되지는 않고, 화합물(b1)이 갖는 방향족환을 구성하는 탄소 원자의 어느 것에도 결합할 수 있지만, 화합물(b1)이 갖는 히드록시기가 적절한 전자 밀도로 되는 위치에 결합하는 것이 바람직하다. 화합물(b1)이 갖는 2 이상의 방향족환 중 적어도 2개의 방향족환의 각각에 대하여, 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 치환기(α)의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값은, 0.03 이상이며, 바람직하게는 0.05 이상이며, 보다 바람직하게는 0.10 이상이며, 바람직하게는 1.40 이하이며, 보다 바람직하게는 1.00 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.80 이하이다. 치환기(α)의 치환기 상수 σm 및 σp의 양쪽의 값이 너무 작아도 너무 커도, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 겸비하는 성형품을 얻는 것이 곤란해진다.

[0062] 일 실시 형태에 있어서, 치환기(α)의 치환기 상수 σm의 값이, 0.03 이상이며, 바람직하게는 0.05 이상이며, 보다 바람직하게는 0.10 이상이며, 바람직하게는 1.40 이하이며, 보다 바람직하게는 1.00 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.80 이하이다.

[0063] 일 실시 형태에 있어서, 치환기(α)의 치환기 상수 σp의 값이, 0.03 이상이며, 바람직하게는 0.05 이상이며, 보다 바람직하게는 0.10 이상이며, 바람직하게는 1.40 이하이며, 보다 바람직하게는 1.00 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.80 이하이다.

[0064] 화합물(b1)이, 방향족환으로서, 1 이상의 벤젠환을 갖는 경우, 적어도 1개의 벤젠환에 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0065] 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 적어도 1개의 벤젠환에 직접 결합하고 있고, 게다가, 치환기(α)가 상기 범위 내의 치환기 상수 σm을 갖는 경우, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0066] 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 적어도 1개의 벤젠환에 직접 결합하고 있고, 게다가, 치환기(α)가 상기 범위 내의 치환기 상수 σp를 갖는 경우, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토 또는 메타의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0067] 화합물(b1)이, 방향족환으로서, 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 직접 결합한 적어도 1개의 벤젠환을 갖고 있는 경우, 해당 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하다.

[0068] (H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

[0069] (H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

[0070] (H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결합하고 있다

[0071] 화합물(b1)이 2 이상의 방향족환을 갖고 있고, 적어도 1개의 방향족환이 벤젠환인 경우, 적어도 1개의 벤젠환에 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서는, 해당 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하고, 해당 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하는 것이 보다 바람직하다.

[0072] 화합물(b1)이 2 이상의 방향족환을 갖고 있고, 적어도 2개의 방향족환이 벤젠환인 경우, 적어도 2개의 벤젠환에 대하여, 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서는, 적어도 2개의 벤젠환 중,

[0073] 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하고,

[0074] 1개의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하고, 또한, 상기 벤젠환과는 상이한 다른 1개의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 보다 바람직하고,

[0075] 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하는 것이 더욱 바람직하다.

[0076] 화합물(b1)이 2개의 방향족환을 갖고 있고, 2개의 방향족환 모두가 벤젠환인 경우, 2개의 벤젠환의 양쪽에, 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서는, 2개의 벤젠환 중,

[0077] 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하고,

[0078] 한쪽의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하고, 또한, 다른 쪽의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 보다 바람직하고,

[0079] 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하는 것이 더욱 바람직하다.

[0080] Hammett칙은, 벤젠 유도체의 반응 또는 평형에 미치는 치환기의 영향을 정량적으로 논하기 위해 1935년 L. P. Hammett에 의해 제창된 경험칙이지만, 이것은 오늘 널리 타당성이 인정되고 있다. Hammett칙에 요구된 치환기 상수에는 σp값과 σm값이 있고, 이들 값은 많은 일반적인 성서에서 찾을 수 있지만, 본 발명에 있어서는, Chem. Rev., 1991년, 91권, 165 내지 195페이지 중 「TABLE1 Hammett and Modified Swain-Lupton Constants」에 기재된 값을 채용한다. 또한, 상기 문헌에 기재되어 있지 않은 치환기에 대해서는, 문헌 「The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives」(J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1, 96-103)에 기재된 계산 방법에 따라서 산출된 값을 채용한다.

[0081] 또한, 화합물(b1)에는, 벤젠 유도체가 아닌 물도 포함되지만, 치환기의 전자효과를 나타내는 척도로서, 치환 위치에 관계없이 σm값 및 σp값을 사용한다. 본 개시에 있어서는, σm값 및 σp값을 이와 같은 의미로 사용한다.

[0082] 치환기(α)로서, 구체적으로는, 일부가 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 알콕시카르보닐기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 일부가 불소화된 알콕시카르보닐기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 퍼플루오로알콕시카르보닐기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 일부가 불소화된 알콕시기, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알콕시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 아실옥시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 일부가 불소화된 아실옥시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 퍼플루오로아실옥시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 일부가 불소화된 아실기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 퍼플루오로아실기, 탄소수 1 내지 5의 알킬술포닐기, 탄소수 1 내지 5의 일부가 불소화된 알킬술포닐기, 탄소수 1

내지 5의 퍼플루오로알킬술포닐기, 트리메톡시실릴기 등을 들 수 있다.

[0083] 치환기(α)로서는, 탄소수 1 내지 5의 일부가 불소화된 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 알콕시카르보닐기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기, 및, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 1 내지 5의 아실옥시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 알콕시카르보닐기, 및, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자 및 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하고, 트리플루오로메틸기, 불소 원자, 염소 원자 및 아세틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 더욱더 바람직하고, 트리플루오로메틸기, 불소 원자 및 아세틸기가 특히 바람직하다.

[0084] 화합물(b1)이 갖는 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 결합하는 수소 원자는, 치환기(α) 이외의 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있지 않아도 되지만, 히드록시기를 적절한 전자 밀도로 하는 치환기(α)의 작용을 손상시키지 않도록, 치환기(α) 이외의 치환기에 의해 치환되어 있지 않은 것이 바람직하다.

[0085] 화합물(b1)이 갖는 히드록시기의 총수는, 2 이상이며, 바람직하게는 2 내지 4이며, 보다 바람직하게는 2 내지 3이며, 더욱 바람직하게는 2이다.

[0086] 일 실시 형태에 있어서, 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값)는, 12.1 내지 17.8$(cal/cm^3)^{1/2}$이며, 화합물(b1)의 O-C간 결합 거리 L은, 1.357 내지 1.369Å이다.

[0087] 용해도 파라미터(SP값)는, 바람직하게는 12.5$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이상이며, 바람직하게는 16.5$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하이며, 보다 바람직하게는, 16.0$(cal/cm^3)^{1/2}$ 이하이다.

[0088] 화합물(b1)의 O-C간 결합 거리 L은, 1.357 내지 1.369Å이며, 바람직하게는 1.361Å 이상이며, 보다 바람직하게는 1.363Å 이상이며, 바람직하게는 1.368Å 이하이며, 보다 바람직하게는 1.367Å 이하이다.

[0089] 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값) 및 O-C간 결합 거리 L의 양쪽의 값이 상기한 수치 범위 내에 있으면, 불소 고무 가교용 조성물 중에서 가교 반응이 균일하게 진행되기 쉬워져, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 밸런스 좋게 겸비하는 성형품을 얻을 수 있다.

[0090] 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값)의 크기는, 불소 고무 가교용 조성물 중에 있어서의 가교제의 분산도에 영향을 준다. 따라서, 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값)가 상기한 수치 범위 외인 경우, 가교제가 불소 고무 가교용 조성물 중에 고도로 분산되기 어려워져, 불소 고무 가교용 조성물 중에서 가교 반응이 균일하게 진행되기 어려워진다.

[0091] 화합물(b1)의 O-C간 결합 거리 L이 너무 짧아도 너무 길어도, 가교 반응이 적절한 속도로 진행되지 않아, 적절한 가교 네트워크를 형성하기 어려워지는 경향이 있다.

[0092] 일 실시 형태에 있어서, 화합물(b1)은, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상인 치환기(α)를 갖고 있고, 12.1 내지 17.8$(cal/cm^3)^{1/2}$의 용해도 파라미터(SP값) 및 1.357 내지 1.369Å의 O-C간 결합 거리 L의 값을 갖고 있다. 이 실시 형태에 있어서, 치환기 상수 σm 및 σp는, 상술한 적합한 수치 범위 내의 값을 취할 수 있고, 용해도 파라미터(SP값) 및 O-C간 결합 거리 L은, 상술한 적합한 수치 범위 내의 값을 취할 수 있다.

[0093] 화합물(b1)의 Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이 상기 수치 범위 내에 있고, 게다가, 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값) 및 O-C간 결합 거리 L이 상기 수치 범위 내임으로써는, 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성을 한층 더 높은 레벨에서 밸런스 좋게 겸비하는 성형품을 얻을 수 있다.

[0094] 화합물(b1)의 용해도 파라미터(SP값)는 R. F. Fedors가 발표한 문헌(폴리머 엔지니어링 앤드 사이언스 제14권, No.147, 1974년)을 사용함으로써 계산할 수 있다. 단위를 「$(cal/cm^3)^{1/2}$」로 하는 용해도 파라미터에 1.046을 곱함으로써, 단위를 「$(MPa^{1/2})$」로 하는 용해도 파라미터를 산출할 수 있다.

[0095] O-C간 결합 거리 L은, 화합물(b1)의 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 히드록시기의 산소 원자와, 이 히드록시기가 결합하는, 방향족환을 구성하는 탄소 원자의 원자간의 결합의 거리이다. 화합물(b1)은, 히드록시기의 산소 원자와 방향족환의 탄소 원자의 결합을 2 이상 갖고 있지만, 각각의 O-C간 결합 거리 L이 다른 경우에는, 가장 작은 값을 O-C간 결합 거리 L로 한다.

[0096] O-C간 결합 거리 L은 밀도 범함수법에 기초하는 구조 최적화 계산에 의해 얻어진 분자 구조로부터 구할 수 있다. 화합물의 구조 최적화 계산은 예를 들어, Gaussian사제의 양자 화학 계산 프로그램인 Gaussian16 등으로 행할 수 있다.

[0097] 화합물(b1)이 갖는 방향족환의 수는, 2 이상이며, 바람직하게는 2 내지 8이며, 보다 바람직하게는 2 내지 4이며, 더욱 바람직하게는 2 내지 3이며, 특히 바람직하게는 2이다. 방향족환의 수가 2 이상인 경우, 각 방향족환에 대하여, 적어도 1개의 히드록시기 및 적어도 1개의 치환기(α)가 직접 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0098] 화합물(b1)이 갖는 방향족환으로서는, 다환식 방향족 탄화수소환 또는 다환식 방향족 복소환이 바람직하다. 치환기(α)는, 이들 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 결합하는 수소 원자를 치환하고 있고, 따라서, 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 히드록시기의 전자 밀도에 영향을 준다.

[0099] 다환식 방향족 탄화수소환은, 2개의 환이 결합을 통해 연결된 다환, 축합환 또는 스피로환이어도 된다.

[0100] 다환식 방향족 탄화수소환의 탄소수는, 바람직하게는 3 내지 30이며, 보다 바람직하게는 5 이상이며, 더욱 바람직하게는 6 이상이며, 보다 바람직하게는 20 이하이며, 더욱 바람직하게는 14 이하이다.

[0101] 다환식 방향족 탄화수소환의 환수는, 바람직하게는 2 내지 4이며, 보다 바람직하게는 2 또는 3이며, 더욱 바람직하게는 2이다.

[0102] 다환식 방향족 탄화수소환으로서는,

[0103] 비페닐환, 디페닐메탄환, 디페닐에테르환, 디페닐술폰환, 디페닐케톤환 등의 2개의 환이 결합을 통해 연결된 다환식 방향족 탄화수소환;

[0104] 나프탈렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 플루오렌환, 테트라센환, 크리센환, 피렌환, 펜타센환, 벤조피렌환, 트리페닐렌환, 아줄렌환 등의 축합 다환식 탄화수소환;

[0105] 등을 들 수 있다.

[0106] 다환식 방향족 탄화수소환으로서는, 그 중에서도, 2개의 환이 결합을 통해 연결된 다환식 방향족 탄화수소환이 바람직하고, 비페닐환이 바람직하다.

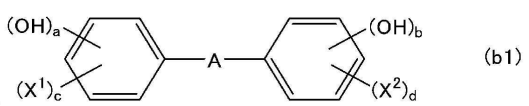
[0107] 본 개시의 다환식 방향족 복소환은, 카르보닐기가 방향족환의 일부를 구성하고 있어도 되고, 탄소 원자와 카르보닐기의 산소 원자만으로 구성되어 있는 환도 포함한다.

[0108] 다환식 방향족 복소환으로서는, 탄소 원자와 탄소 원자 이외의 원자에 의해 형성되는 환이 바람직하다. 탄소 원자 이외의 원자로서는, 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하고, 산소 원자 또는 황 원자가 보다 바람직하다. 즉, 복소환으로서는, 질소 함유 복소환, 산소 함유 복소환 또는 황 함유 복소환이 바람직하고, 산소 함유 복소환 또는 황 함유 복소환이 보다 바람직하다. 환 중의 탄소 원자 이외의 원자의 수는, 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0109] 다환식 방향족 복소환의 환수는, 바람직하게는 2 내지 4이며, 보다 바람직하게는 2 또는 3이며, 더욱 바람직하게는 2이다.

[0110] 다환식 방향족 복소환으로서는, 산소 함유 다환식 방향족 복소환이 바람직하고, 예를 들어 크산텐환, 1-벤조피란환, 2-벤조피란환, 1-벤조푸란환, 2-벤조푸란환 등을 들 수 있다.

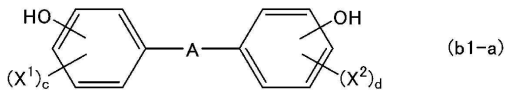
[0111] 화합물(b1)로서는, 축합 다환식 탄화수소환, 다환식 방향족 복소환 및 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물이 보다 바람직하다.

[0112] 

(b1)

[0113] (식 중, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

[0114] 일반식 (b1) 중, a 및 b는, 2개의 벤젠환에 각각 결합하는 히드록시기의 수를 나타내고 있다. a 및 b는, 각각 독립적으로, 1 또는 2이며, 바람직하게는 1이다. 즉, 화합물(b1)로서는, 일반식 (b1-a)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 일반식 (b1)에 있어서, c 및 d의 합계가 2 이상인 경우, 2개의 벤젠환의 양쪽에, 각각 1 이상의 치환기(α)가 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0115] 
(b1-a)

[0116] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

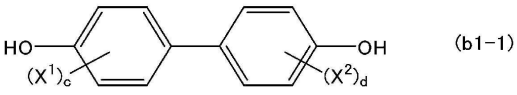
[0117] A는, 2개의 벤젠환을 연결하는 결합의 종류를 나타내고 있고, 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이다. 이들 기가 치환 가능한 수소 원자를 갖는 경우, 해당 수소 원자는, 염소 원자 및 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 된다. 즉, 이들 기는, 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 된다.

[0118] A로서는, 단결합 또는 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기가 바람직하고, 단결합이 보다 바람직하다. 즉, 화합물(b1)로서는, 일반식 (b1-b)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

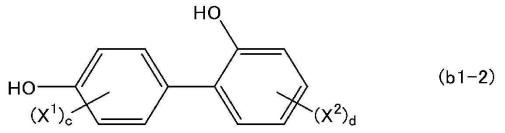
[0119] 
(b1-b)

[0120] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

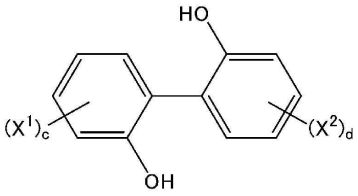
[0121] 2개의 벤젠환에 각각 1개의 히드록시기가 결합하고 있고, A가 단결합인 화합물(b1)로서는, 일반식 (b1-1), 일반식 (b1-2) 및 일반식 (b1-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

[0122] 
(b1-1)

[0123] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

[0124] 
(b1-2)

[0125] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

[0126] 

(b1-3)

[0127] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

[0128] 이상의 각 일반식에 있어서, X^1 및 X^2는, 2개의 벤젠환에 각각 결합하는 치환기(α)를 나타내고 있다. 또한, c 및 d는, 2개의 벤젠환에 각각 결합하는 치환기(α)의 수를 나타내고 있다. c 및 d는, 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이며, 단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수이다. c 및 d는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며, 보다 바람직하게는 1 또는 2이며, 더욱 바람직하게는 1이다. 치환기(α)에 대해서는, 상술한 바와 같다.

[0129] 일반식 (b1), 일반식 (b1-a), 일반식 (b1-b), 일반식 (b1-1), 일반식 (b1-2), 및, 일반식 (b1-3)에 있어서, 동일한 벤젠환에 직접 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하다.

[0130] (H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

[0131] (H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

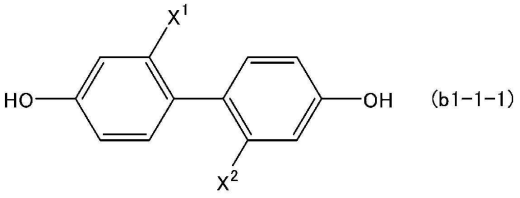
[0132] (H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결합하고 있다

[0133] 또한, 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하고,

[0134] 한쪽의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하고, 또한, 다른 쪽의 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1) 내지 (H-3) 중 어느 조건에 해당하는 것이 바람직하고,

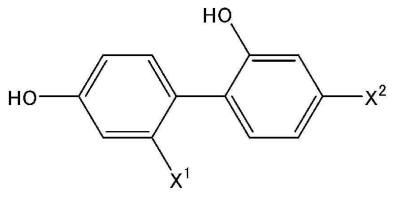
[0135] 2개의 벤젠환의 각각에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 (H-1)의 조건에 해당하는 것이 바람직하다.

[0136] 화합물(b1)로서는, 그 중에서도, 일반식 (b1-1-1), 일반식 (b1-2-1), 일반식 (b1-2-2), 일반식 (b1-3-1), 일반식 (b1-3-2) 및 일반식 (b1-3-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물이 바람직하고, 일반식 (b1-1-1)로 나타내어지는 화합물이 특히 바람직하다.

[0137] 

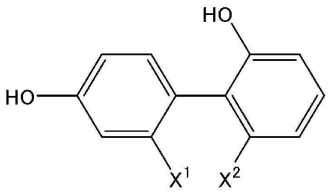
(b1-1-1)

[0138] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)

[0139] 

(b1-2-1)

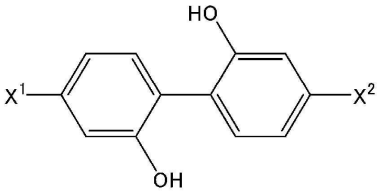
[0140] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)



(b1-2-2)

[0141]

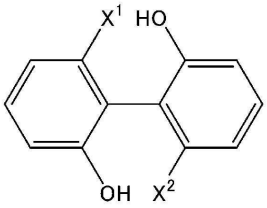
[0142] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)



(b1-3-1)

[0143]

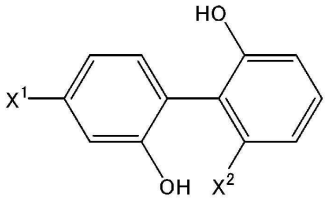
[0144] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)



(b1-3-2)

[0145]

[0146] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)



(b1-3-3)

[0147]

[0148] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)

[0149] 일반식 (b1-1-1), 일반식 (b1-2-1), 일반식 (b1-2-2), 일반식 (b1-3-1), 일반식 (b1-3-2) 및 일반식 (b1-3-3)에 있어서, X^1 및 X^2 중 한쪽 또는 양쪽이 상기 범위의 치환기 상수 σm을 갖는 치환기(α)인 것이 바람직하고, X^1 및 X^2의 양쪽이 상기 범위의 치환기 상수 σm을 갖는 치환기(α)인 것이 보다 바람직하다.

[0150] 가교제는, 화합물(b1)과 알칼리 금속의 염, 화합물(b1)과 알칼리 토류 금속의 염, 또는, 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염이어도 된다. 이들 염 중에서도, 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염이 바람직하다. 상기 화합물과 오늄 화합물의 염은, 상기 화합물 유래의 음이온 부분 및 오늄 화합물 유래의 양이온 부분으로 구성되는 오늄염이다. 가교제(b)로서 오늄염을 사용함으로써, 오늄염이 가교제로서 작용할 뿐만 아니라, 가교 촉진제로서도 작용한다.

[0151] 화합물(b1)과 알칼리 금속의 염, 화합물(b1)과 알칼리 토류 금속의 염, 또는, 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염은, 단독으로, 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0152] 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염은, 물 또는 유기 용매 중에서 화합물(b1)에 대하여, 수산화나트륨 등의 알칼리성 물질을, 또는 유기 용매 중에서 금속 나트륨을 반응시킨 후, 또한 벤질트리페닐포스포늄클로라이드 등의 오늄 화합물을 반응시키고, 물 또는 유기 용매를 증류 제거함으로써 얻어진다. 또한 도중에, 필요에 따라서 반응 생성물의 용액을 여과하거나, 반응 생성물을 물이나 유기 용매 등에 의해 세정을 행하여, 염화나트륨 등의 부생성물을 제거해도 된다.

[0153] 알칼리 금속으로서는, Na 또는 K가 바람직하다. 알칼리 토류 금속으로서는, Ca 또는 Mg가 바람직하다.

[0154] 오늄염으로서는, 예를 들어 암모늄염, 포스포늄염, 술포늄염 등을 들 수 있다.

[0155] 오늄염을 구성하는 오늄 화합물로서는, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 술포늄 화합물 등을 들 수 있다.

[0156] 오늄염을 구성하는 오늄 화합물로서는, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물이 바람직하고, 포스포늄 화합물이 보다 바람직하고, 제4급 포스포늄 화합물이 더욱 바람직하고, 그 중에서도, 벤질트리페닐포스포늄이 특히 바람직하다. 암모늄 화합물로서는, 제4급 암모늄 화합물이 바람직하고, 8-벤질-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄, 벤질디메틸옥타데실암모늄이 보다 바람직하다.

[0157] 가교제를 다른 화합물과 혼합하여 사용할 수 있다. 가교제를 함유하는 혼합물로서는, 예를 들어 가교제와 가교 촉진제의 고용체 등의 혼합물, 가교제와 그것을 용해시킬 수 있는 화합물의 혼합물 등을 들 수 있다. 가교제와 가교 촉진제의 혼합물로서는, 화합물(b1)과 제4급 포스포늄염의 혼합물, 또는, 화합물(b1)과 제4급 암모늄염의 혼합물이 바람직하고, 화합물(b1)과 제4급 포스포늄염의 혼합물이 보다 바람직하고, 화합물(b1)과 벤질트리페닐포스포늄클로라이드의 혼합물이 더욱 바람직하다.

[0158] 가교제의 함유량으로서는, 가교 공정에서의 가교 반응이 적절한 속도로 진행되는 것 및 충분한 인장 강도, 절단시 연신율 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성, 적당한 경도를 갖는 성형품을 얻을 수 있기 때문에, 불소 고무 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 10질량부이며, 보다 바람직하게는 0.5 내지 6질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 5질량부이며, 특히 바람직하게는 0.7 내지 2.5질량부이다. 가교제가, 화합물(b1)과, 오늄 화합물의 염인 경우에는, 상기 가교제의 함유량(질량부)은, 가교제의 양이온 부분(즉, 오늄 화합물 유래의 양이온)의 질량을 제외한 값이다.

[0159] (c) 가교 촉진제

[0160] 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물은, 가교 촉진제를 포함하는 것이 바람직하다. 가교 촉진제를 사용하면, 불소 고무 주쇄의 탈불산 반응에 있어서의 분자 내 이중 결합의 형성을 촉진함으로써 가교 반응을 촉진할 수 있다. 가교제로서, 화합물(b1), 및, 화합물(b1)과, 알칼리 금속 혹은 알칼리 토류 금속의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용하는 경우에는, 가교 촉진제를 가교제와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 가교제로서 오늄염을 사용하는 경우라도, 가교 촉진제를 가교제와 함께 사용할 수 있지만, 반드시 사용할 필요는 없다. 가교 조건이나 성형품의 물성에 따라 적절히 가교 촉진제의 양을 조정할 수 있다. 가교 촉진제를 증량하면, 가교 반응은 빨라지거나, 또는 보다 저온에서 가교할 수 있게 되지만, 압축 영구 변형 특성은 악화되는 경향이 있다. 반대로 가교 촉진제를 감량하면 가교 반응은 느려지지만, 압축 영구 변형 특성은 좋아지는 경향이 있다.

[0161] 폴리올 가교계의 가교 촉진제로서는, 일반적으로 오늄 화합물(단, 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염을 제외함)이 사용된다. 오늄 화합물로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 제4급 암모늄염 등의 암모늄염, 제4급 포스포늄염 등의 포스포늄염, 술포늄염 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 제4급 암모늄염, 제4급 포스포늄염이 바람직하다.

[0162] 제4급 암모늄염으로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 8-메틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 8-메틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄요오다이드, 8-메틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄히드록시드, 8-메틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄메틸술페이트, 8-에틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄브로마이드, 8-프로필-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄브로마이드, 8-도데실-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 8-도데실-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄하이드록시드, 8-에이코실-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 8-테트라코실-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 8-벤질-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드(이하, DBU-B라 함), 8-벤질-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄하이드록시드, 8-페네틸-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 8-(3-페닐프로필)-1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데세늄클로라이드, 벤질디메틸옥타데실암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄황산수소염, 테트라부틸암모늄히드록시드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가교성, 가교물의 물성의 점에서, DBU-B 또는 벤질디메틸옥타데실암모늄클로라이드가 바람직하다.

[0163] 또한, 제4급 포스포늄염으로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드(이하, BTPPC라 함), 벤질트리메틸포스포늄클로라이드,

벤질트리부틸포스포늄클로라이드, 트리부틸알릴포스포늄클로라이드, 트리부틸-2-메톡시프로필포스포늄클로라이드, 벤질페닐(디메틸아미노)포스포늄클로라이드 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 가교성, 가교물의 물성의 점에서, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드(BTPPC)가 바람직하다.

[0164] 가교 촉진제의 함유량으로서는, 가교 반응이 적절한 속도인 것 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 한층 더 우수한 성형품을 얻을 수 있기 때문에, 불소 고무 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 10질량부이며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 3질량부이며, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1.5질량부이다. 또한, 가교제가, 화합물(b1)과 오늄 화합물의 염인 경우에는, 상기 가교 촉진제의 함유량은, 가교제의 양이온 부분(즉, 오늄 화합물 유래의 양이온)의 질량을 포함한 값이다.

[0165] (d) 수산제

[0166] 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물은, 수산제를 더 함유해도 된다. 수산제를 함유함으로써, 불소 고무 가교용 조성물의 가교 반응이 한층 원활하게 진행되어, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 한층 향상된다.

[0167] 수산제로서는, 예를 들어 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화비스무트, 산화아연 등의 금속 산화물, 수산화칼슘 등의 금속 수산화물, 하이드로탈사이트, 메타규산나트륨 등의 일본 특허 공표 제2011-522921호 공보에 기재된 알칼리 금속 규산염, 일본 특허 공개 제2003-277563호 공보에 기재된 약산의 금속염 등을 들 수 있다. 약산의 금속염으로서는, Ca, Sr, Ba, Na, K의 탄산염, 벤조산염, 옥살산염, 아인산염 등을 들 수 있다.

[0168] 수산제로서는, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 한층 더 우수한 성형품을 얻을 수 있기 때문에, 금속 산화물, 금속 수산화물, 알칼리 금속 규산염, 약산의 금속염 및 하이드로탈사이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 메타규산나트륨의 수화물, 수산화칼슘, 산화마그네슘, 산화비스무트, 하이드로탈사이트가 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 성형품에, 양호한 내수성, 내산성 또는 바이오 디젤을 포함하는 내유기산 에스테르성이 필요로 되는 경우에는, 수산제로서는, 산화비스무트 및 하이드로탈사이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0169] 불소 고무 가교용 조성물에 있어서, 수산제의 함유량으로서는, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 한층 더 우수한 성형품을 얻을 수 있기 때문에, 불소 고무 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 100질량부이며, 보다 바람직하게는 1 내지 50질량부이며, 더욱 바람직하게 1 내지 30질량부이며, 특히 바람직하게는 1 내지 20질량부이다.

[0170] 수산제의 함유량이 많아지면, 얻어지는 성형품의 내수성, 내산성 및 바이오 디젤을 포함하는 내유기산 에스테르성이 저하되는 경향이 있고, 한편, 수산제의 함유량이 적어지면 가교 속도가 저하되고, 가교 밀도의 저하에 의해 기계 물성이 저하되는 경향이 있다. 그 때문에, 얻어지는 성형품의 용도에 따라서, 수산제의 함유량을 선택할 수 있다. 또한, 수산화칼슘 이외의 수산제를 함유하는 경우, 수산화칼슘의 함유량을 0 내지 1.5질량부 등으로 감량한 후에, 다른 쪽의 수산제의 함유량을 조정하여 가교 밀도를 조정함으로써, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 한층 양호한 성형품을 얻을 수 있다.

[0171] (e) 그 밖의 성분

[0172] 불소 고무 가교용 조성물은, 필요에 따라서 불소 고무 가교용 조성물에 배합되는 통상의 첨가물, 예를 들어 충전제(카본 블랙, 역청탄, 황산바륨, 규조토, 소성 클레이, 탈크, 월라스토나이트, 카본 나노튜브 등), 가공 보조제(왁스 등), 가소제, 착색제, 안정제, 점착성 부여제(쿠마론 수지, 쿠마론·인덴 수지 등), 이형제, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 표면 비점착제, 유연성 부여제, 내열성 개선제, 난연제, 발포제, 국제 공개 제2012/023485호에 기재된 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있고, 상기의 것과는 다른 상용의 가교제, 가교 촉진제를 1종 또는 그 이상 배합해도 된다.

[0173] 이 중 카본 블랙으로서는, 서멀 카본 블랙, 퍼니스 카본 블랙이 바람직하고, MT 카본 블랙, FT 카본 블랙, SRF 카본 블랙이 보다 바람직하다. 카본 블랙, 또는 FT 카본 블랙 등의 비교적 입경이 큰 카본 블랙을 배합하면 압축 영구 변형 특성이 우수한 성형품이 얻어지고, 미세한 입경의 카본 블랙을 배합하면 강도나 연신율이 우수한 성형품이 얻어진다. 다른 그레이드를 병용하여 배합함으로써, 상기 특성의 밸런스를 취할 수 있다.

[0174] 카본 블랙 이외의 충전제로서는, 황산바륨, 월라스토나이트가 바람직하다.

[0175] 가공 보조제로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 스테아릴아민 등의 지방족 아민, 스테아르산에스테르나 세바스산에스테르와 같은 지방산에스테르, 스테아르산아미드와 같은 지방산아미드, 장쇄 알킬알코올, 천연 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 인산트리크레실 등의 인산에스테르, 실리콘계 가공 보조제 등을 배합해도 되고, 필요에

따라서 2종 이상을 적절한 양으로 배합하면 성형 시의 금형 이형성과 성형품의 물성의 밸런스가 좋아지는 경우가 있다.

[0176] 카본 블랙 등의 충전제의 함유량으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 불소 고무 100질량부에 대하여 0 내지 300질량부인 것이 바람직하고, 1 내지 150질량부인 것이 보다 바람직하고, 2 내지 100질량부인 것이 더욱 바람직하고, 2 내지 75질량부인 것이 특히 바람직하다.

[0177] 왁스 등의 가공 보조제의 함유량으로서는, 불소 고무 100질량부에 대하여 0 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0 내지 5질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0 내지 2질량부인 것이 특히 바람직하다. 가공 보조제, 가소제나 이형제를 사용하면, 얻어지는 성형품의 기계 물성이나 시일성이 낮아지는 경향이 있으므로, 목적으로 하는 얻어지는 성형품의 특성이 허용되는 범위에서 이들 함유량을 조정할 필요가 있다.

[0178] 불소 고무 가교용 조성물은, 디알킬술폰 화합물을 함유해도 된다. 디알킬술폰 화합물을 함유함으로써, 불소 고무 가교용 조성물의 가교 효율이 높아지거나, 가교 속도가 빨라지거나, 압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상되거나, 고무 생지의 유동성이 향상된다. 디알킬술폰 화합물로서는, 디메틸술폰, 디에틸술폰, 디부틸술폰, 메틸에틸술폰, 디페닐술폰, 술포란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 가교 효율 및 압축 영구 변형 특성의 관점, 그리고, 비점이 적당하기 때문에, 술포란이 바람직하다. 디알킬술폰 화합물의 함유량으로서는, 불소 고무 100질량부에 대하여 0 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0 내지 5질량부인 것이 더욱 바람직하고, 0 내지 3질량부인 것이 특히 바람직하다. 본 개시의 불소 고무 가교용 조성물이 디알킬술폰 화합물을 함유하는 경우에는, 디알킬술폰 화합물의 함유량의 하한값은, 예를 들어 불소 고무 100질량부에 대하여 0.1질량부 이상이어도 된다.

[0179] 가교 속도, 성형 시에 있어서의 고무 생지의 유동성, 성형 시의 금형 이형성, 성형품의 기계 특성의 밸런스가 좋은 것이 되기 때문에, 상기 디알킬술폰 화합물과 상기 가공 보조제를 함께 배합해도 된다.

[0180] 불소 고무 가교용 조성물은, 불소 고무(a), 가교제(b), 가교 촉진제(c), 수산제(d), 그 밖의 성분(e) 등을, 일반적으로 사용되고 있는 고무 혼련 장치를 사용하여 혼련함으로써 얻어진다. 고무 혼련 장치로서는, 롤, 니더, 밴버리 믹서, 인터널 믹서, 2축 압출기 등을 사용할 수 있다.

[0181] 또한, 각 성분을 고무 중에 균일하게 분산시키기 위해, 불소 고무(a), 가교제(b) 및 가교 촉진제(c)를 니더 등의 밀폐형 혼련 장치를 사용하여 100 내지 200℃의 고온에서 용융시키면서 혼련한 후에, 수산제(d), 그 밖의 성분(e) 등을 이 이하의 비교적 저온에서 혼련하는 방법을 사용해도 된다.

[0182] 또한, 불소 고무(a), 가교제(b), 가교 촉진제(c), 수산제(d), 그 밖의 성분(e) 등을 혼련한 후에, 실온에서 12시간 이상 둔 후에 다시 혼련함으로써, 분산성을 더욱 높일 수 있다.

[0183] <성형품>

[0184] 불소 고무 가교용 조성물을 가교함으로써, 본 개시의 성형품을 얻을 수 있다. 또한, 불소 고무 가교용 조성물을 성형하고, 가교함으로써도, 본 개시의 성형품을 얻을 수 있다. 불소 고무 가교용 조성물은, 종래 공지의 방법으로 성형할 수 있다. 성형 및 가교의 방법 및 조건으로서는, 채용하는 성형 및 가교에 있어서 공지의 방법 및 조건의 범위 내여도 된다. 성형 및 가교의 순서는 한정되지는 않고, 성형한 후 가교해도 되고, 가교한 후 성형해도 되고, 성형과 가교를 동시에 행해도 된다.

[0185] 성형 방법으로서는, 압축 성형법, 주입 성형법, 인젝션 성형법, 압출 성형법, 로토큐어에 의한 성형법 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 가교 방법으로서는, 스팀 가교법, 가열에 의한 가교법, 방사선 가교법 등을 채용할 수 있고, 그 중에서도, 스팀 가교법, 가열에 의한 가교법이 바람직하다. 한정되지 않는 구체적인 가교 조건으로서는, 통상 140 내지 250℃의 온도 범위, 1분간 내지 24시간의 가교 시간 내에, 가교제(b), 가교 촉진제(c) 및 수산제(d) 등의 종류에 따라 적절히 정하면 된다.

[0186] 또한 얻어진 성형품을 오븐 등에 의해 가열함으로써, 인장 강도 등의 기계 물성, 내열성 및 고온에서의 압축 영구 변형 특성 등을 향상시킬 수 있다. 한정되지 않는 구체적인 가교 조건으로서는, 통상 140 내지 300℃의 온도 범위, 30분간 내지 72시간의 범위에서, 가교제(b), 가교 촉진제(c) 및 수산제(d) 등의 종류에 따라 적절히 정하면 된다.

[0187] 본 개시의 성형품은, 내열성, 내유성, 내약품성, 유연성 등의 여러 특성이 우수하고, 또한, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 우수하다. 따라서, 본 개시의 성형품은, 타재와 접촉하여 미끄럼 이동하거나, 타재, 물질을 시일링, 밀봉하거나, 방진, 방음을 목적으로 하는 부위에 일반적으로 사용되며, 자동차 산업, 항공기 산업, 반도

체 산업 등의 각 분야에 있어서 각종 부품으로서 사용할 수 있다.

[0188] 사용되는 분야로서는, 예를 들어 반도체 관련 분야, 자동차 분야, 항공기 분야, 우주·로켓 분야, 선박 분야, 화학 플랜트 등의 화학품 분야, 의약품 등의 약품 분야, 현상기 등의 사진 분야, 인쇄 기계 등의 인쇄 분야, 도장 설비 등의 도장 분야, 분석 기기, 계기 등의 분석·이화학 기계 분야, 식품 플랜트 기기 및 가정용품을 포함하는 식품 기기 분야, 음료 식품 제조 장치 분야, 의약품 제조 장치 분야, 의료 부품 분야, 화학 약품 수송용 기기 분야, 원자력 플랜트 기기 분야, 철판 가공 설비 등의 철강 분야, 일반 공업 분야, 전기 분야, 연료 전지 분야, 전자 부품 분야, 광학 기기 부품 분야, 우주용 기기 부품 분야, 석유 화학 플랜트 기기 분야, 석유, 가스 등의 에너지 자원 탐색 채굴 기기 부품 분야, 석유 정제 분야, 석유 수송 기기 부품 분야 등을 들 수 있다.

[0189] 성형품의 사용 형태로서는, 예를 들어 링, 패킹, 가스킷, 다이어프램, 오일 시일, 베어링 시일, 립 시일, 플런저 시일, 도어 시일, 립 및 페이스 시일, 가스 딜리버리 플레이트 시일, 웨이퍼 서포트 시일, 배럴 시일 등의 각종 시일재나 패킹 등을 들 수 있다. 시일재로서는, 내열성, 내용제성, 내약품성, 비점착성이 요구되는 용도에 사용할 수 있다.

[0190] 또한, 튜브, 호스, 롤, 각종 고무 롤, 플렉시블 조인트, 고무판, 코팅, 벨트, 댐퍼, 밸브, 밸브 시트, 밸브의 밸브체, 내약품용 코팅 재료, 라미네이트용 재료, 라이닝용 재료 등으로서도 사용할 수 있다.

[0191] 상기 링, 패킹, 시일의 단면 형상은, 다양한 형상의 것이어도 되고, 구체적으로는, 예를 들어 사각, O자, 헤룰 등의 형상이어도 되고, D자, L자, T자, V자, X자, Y자 등의 이형상이어도 된다.

[0192] 상기 반도체 관련 분야에 있어서는, 예를 들어 반도체 제조 장치, 액정 패널 제조 장치, 플라스마 패널 제조 장치, 플라스마 디스플레이 패널 제조 장치, 플라스마 어드레스 액정 패널 제조 장치, 유기 EL 패널 제조 장치, 필드 에미션 디스플레이 패널 제조 장치, 태양 전지 기판 제조 장치, 반도체 반송 장치 등에 사용할 수 있다. 그와 같은 장치로서는, 예를 들어 CVD 장치, 반도체용 가스 제어 장치 등의 가스 제어 장치, 드라이 에칭 장치, 웨트 에칭 장치, 플라스마 에칭 장치, 반응성 이온 에칭 장치, 반응성 이온 빔 에칭 장치, 스퍼터 에칭 장치, 이온 빔 에칭 장치, 산화 확산 장치, 스퍼터링 장치, 애싱 장치, 플라스마 애싱 장치, 세정 장치, 이온 주입 장치, 플라스마 CVD 장치, 배기 장치, 노광 장치, 연마 장치, 성막 장치, 드라이 에칭 세정 장치, UV/O_3 세정 장치, 이온 빔 세정 장치, 레이저 빔 세정 장치, 플라스마 세정 장치, 가스 에칭 세정 장치, 추출 세정 장치, 속슬렛 추출 세정 장치, 고온 고압 추출 세정 장치, 마이크로웨이브 추출 세정 장치, 초임계 추출 세정 장치, 불산, 염산, 황산, 오존수 등을 사용하는 세정 장치, 스테퍼, 코터·디벨로퍼, CMP 장치, 엑시머 레이저 노광기, 약액 배관, 가스 배관, NF_3 플라스마 처리, O_2 플라스마 처리, 불소 플라스마 처리 등의 플라스마 처리가 행해지는 장치, 열처리 성막 장치, 웨이퍼 반송 기기, 웨이퍼 세정 장치, 실리콘 웨이퍼 세정 장치, 실리콘 웨이퍼 처리 장치, LP-CVD 공정에 사용되는 장치, 램프 어닐링 공정에 사용되는 장치, 리플로 공정에 사용되는 장치 등을 들 수 있다.

[0193] 반도체 관련 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 예를 들어 게이트 밸브, 쿼츠 윈도우, 챔버, 챔버 리트, 게이트, 벨자, 커플링, 펌프의 O-링이나 가스킷 등의 각종 시일재; 레지스트 현상액이나 박리액용의 O-링 등의 각종 시일재, 호스나 튜브; 레지스트 현상액조, 박리액조, 웨이퍼 세정액조, 웨트 에칭조의 라이닝이나 코팅; 펌프의 다이어프램; 웨이퍼 반송용의 롤; 웨이퍼 세정액용의 호스 튜브; 클린룸 등의 클린 설비용 실란트와 같은 클린 설비용 시일재; 반도체 제조 장치나 웨이퍼 등의 디바이스를 보관하는 보관고용의 실링재; 반도체를 제조하는 공정에서 사용되는 약액 이송용 다이어프램 등을 들 수 있다.

[0194] 상기 자동차 분야에 있어서는, 엔진 본체, 주운동계, 동변계, 윤활·냉각계, 연료계, 흡기·배기계, 구동계의 트랜스미션계, 섀시의 스티어링계, 브레이크계나, 기본 전장 부품, 제어계 전장 부품, 장비 전장 부품 등의 전장 부품 등에 사용할 수 있다. 또한, 상기 자동차 분야에는, 자동 이륜차도 포함된다.

[0195] 상술과 같은 엔진 본체나 그 주변 장치에서는, 내열성, 내유성, 연료유 내성, 엔진 냉각용 부동액 내성, 내스팀성이 요구되는 각종 시일재에, 성형품을 사용할 수 있고, 그와 같은 시일재로서는, 예를 들어 가스킷, 샤프트 시일, 밸브 스템 시일 등의 시일이나, 셀프 시일 패킹, 피스톤 링, 분할 링형 패킹, 메커니컬 시일, 오일 시일 등의 비접촉형 또는 접촉형의 패킹류, 벨로우즈, 다이어프램, 호스, 튜브 외에, 전선, 완충재, 방진재, 벨트 AT 장치에 사용되는 각종 시일재 등을 들 수 있다.

[0196] 상기 연료계에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 연료 인젝터, 콜드 스타트 인젝터, 연료 라인의 퀵 커넥터, 센더·플랜지·퀵 커넥터, 연료 펌프, 연료 탱크·퀵·커넥터, 가솔린 혼합 펌프, 가솔린 펌프, 연료 튜브의 튜

브 본체, 연료 튜브의 커넥터, 인젝터 등에 사용되는 O-링; 호기계 매니폴드, 연료 필터, 압력 조정 밸브, 캐니스터, 연료 탱크의 캡, 연료 펌프, 연료 탱크, 연료 탱크의 센더 유닛, 연료 분사 장치, 연료 고압 펌프, 연료 라인 커넥터 시스템, 펌프 타이밍 컨트롤 밸브, 석션 컨트롤 밸브, 솔레노이드 서브 어셈블리, 퓨얼 컷 밸브 등에 사용되는 시일; 캐니스터·퍼지·솔레노이드·밸브 시일, 온보드·리퓨얼링·베이퍼·리커버리(ORVR) 밸브 시일, 연료 펌프용의 오일 시일, 퓨얼 센더 시일, 연료 탱크 롤 오버·밸브 시일, 필러 시일, 인젝터 시일, 필러 캡 시일, 필러 캡 밸브의 시일; 연료 호스, 연료 공급 호스, 연료 리턴 호스, 베이퍼(이배포레이터) 호스, 벤트(브리더) 호스, 필러 호스, 필러 넥 호스, 연료 탱크 내의 호스(인탱크 호스), 카뷰레터의 컨트롤 호스, 퓨얼 인렛 호스, 퓨얼 브리더 호스 등의 호스; 연료 필터, 연료 라인 커넥터 시스템 등에 사용되는 가스킷이나, 카뷰레터 등에 사용되는 플랜지 가스킷; 증기 회수 라인, 퓨얼 피드 라인, 베이퍼·ORVR 라인 등의 라인재; 캐니스터, ORVR, 연료 펌프, 연료 탱크 압력 센서, 가솔린 펌프, 카뷰레터의 센서, 복합 공기 제어 장치(CAC), 펄세이션 댐퍼, 캐니스터용, 오토콕 등에 사용되는 다이어프램이나, 연료 분사 장치의 프레셔 레귤레이터 다이어프램; 연료 펌프용의 밸브, 카뷰레터 니들 밸브, 롤 오버 체크 밸브, 체크 밸브류; 벤트(브리더), 연료 탱크 내에 사용되는 튜브; 연료 탱크 등의 탱크 패킹, 카뷰레터의 가속 펌프 피스톤의 패킹; 연료 탱크용의 퓨얼 센더 방진 부품; 연료 압력을 제어하기 위한 O-링이나, 다이어프램; 액셀러레이터·펌프·컵; 인탱크 퓨얼 펌프 마운트; 연료 분사 장치의 인젝터 쿠션 링; 인젝터 시일 링; 카뷰레터의 니들 밸브 코어 밸브; 카뷰레터의 가속 펌프 피스톤; 복합 공기 제어 장치(CAC)의 밸브 시트; 퓨얼 탱크 본체; 솔레노이드 밸브용 시일 부품 등을 들 수 있다.

[0197] 상기 브레이크계에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 마스터 백, 유압 브레이크 호스 에어 브레이크, 에어 브레이크의 브레이크 챔버 등에 사용되는 다이어프램; 브레이크 호스, 브레이크 오일 호스, 배큠 브레이크 호스 등에 사용되는 호스; 오일 시일, O-링, 패킹, 브레이크 피스톤 시일 등의 각종 시일재; 마스터 백용의 대기 밸브나 진공 밸브, 브레이크 밸브용의 체크 밸브; 마스터 실린더용의 피스톤 컵(고무 컵)이나, 브레이크 컵; 유압 브레이크의 마스터 실린더나 배큠 부스터, 유압 브레이크의 휠 실린더용의 부츠, 안티 로크·브레이크·시스템(ABS)용의 O-링이나 그로밋 등을 들 수 있다.

[0198] 상기 기본 전장 부품에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 전선(하니스)의 절연체나 시스, 하니스 외장 부품의 튜브, 커넥터용의 그로밋 등을 들 수 있다.

[0199] 제어계 전장 부품에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 각종 센서선의 피복 재료 등을 들 수 있다.

[0200] 상기 장비 전장 부품에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 카 에어컨의 O-링, 패킹이나, 쿨러 호스, 고압 에어컨 호스, 에어컨 호스, 전자 스로틀 유닛용 가스킷, 다이렉트 이그니션용 플러그 부츠, 디스트리뷰터용 다이어프램 등을 들 수 있다. 또한, 전장 부품의 접착에도 사용할 수 있다.

[0201] 상기 흡기·배기계에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 흡기 매니폴드, 배기 매니폴드 등에 사용되는 패킹이나, 스로틀의 스로틀 보디 패킹; EGR(배기 재순환), 프레스 컨트롤(BPT), 웨이스트 게이트, 터보 웨이스트 게이트, 액추에이터, 베리어블·터빈·지오메트리(VTG) 터보의 액추에이터, 배기 정화 밸브 등에 사용되는 다이어프램; EGR(배기 재순환)의 컨트롤 호스, 에미션 컨트롤 호스, 터보 차저의 터보 오일 호스(공급), 터보 오일 호스(리턴), 터보 에어 호스, 인터쿨러 호스, 터보 차저 호스, 인터쿨러를 구비한 터보 엔진의 컴프레서와 접속되는 호스, 배기 가스 호스, 에어 인테이크 호스, 터보 호스, DPF(디젤 미립자 포집 필터) 센서 호스 등의 호스; 에어덕트나 터보 에어덕트; 인테이크 매니폴드 가스킷; EGR의 시일재, AB 밸브의 애프터 번 방지 밸브 시트, (터보 차저 등의) 터빈 샤프트 시일이나, 자동차의 엔진에 있어서 사용되는 로커 커버나 공기 흡입 매니폴드 등의 홈 부품에 사용되는 시일 부재 등을 들 수 있다.

[0202] 그 밖에, 배출 가스 제어 부품에 있어서, 증기 회수 캐니스터, 촉매식 전화 장치, 배출 가스 센서, 산소 센서 등에 사용되는 시일이나, 증기 회수 및 증기 캐니스터의 솔레노이드·아마추어의 시일; 흡기계 매니폴드 가스킷 등으로서 사용할 수 있다.

[0203] 또한, 디젤 엔진에 관한 부품에 있어서, 직접 분사 인젝터용의 O-링 시일, 회전 펌프 시일, 제어 다이어프램, 연료 호스, EGR, 프라이밍 펌프, 부스트 컴펜세이터의 다이어프램 등으로서 사용할 수 있다. 또한, 요소 SCR 시스템에 사용되는 O-링, 시일재, 호스, 튜브, 다이어프램, 가스킷재, 파이프나, 요소 SCR 시스템의 요소수 탱크 본체, 및 요소수 탱크의 시일재 등에도 사용할 수 있다.

[0204] 상기 트랜스미션계에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 트랜스미션 관련의 베어링 시일, 오일 시일, O-링, 패킹, 토크 컨버터 호스 등을 들 수 있다. 미션 오일 시일이나, AT의 미션 오일 호스, ATF 호스, O-링, 패킹류

등도 들 수 있다.

[0205] 또한, 트랜스미션에는, AT(오토매틱·트랜스미션), MT(매뉴얼·트랜스미션), CVT(연속 가변 트랜스미션), DCT(듀얼·클러치·트랜스미션) 등이 있다.

[0206] 또한, 수동 또는 자동 변속기용의 오일 시일, 가스킷, O-링, 패킹이나, 무단 변속기(벨트식 또는 토로이달식)용의 오일 시일, 가스킷, O-링, 패킹 외에, ATF 리니어 솔레노이드용 패킹, 수동 변속기용 오일 호스, 자동 변속기용 ATF 호스, 무단 변속기(벨트식 또는 토로이달식)용 CVTF 호스 등도 들 수 있다.

[0207] 스티어링계에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 파워 스티어링 오일 호스나 고압 파워 스티어링 호스 등을 들 수 있다.

[0208] 자동차 엔진의 엔진 본체에 있어서 사용되는 형태로서는, 예를 들어 실린더 헤드 가스킷, 실린더 헤드 커버 가스킷, 오일 팬 패킹, 일반 가스킷 등의 가스킷, O-링, 패킹, 타이밍 벨트 커버 가스킷 등의 시일, 컨트롤 호스 등의 호스, 엔진 마운트의 방진 고무, 컨트롤 밸브 다이어프램, 캠 샤프트 오일 시일 등을 들 수 있다.

[0209] 자동차 엔진의 주운동계에 있어서는, 크랭크 샤프트 시일, 캠 샤프트 시일 등의 샤프트 시일 등에 사용할 수 있다.

[0210] 자동차 엔진의 동변계에 있어서는, 엔진 밸브의 밸브 스템 오일 시일, 버터플라이 밸브의 밸브 시트 등에 사용할 수 있다.

[0211] 자동차 엔진의 윤활·냉각계에 있어서는, 엔진 오일 쿨러의 엔진 오일 쿨러 호스, 오일 리턴 호스, 시일 가스킷이나, 라디에이터 주변의 워터 호스, 라디에이터의 시일, 라디에이터의 가스킷, 라디에이터의 O-링, 배큠 펌프의 배큠 펌프 오일 호스 등 외에, 라디에이터 호스, 라디에이터 탱크, 오일 프레셔용 다이어프램, 팬 커플링 시일 등에 사용할 수 있다.

[0212] 이와 같이, 자동차 분야에 있어서의 사용의 구체예의 일례로서는, 엔진 헤드 가스킷, 오일 팬 가스킷, 매니폴드 패킹, 산소 센서용 시일, 산소 센서 부시, 산화질소(NO_x) 센서용 시일, 산화질소(NO_x) 센서 부시, 산화황 센서용 시일, 온도 센서용 시일, 온도 센서 부시, 디젤 파티클 필터 센서용 시일, 디젤 파티클 필터 센서 부시, 인젝터 O-링, 인젝터 패킹, 연료 펌프의 O-링이나 다이어프램, 기어 박스 시일, 파워 피스톤 패킹, 실린더 라이너의 시일, 밸브 스템의 시일, 스태틱 밸브 스템 시일, 다이내믹 밸브 스템 시일, 자동 변속기의 프론트 펌프 시일, 리어 액슬 피니언 시일, 유니버설 조인트의 가스킷, 스피드 미터의 피니언 시일, 풋 브레이크의 피스톤 컵, 토크 전달 장치의 O-링이나 오일 시일, 배기 가스 재연소 장치의 시일이나 베어링 시일, 재연소 장치용 호스, 카뷰레터의 센서용 다이어프램, 방진 고무(엔진 마운트, 배기부, 머플러 행거, 서스펜션 부시, 센터 베어링, 스트럿 범퍼 러버 등), 서스펜션용 방진 고무(스트럿 마운트, 부시 등), 구동계 방진 고무(댐퍼 등), 연료 호스, EGR의 튜브나 호스, 트윈 카뷰레터 튜브, 카뷰레터의 니들 밸브의 코어 밸브, 카뷰레터의 플랜지 가스킷, 오일 호스, 오일 쿨러 호스, ATF 호스, 실린더 헤드 가스킷, 물 펌프 시일, 기어 박스 시일, 니들 밸브팁, 오토바이용 리드 밸브의 리드, 자동차 엔진의 오일 시일, 가솔린 호스건의 시일, 카 에어컨용 시일, 엔진의 인터쿨러용 고무 호스, 송유 경로 커넥터 장치(fuel line connector systems)의 시일, CAC 밸브, 니들팁, 엔진 주위 전선, 필러 호스, 카 에어컨 O-링, 인테이크 가스킷, 연료 탱크 재료, 디스트리뷰터용 다이어프램, 워터 호스, 클러치 호스, PS 호스, AT 호스, 마스터 백 호스, 히터 호스, 에어컨 호스, 벤틸레이션 호스, 오일 필러 캡, PS 랙 시일, 랙 & 피니언 부츠, CVJ 부츠, 볼 조인트 더스트 커버, 스트럿 더스트 커버, 웨더스트립, 글래스런, 센터 유닛 패킹, 보디 사이트 웰트, 범퍼 러버, 도어 래치, 대시 인슐레이터, 하이텐션 코드, 평벨트, 폴리 V 벨트, 타이밍 벨트, 톱니 구비 벨트, V 리브드 벨트, 타이어, 와이퍼 블레이드, LPG차 레귤레이터용 다이어프램이나 플런저, CNG차 레귤레이터용 다이어프램이나 밸브, DME 대응 고무 부품, 오토텐셔너의 다이어프램이나 부츠, 아이들 스피드 컨트롤의 다이어프램이나 밸브, 오토스피드 컨트롤의 액추에이터, 부압 펌프의 다이어프램이나 체크 밸브나 플런저, O. P. S.의 다이어프램이나 O-링, 가솔린압 빼기 밸브, 엔진 실린더 슬리브의 O-링이나 가스킷, 웨트 실린더 슬리브의 O-링이나 가스킷, 디퍼렌셜 기어의 시일이나 가스킷(기어유의 시일이나 가스킷), 파워 스티어링 장치의 시일이나 가스킷(PSF의 시일이나 가스킷), 쇼크 업소버의 시일이나 가스킷(SAF의 시일이나 가스킷), 등속 조인트의 시일이나 가스킷, 휠 베어링의 시일이나 가스킷, 메탈 가스킷의 코팅제, 캘리퍼 시일, 부츠류, 휠 베어링 시일, 타이어의 가황 성형에 사용되는 블래더 등을 들 수 있다.

[0213] 상기 항공기 분야, 우주·로켓 분야, 선박 분야에 있어서는, 특히 연료 계통이나 윤활유 계통에 사용할 수 있다.

[0214] 상기 항공기 분야에 있어서는, 예를 들어 항공기용 각종 시일 부품, 항공기용 엔진 오일 용도의 항공기용 각종 부품, 제트 엔진 밸브 스템 시일이나 가스킷이나 O-링, 로테이팅 샤프트 시일, 유압 기기의 가스킷, 방화벽 시일, 연료 공급용 호스나 가스킷이나 O-링, 항공기용 케이블이나 오일 시일이나 샤프트 시일 등으로서 사용하는 것이 가능하다.

[0215] 상기 우주·로켓 분야에 있어서는, 예를 들어 우주선, 제트 엔진, 미사일 등의 립 시일, 다이어프램, O-링이나, 내가스 터빈 엔진용 오일의 O-링, 미사일 지상 제어용 방진대 패드 등으로서 사용할 수 있다.

[0216] 또한, 선박 분야에 있어서는, 예를 들어 스크루의 프로펠러 샤프트 선미 시일, 디젤 엔진의 흡배기용 밸브 스템 시일, 버터플라이 밸브의 밸브 시일, 버터플라이 밸브의 밸브 시트나 축 시일, 버터플라이 밸브의 축 시일, 선미관 시일, 연료 호스, 가스킷, 엔진용의 O-링, 선박용 케이블, 선박용 오일 시일, 선박용 샤프트 시일 등으로서 사용할 수 있다.

[0217] 상기 화학 플랜트 등의 화학품 분야, 의약품 등의 약품 분야에 있어서는, 고도의 내약품성이 요구되는 공정, 예를 들어 의약품, 농약, 도료, 수지 등의 화학품을 제조하는 공정에 사용할 수 있다.

[0218] 상기 화학품 분야 및 약품 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 화학 장치, 화학 약품용 펌프나 유량계, 화학 약품용 배관, 열교환기, 농약 살포기, 농약 이송 펌프, 가스 배관, 연료 전지, 분석 기기나 이화학 기기(예를 들어, 분석 기기나 계기류의 칼럼·피팅 등), 배연 탈황 장치의 수축 조인트, 질산 플랜트, 발전소 터빈 등에 사용되는 시일이나, 의료용 멸균 프로세스에 사용되는 시일, 도금액용 시일, 제지용 벨트의 롤러 시일, 풍동의 조인트 시일; 반응기, 교반기 등의 화학 장치, 분석 기기나 계기류, 케미컬 펌프, 펌프 하우징, 밸브, 회전계 등에 사용되는 O-링이나, 메커니컬 시일용 O-링, 컴프레서 실링용의 O-링; 고온 진공 건조기, 가스 크로마토그래피나 pH 미터의 튜브 결합부 등에 사용되는 패킹이나, 황산 제조 장치의 유리 냉각기 패킹; 다이어프램 펌프, 분석 기기나 이화학 기기 등에 사용되는 다이어프램; 분석 기기, 계기류에 사용되는 가스킷; 분석 기기나 계기류에 사용되는 리테이너 링(페룰); 밸브 시트; U컵; 화학 장치, 가솔린 탱크, 풍동 등에 사용되는 라이닝이나, 알루마이트 가공조의 내식 라이닝; 도금용 마스킹 지그의 코팅; 분석 기기나 이화학 기기의 밸브 부품; 배연 탈황 플랜트의 익스팬션 조인트; 농황산 등에 대한 내산 호스, 염소 가스 이송 호스, 내유 호스, 벤젠이나 톨루엔 저장조의 빗물 드레인 호스; 분석 기기나 이화학 기기 등에 사용되는 내약품성 튜브나 의료용 튜브; 섬유 염색용의 내트리클렌용 롤이나 염색용 롤; 의약품의 약 마개; 의료용의 고무 마개; 약액 보틀, 약액 탱크, 백, 약품 용기; 내강산, 내용제의 장갑이나 장화 등의 보호구 등을 들 수 있다.

[0219] 상기 현상기 등의 사진 분야, 인쇄 기계 등의 인쇄 분야, 도장 설비 등의 도장 분야에 있어서는, 드라이 복사기의 롤, 벨트, 시일, 밸브 부품 등으로서 사용할 수 있다.

[0220] 상기 사진 분야, 인쇄 분야 및 도장 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 복사기의 전사 롤의 표면층, 복사기의 클리닝 블레이드, 복사기의 벨트; 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 OA 기기용의 롤(예를 들어, 정착 롤, 압착 롤, 가압 롤 등을 들 수 있음), 벨트; PPC 복사기의 롤, 롤 블레이드, 벨트; 필름 현상기, X선 필름 현상기의 롤; 인쇄 기계의 인쇄 롤, 스크레이퍼, 튜브, 밸브 부품, 벨트; 프린터의 잉크 튜브, 롤, 벨트; 도포, 도장 설비의 도장 롤, 스크레이퍼, 튜브, 밸브 부품; 현상 롤, 그라비아 롤, 가이드 롤, 자기 테이프 제조 도공 라인의 가이드 롤, 자기 테이프 제조 도공 라인의 그라비아 롤, 코팅 롤 등을 들 수 있다.

[0221] 상기 식품 플랜트 기기 및 가정용품을 포함하는 식품 기기 분야에 있어서는, 식품 제조 공정이나, 식품 이송기용 또는 식품 저장기용에 사용할 수 있다.

[0222] 상기 식품 기기 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 플레이트식 열교환기의 시일, 자동 판매기의 전자 밸브 시일, 보온 포트의 패킹, 새니터리 파이프 패킹, 압력솥의 패킹, 탕비기 시일, 열교환기용 가스킷, 식품 가공 처리 장치용의 다이어프램이나 패킹, 식품 가공 처리기용 고무 재료(예를 들어, 열교환기 가스킷, 다이어프램, O-링 등의 각종 시일, 배관, 호스, 새니터리 패킹, 밸브 패킹, 충전 시에 병 등의 입구와 충전제 사이의 조인트로서 사용되는 충전용 패킹) 등을 들 수 있다. 또한, 주류, 청량 음료수 등의 제품, 충전 장치, 식품 살균 장치, 양조 장치, 탕비기, 각종 자동 식품 판매기 등에 사용되는 패킹, 가스킷, 튜브, 다이어프램, 호스, 조인트 슬리브 등도 들 수 있다.

[0223] 상기 원자력 플랜트 기기 분야에 있어서는, 원자로 주변의 역지 밸브나 감압 밸브, 육불화 우라늄의 농축 장치의 시일 등에 사용할 수 있다.

[0224] 상기 일반 공업 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 공작 기계, 건설 기계, 유압 기계 등의 유압 기기

용 시일재; 유압, 윤활 기계의 시일이나 베어링 시일; 맨드럴 등에 사용되는 시일재; 드라이 클리닝 기기의 창 등에 사용되는 시일; 사이클로트론의 시일이나 (진공) 밸브 시일, 프로톤 가속기의 시일, 자동 포장기의 시일, 공기 중의 아황산 가스나 염소 가스 분석 장치(공해 측정기)용 펌프의 다이어프램, 스네이크 펌프 라이닝, 인쇄기의 롤이나 벨트, 반송용의 벨트(컨베이어 벨트), 철판 등의 산세용 스퀴즈 롤, 로봇의 케이블, 알루미늄 압연라인 등의 용제 스퀴즈 롤, 커플러의 O-링, 내산 쿠션재, 절삭 가공 기계의 미끄럼 이동 부분의 더스트 시일이나 립 고무, 음식물 쓰레기 소각 처리기의 가스킷, 마찰재, 금속 또는 고무의 표면 개질제, 피복재 등을 들 수 있다. 또한, 제지 프로세스에서 사용되는 장치의 가스킷이나 시일재, 클린룸용 필터 유닛의 실링제, 건축용 실링제, 콘크리트나 시멘트 등의 보호 코팅제, 유리 클로스 함침 재료, 폴리올레핀의 가공 보조제, 폴리에틸렌의 성형성 개량 첨가제, 소형 발전기나 잔디 깎는 기계 등의 연료 용기, 금속판에 프라이머 처리를 실시함으로써 얻어지는 프리코트 메탈 등으로서도 사용할 수 있다. 그 밖에, 직포에 함침시켜 베이킹하여 시트 및 벨트로서 사용할 수도 있다.

[0225] 상기 철강 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 철판 가공 설비의 철판 가공 롤 등을 들 수 있다.

[0226] 상기 전기 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 신칸센의 절연유 캡, 액밀봉형 트랜스의 벤칭 시일, 변압기의 시일, 유정 케이블의 재킷, 전기로 등의 오븐의 시일, 전자레인지의 창틀 시일, CRT의 웨지와 넥을 접착시킬 때 사용되는 시일재, 할로겐 램프의 시일재, 전기 부품의 고정제, 시즈 히터의 말단 처리용 시일재, 전기 기기 리드선 단자의 절연 방습 처리에 사용되는 시일재 등을 들 수 있다. 또한, 내유·내열 전선, 고내열성 전선, 내약품성 전선, 고절연성 전선, 고압 송전선, 케이블, 지열 발전 장치에 사용되는 전선, 자동차 엔진 주변에 사용되는 전선 등의 피복재에 사용할 수도 있다. 차량용 케이블의 오일 시일이나 샤프트 시일에 사용할 수도 있다. 나아가, 전기 절연 재료(예를 들어, 각종 전기 기기의 절연용 스페이서, 케이블의 조인트나 말단부 등에 사용하는 절연 테이프, 열수축성의 튜브 등에 사용되는 재료)나, 고온 분위기에서 사용되는 전기 및 전자 기기 재료(예를 들어, 모터용 구출선 재료, 고열로 주변의 전선 재료)에도 사용 가능하다. 또한, 태양 전지의 밀봉층이나 보호 필름(백 시트)에도 사용할 수 있다.

[0227] 상기 연료 전지 분야에 있어서는, 고체 고분자형 연료 전지, 인산염형 연료 전지 등에 있어서의, 전극간, 전극-세퍼레이터간의 시일재나, 수소, 산소, 생성수 등의 배관의 시일이나 패킹, 세퍼레이터 등으로서 사용할 수 있다.

[0228] 상기 전자 부품 분야에 있어서는, 방열재 원료, 전자파 실드재 원료, 컴퓨터의 하드디스크 드라이브(자기 기록 장치)용의 가스킷 등에 사용할 수 있다. 또한, 하드디스크 드라이브의 완충 고무(크래시 스토퍼), 니켈 수소 이차 전지의 전극 활물질의 바인더, 리튬 이온 전지의 활물질 바인더, 리튬 이차 전지의 폴리머 전해질, 알칼리 축전지의 정극 결착제, EL 소자(일렉트로 루미네센스 소자)의 바인더, 콘덴서의 전극 활물질의 바인더, 밀봉제, 실링제, 광 파이버의 석영 피복재, 광 파이버 피복재 등의 필름이나 시트류, CMOS 전자 회로, 트랜지스터, 집적 회로, 유기 트랜지스터, 발광 소자, 액추에이터, 메모리, 센서, 코일, 콘덴서, 저항 등의 전자 부품, 회로 기판의 포팅이나 코팅이나 접착 시일, 전자 부품의 고정제, 에폭시 등의 밀봉제의 변성제, 프린트 기판의 코팅제, 에폭시 등의 프린트 배선판 프리프레그 수지의 변성재, 전구 등의 비산 방지재, 컴퓨터용 가스킷, 대형 컴퓨터 냉각 호스, 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지용의 가스킷이나 O-링 등의 패킹, 유기 EL 구조체의 외표면의 편면 또는 양면을 덮는 밀봉층, 커넥터, 댐퍼 등으로서도 사용된다.

[0229] 상기 화학 약품 수송용 기기 분야에 있어서는, 트럭, 트레일러, 탱크로리, 선박 등의 안전 밸브나 적출 밸브 등에 사용할 수 있다.

[0230] 상기 석유, 가스 등의 에너지 자원 탐색 채굴 기기 부품 분야에 있어서는, 석유, 천연 가스 등의 채굴 시에 사용할 수 있는 각종 시일재, 유정에 사용되는 전기 커넥터의 부츠 등으로서 사용된다.

[0231] 상기 에너지 자원 탐색 채굴 기기 부품 분야에 있어서의 구체적인 사용 형태로서는, 드릴 비트 시일, 압력 조정 다이어프램, 수평 굴삭 모터(스테이터)의 시일, 스테이터 베어링(샤프트) 시일, 폭분 방지 장치(BOP)에 사용되는 시일재, 회전 폭분 방지 장치(파이프 와이퍼)에 사용되는 시일재, MWD(리얼타임 굴삭 정보 탐지 시스템)에 사용되는 시일재나 기액 커넥터, 검층 장치(로깅 이큅먼트)에 사용되는 검층 툴 시일(예를 들어, O-링, 시일, 패킹, 기액 커넥터, 부츠 등), 팽창형 패커나 컴플리션 패커 및 그것들에 사용하는 패커 시일, 시멘팅 장치에 사용되는 시일이나 패킹, 퍼포레이터(천공 장치)에 사용되는 시일, 머드 펌프에 사용되는 시일이나 패킹이나 모터 라이닝, 지중 청검기 커버, U컵, 컴포지션 시팅 컵, 회전 시일, 라미네이트 엘라스토메릭 베어링, 유량 제어의 시일, 모래양 제어의 시일, 안전 밸브의 시일, 수압 파쇄 장치(프랙처링 이큅먼트)의 시일, 리니어 패커나 리니어 행거의 시일이나 패킹, 웰 헤드의 시일이나 패킹, 초크나 밸브의 시일이나 패킹, LWD(굴삭 중 검층)용

시일재, 석유 탐색·석유 굴삭 용도에서 사용되는 다이어프램(예를 들어, 석유 굴삭 피트 등의 윤활유 공급용 다이어프램), 게이트 밸브, 전자 부츠, 천공건의 시일 엘리먼트 등을 들 수 있다.

[0232] 그 밖에, 주방, 욕실, 화장실 등의 줄눈 시일; 옥외 텐트의 인포; 인재용의 시일; 가스 히트 펌프용 고무 호스, 내프레온성 고무 호스; 농업용의 필름, 라이닝, 내후성 커버; 건축이나 가전 분야 등에서 사용되는 라미네이트 강판 등의 탱크류 등에도 사용할 수 있다.

[0233] 나아가서는, 알루미늄 등의 금속과 결합시킨 물품으로서 사용하는 것도 가능하다. 그와 같은 사용 형태로서는, 예를 들어 도어 시일, 게이트 밸브, 진자 밸브, 솔레노이드 선단 외에, 금속과 결합된 피스톤 시일이나 다이어프램, 금속 가스킷 등의 금속과 결합된 금속 고무 부품 등을 들 수 있다.

[0234] 또한, 자전거에 있어서의 고무 부품, 브레이크 슈, 브레이크 패드 등에도 사용할 수 있다.

[0235] 또한, 성형품은, 벨트로의 적용이 가능하다.

[0236] 벨트로서는, 다음의 것이 예시된다. 동력 전달 벨트(평벨트, V 벨트, V 리브드 벨트, 톱니 구비 벨트 등을 포함함), 반송용 벨트(컨베이어 벨트)로서, 농업용 기계, 공작 기계, 공업용 기계 등의 엔진 주변 등 각종 고온이 되는 부위에 사용되는 평벨트; 석탄, 쇄석, 토사, 광석, 목재칩 등의 곤포되어 있지 않은 상태로 운반되는 적하물이나 입상물을 고온 환경 하에서 반송하기 위한 컨베이어 벨트; 고로 등의 제철소 등에서 사용되는 컨베이어 벨트; 정밀 기기 조립 공장, 식품 공장 등에 있어서, 고온 환경 하에 노출되는 용도에 있어서의 컨베이어 벨트; 농업용 기계, 일반 기기(예를 들어, OA 기기, 인쇄 기계, 업무용 건조기 등), 자동차용 등의 V 벨트나 V 리브드 벨트; 반송 로봇의 전동 벨트; 식품 기계, 공작 기계의 전동 벨트 등의 톱니 구비 벨트; 자동차용, OA 기기, 의료용, 인쇄 기계 등에서 사용되는 톱니 구비 벨트 등을 들 수 있다.

[0237] 특히, 자동차용 톱니 구비 벨트로서는, 타이밍 벨트가 대표적이다.

[0238] 상기 벨트는, 단층 구조여도 되고, 다층 구조여도 된다.

[0239] 다층 구조인 경우, 상기 벨트는, 불소 고무 가교용 조성물을 가교하여 얻어지는 층 및 다른 재료로 이루어지는 층으로 이루어지는 것이어도 된다.

[0240] 다층 구조의 벨트에 있어서, 다른 재료로 이루어지는 층으로서는, 다른 고무로 이루어지는 층이나 열가소성 수지로 이루어지는 층, 각종 섬유 보강층, 범포, 금속박층 등을 들 수 있다.

[0241] 성형품은 또한, 산업용 방진 패드, 방진 매트, 철도용 슬래브 매트, 패드류, 자동차용 방진 고무 등에 사용할 수 있다. 자동차용 방진 고무로서는, 엔진 마운트용, 모터 마운트용, 멤버 마운트용, 스트럿 마운트용, 부시용, 댐퍼용, 머플러 행거용, 센터 베어링용 등의 방진 고무를 들 수 있다.

[0242] 또한, 다른 사용 형태로서, 플렉시블 조인트, 익스팬션 조인트 등의 조인트 부재, 부츠, 그로밋 등을 들 수 있다. 선박 분야이면, 예를 들어 마린 펌프 등을 들 수 있다.

[0243] 조인트 부재란, 배관 및 배관 설비에 사용되는 조인트이며, 배관 계통으로부터 발생하는 진동, 소음의 방지, 온도 변화, 압력 변화에 의한 신축이나 변위의 흡수, 치수 변동의 흡수나 지진, 지반 침하에 의한 영향의 완화, 방지 등의 용도에 사용된다.

[0244] 플렉시블 조인트, 익스팬션 조인트는, 예를 들어 조선 배관용, 펌프나 컴프레서 등의 기계 배관용, 화학 플랜트 배관용, 전기 배관용, 토목·수도 배관용, 자동차용 등의 복잡 형상 성형체로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0245] 부츠는, 예를 들어 등속 조인트 부츠, 더스트 커버, 랙 앤드 피니언 스티어링 부츠, 핀 부츠, 피스톤 부츠 등의 자동차용 부츠, 농업 기계용 부츠, 산업 차량용 부츠, 건축 기계용 부츠, 유압 기계용 부츠, 공압 기계용 부츠, 집중 윤활기용 부츠, 액체 이송용 부츠, 소방용 부츠, 각종 액화 가스 이송용 부츠 등의 각종 산업용 부츠 등의 복잡 형상 성형체로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0246] 성형품은, 필터 프레스용 다이어프램, 블로워용 다이어프램, 급수용 다이어프램, 액체 저장 탱크용 다이어프램, 압력 스위치용 다이어프램, 어큐뮬레이터용 다이어프램, 서스펜션 등의 공기 스프링용 다이어프램 등에도 사용할 수 있다.

[0247] 성형품을 고무나 수지에 첨가함으로써, 비, 눈, 얼음이나 땀 등의 물에 젖는 환경 하에서 미끄러지기 어려운 성형품이나 코팅 피막을 얻는 미끄럼 방지제가 얻어진다.

[0248] 또한, 성형품은, 예를 들어 멜라민 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지 등에 의한 화장 합판, 프린트 기판, 전기 절

연판, 경질 폴리염화비닐 적층판 등을 제조할 때의 열 프레스 성형용 쿠션재로서도 사용할 수 있다.

[0249] 성형품은, 그 밖에, 병기 관련의 밀봉 가스킷, 침습성 화학제와의 접촉에 대한 보호 의복과 같은 각종 지지체의 불침투성화에 기여할 수도 있다.

[0250] 또한, 자동차, 선박 등의 수송 기관 등에 사용되는 아민계 첨가제(특히 산화 방지제, 청정 분산제로서 사용되는 아민계 첨가제)가 포함되는 윤활유(엔진 오일, 미션 오일, 기어 오일 등)나 연료유, 그리스(특히 우레아계 그리스)를 시일, 밀봉하기 위해 사용되는 O(각)-링, V-링, X-링, 패킹, 가스킷, 다이어프램, 오일 시일, 베어링 시일, 립 시일, 플런저 시일, 도어 시일, 립 및 페이스 시일, 가스 딜리버리 플레이트 시일, 웨이퍼 서포트 시일, 배럴 시일 그 밖의 각종 시일재 등에 사용할 수 있고, 튜브, 호스, 각종 고무 롤, 코팅, 벨트, 밸브의 밸브체 등으로서도 사용할 수 있다. 또한, 라미네이트용 재료, 라이닝용 재료로서도 사용할 수 있다.

[0251] 자동차 등의 내연 기관의 트랜스미션 오일 및/또는 엔진 오일에 접촉하여 그 유온 및/또는 유압을 검출하는 센서의 리드 전선 등에 사용되는 내열 내유성 전선의 피복 재료나, 오토매틱 트랜스미션이나 엔진의 오일 팬 내 등의 고온유 분위기 중에 있어서도 사용하는 것이 가능하다.

[0252] 그 밖에, 성형품에 가황 피막을 형성시켜 사용하는 경우가 있다. 구체적으로는, 복사기용 비점착 내유 롤, 내후 결빙 방지용 웨더스트립, 수액용 고무 마개, 바이알 고무 마개, 이형제, 비점착 경반송 벨트, 자동차 엔진 마운트의 플레이 가스킷의 점착 방지 피막, 합성 섬유의 피복 가공, 패킹 피복 박층을 갖는 볼트 부재 또는 조인트 등의 용도를 들 수 있다.

[0253] 또한, 성형품의 자동차 관련 부품 용도에 대해서는, 마찬가지의 구조의 자동 이륜차의 부품 용도도 포함된다.

[0254] 또한, 상기 자동차 관련에 있어서의 연료로서는, 경유, 가솔린, 디젤 엔진용 연료(바이오 디젤 퓨얼을 포함함) 등을 들 수 있다.

[0255] 성형품은 또한, 구름 베어링용 시일 부재에도 사용할 수 있다.

[0256] 상기 구름 베어링으로서는, 볼 베어링, 롤러 베어링, 베어링 유닛, 리니어 베어링 등을 들 수 있다.

[0257] 볼 베어링으로서는, 레이디얼 볼 베어링, 스러스트 볼 베어링, 스러스트 앵귤러 볼 베어링 등을 들 수 있다.

[0258] 상기 레이디얼 볼 베어링으로서는, 깊은 홈 볼 베어링, 앵귤러 볼 베어링, 4점 접촉 볼 베어링, 자동 조심 볼 베어링 등을 들 수 있다.

[0259] 상기 깊은 홈 볼 베어링은, 예를 들어 전동기, 가정용 전기 제품, OA 기기 등에 사용된다.

[0260] 상기 앵귤러 볼 베어링에는, 단열 앵귤러 볼 베어링, 조합 앵귤러 볼 베어링, 복열 앵귤러 볼 베어링 등을 들 수 있고, 단열 앵귤러 볼 베어링은, 전동기, 가정용 전기 제품, OA 기기 등이나, 레이디얼 하중 외에 액시얼 하중이 가해지는 유압 펌프, 종형 펌프 등에 사용된다. 조합 앵귤러 볼 베어링은, 축의 회전 정밀도의 향상이나 강성 업이 요구되는 공작 기계의 주축, 연삭 스핀들 등에 사용된다. 복열 앵귤러 볼 베어링은, 자동차의 에어컨용 전자 클러치 등에 사용된다.

[0261] 상기 4점 접촉 볼 베어링은, 양방향으로부터의 액시얼 하중이 가해져, 베어링 폭의 스페이스를 크게 취할 수 없는 감속기 등에 사용된다.

[0262] 상기 자동 조심 볼 베어링은, 축과 하우징의 얼라인먼트가 곤란한 개소나 축이 휘기 쉬운 전동축 등에 사용된다.

[0263] 상기 스러스트 볼 베어링에는, 단식 스러스트 볼 베어링, 복식 스러스트 볼 베어링이 있고, 이들 볼 베어링이 사용되는 종래 공지된 용도에 적용 가능하다.

[0264] 상기 스러스트 앵귤러 볼 베어링은, 공작 기계의 주축의 액시얼 하중 받이로서, 복열 원통 롤러 베어링과 조합하여 사용된다.

[0265] 상기 롤러 베어링으로서는, 레이디얼 롤러 베어링, 스러스트 롤러 베어링 등을 들 수 있다.

[0266] 상기 레이디얼 롤러 베어링으로서는, 원통 롤러 베어링, 침상 롤러 베어링, 원추 롤러 베어링, 자동 조심 롤러 베어링을 들 수 있다.

[0267] 상기 원통 롤러 베어링은, 일반 기계, 공작 기계, 전동기, 감속기, 철도용 차축, 항공기 등에 사용된다.

[0268] 침상 롤러 베어링은, 일반 기계, 자동차, 전동기 등에 사용된다.

[0269] 원추 롤러 베어링은, 공작 기계, 자동차용 및 철도용 차축, 압연기, 감속기 등에 사용된다.

[0270] 자동 조심 롤러 베어링은, 일반 기계, 압연기, 제지 기계, 차축 등에 사용된다.

[0271] 상기 스러스트 롤러 베어링으로서는, 스러스트 원통 롤러 베어링, 스러스트 침상 롤러 베어링, 스러스트 원추 롤러 베어링, 스러스트 자동 조심 롤러 베어링 등을 들 수 있다.

[0272] 스러스트 원통 롤러 베어링은, 공작 기계, 일반 기계 등에 사용된다.

[0273] 스러스트 침상 롤러 베어링은, 자동차, 펌프, 일반 기계 등에 사용된다.

[0274] 스러스트 원추 롤러 베어링은, 일반 기계, 압연기 등에 사용된다.

[0275] 스러스트 자동 조심 롤러 베어링은, 크레인, 압출기, 일반 기계 등에 사용된다.

[0276] 불소 고무 가교용 조성물은, 가교하여 성형품으로서 사용하는 것 이외에도, 여러 가지의 공업 분야에 있어서 각종 부품으로서 사용할 수도 있다. 따라서 다음으로, 불소 고무 가교용 조성물의 용도에 대하여 설명한다.

[0277] 불소 고무 가교용 조성물은, 금속, 고무, 플라스틱, 유리 등의 표면 개질재; 메탈 가스킷, 오일 시일 등, 내열성, 내약품성, 내유성, 비점착성이 요구되는 시일재 및 피복재; OA 기기용 롤, OA 기기용 벨트 등의 비점착 피복재 또는 블리드 배리어; 직포제 시트 및 벨트로의 함침, 베이킹에 의한 도포 등에 사용할 수 있다.

[0278] 불소 고무 가교용 조성물은, 고점도, 고농도로 함으로써, 통상의 용법에 의해 복잡한 형상의 시일재, 라이닝, 실란트로서 사용할 수 있고, 저점도로 함으로써, 수미크론의 박막 필름의 형성에 사용할 수 있고, 또한 중점도로 함으로써 프리코트 메탈, O-링, 다이어프램, 리드 밸브의 도포에 사용할 수 있다.

[0279] 또한, 직포나 지엽의 반송 롤 또는 벨트, 인쇄용 벨트, 내약품성 튜브, 약 마개, 퓨얼 호스 등의 도포에도 사용할 수 있다.

[0280] 불소 고무 가교용 조성물에 의해 피복하는 물품 기재로서는, 철, 스테인리스강, 구리, 알루미늄, 놋쇠 등의 금속류; 유리판, 유리 섬유의 직포 및 부직포 등의 유리 제품; 폴리프로필렌, 폴리옥시메틸렌, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤 등의 범용 및 내열성 수지의 성형품 및 피복물; SBR, 부틸 고무, NBR, EPDM 등의 범용 고무, 및 실리콘 고무, 불소 고무 등의 내열성 고무의 성형품 및 피복물; 천연 섬유 및 합성 섬유의 직포 및 부직포; 등을 사용할 수 있다.

[0281] 불소 고무 가교용 조성물로 형성되는 피복물은, 내열성, 내용제성, 윤활성, 비점착성이 요구되는 분야에서 사용할 수 있고, 구체적인 용도로서는, 복사기, 프린터, 팩시밀리 등의 OA 기기용의 롤(예를 들어, 정착 롤, 압착 롤) 및 반송 벨트; 시트 및 벨트; O-링, 다이어프램, 내약품성 튜브, 연료 호스, 밸브 시일, 화학 플랜트용 가스킷, 엔진 가스킷 등을 들 수 있다.

[0282] 불소 고무 가교용 조성물은 또한, 용제에 용해하여, 도료, 접착제로서 사용할 수 있다. 또한, 유화 분산액(라텍스)으로서, 도료로서도 사용할 수 있다.

[0283] 불소 고무 가교용 조성물은, 각종 장치, 배관 등의 시일재나 라이닝, 금속, 세라믹스, 유리, 돌, 콘크리트, 플라스틱, 고무, 목재, 종이, 섬유 등의 무기 및 유기 기재로 이루어지는 구조물의 표면 처리제 등으로서 사용된다.

[0284] 불소 고무 가교용 조성물은, 디스펜서 방식 도장이나 스크린 인쇄 도장에 의해 기재 등에 도포할 수 있다.

[0285] 불소 고무 가교용 조성물은, 필름을 유연하기 위해, 또는 패브릭, 플라스틱, 금속, 또는 엘라스토머와 같은 기재를 침지하기 위한 도료 조성물로서 사용되어도 된다.

[0286] 특히, 불소 고무 가교용 조성물은, 라텍스의 형태로서, 피복 패브릭, 보호 장갑, 함침 섬유, O-링 피복, 연료계 퀵 연결 O-링용 피복, 연료계 시일용 피복, 연료 탱크 롤 오버 밸브 다이어프램용 피복, 연료 탱크 압력 센서 다이어프램용 피복, 오일 필터 및 연료 필터 시일용 피복, 연료 탱크 센더 시일 및 센더 헤드 피팅 시일용 피복, 복사기 정착 기구 롤용 피복, 그리고 폴리머 도료 조성물을 제조하기 위해 사용되어도 된다.

[0287] 그것들은 실리콘 러버, 니트릴 러버, 및 다른 엘라스토머의 피복에 유용하다. 그 열 안정성과 마찬가지로 기재 엘라스토머의 내투과성 및 내약품성의 양쪽을 높이는 목적을 위해, 그것들은 그와 같은 엘라스토머로 제조되는 부품의 피복에도 유용하다. 다른 용도는, 열교환기, 익스팬션 조인트, 배트, 탱크, 팬, 연도 덕트 및 다른 관

로, 그리고 수납 구조체, 예를 들어 콘크리트 수납 구조체용의 피복을 포함한다. 불소 고무 가교용 조성물은, 다층 부품 구조의 노출된 단면에, 예를 들어 호스 구조 및 다이어프램의 제조 방법에 있어서 도포되어도 된다. 접속부 및 결합부에 있어서의 실링 부재는, 경질 재료로 종종 이루어지고, 그리고 불소 고무 가교용 조성물은, 개량된 마찰성 계면, 실링면을 따라서 저감된 미량의 누설을 수반하는 높아진 치수 억지 끼워맞춤을 제공한다. 그 라텍스는, 다양한 자동차 시스템 용도에 있어서의 시일 내구성을 높인다.

[0288] 그것들은, 파워 스티어링 계통, 연료 계통, 에어 컨디셔닝 계통, 그리고, 호스 및 튜브가 다른 부품에 접속되는 어떠한 결합부의 제조에 있어서도 사용될 수도 있다. 불소 고무 가교용 조성물의 또 다른 유용성은, 3층 연료 호스와 같은 다층 러버 구조에 있어서의, 제조 결함(및 사용에 기인하는 손상)의 보수에 있어서이다. 불소 고무 가교용 조성물은, 도료가 도포되기 전 또는 후에, 형성되고, 또는 엠보스 가공될 수 있는 박강판의 도포에도 유용하다. 예를 들어, 피복된 강의 다수의 층은 조립되어, 2개의 강성 금속 부재 사이에 가스킷을 만들 수도 있다. 실링 효과는, 그 층 사이에 불소 고무 가교용 조성물을 도포함으로써 얻어진다. 이 프로세스는, 조립된 부품의 볼트력 및 변형을 저하시키고, 한편, 낮은 균열, 휨, 및 구멍 변형에 의해 양호한 연료 절약 및 저방출을 제공하는 목적을 위해, 엔진 헤드 가스킷 및 배기 매니폴드 가스킷을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0289] 불소 고무 가교용 조성물은, 그 밖에, 코팅제; 금속, 세라믹 등의 무기 재료를 포함하는 기재에 디스펜서 성형하여 이루어지는 기재 일체형 가스킷, 패킹류; 금속, 세라믹 등의 무기 재료를 포함하는 기재에 코팅하여 이루어지는 복층품 등으로서도 사용할 수 있다.

[0290] 불소 고무 가교용 조성물은, 가볍고 구부러지는 전자 기기의 배선 재료로서도 적합하고, 공지된 전자 부품에 사용할 수 있다. CMOS 전자 회로, 트랜지스터, 집적 회로, 유기 트랜지스터, 발광 소자, 액추에이터, 메모리, 센서, 코일, 콘덴서, 저항 등의 전자 부품을 들 수 있다. 이것을 사용함으로써, 태양 전지, 각종 디스플레이, 센서, 액추에이터, 전자 인공 피부, 시트형 스캐너, 점자 디스플레이, 와이어리스 전력 전송 시트 등의 플렉시블한 전자 기기가 얻어진다.

[0291] 이상, 실시 형태를 설명하였지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 일탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.

[0292] <1> 본 개시의 제1 관점에 의하면,

[0293] 불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가,

[0294] 2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상이며, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고,

[0295] 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염

[0296] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0297] <2> 본 개시의 제2 관점에 의하면,

[0298] 불소 고무(a) 및 가교제(b)를 함유하고, 가교제(b)가,

[0299] 2 이상의 방향족환, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 2 이상의 히드록시기, 및, 상기 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합한 1 내지 6의 치환기(α)(단, 브롬 원자, 아미노기, 술파닐기, 산기 및 이들 기를 포함하는 기를 제외함)를 갖는 화합물(b1), 그리고, 화합물(b1)과, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 또는 오늄 화합물과의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이며,

[0300] 화합물(b1)의 Fedors의 방정식에 의해 계산되는 용해도 파라미터(SP값)가, 12.1 내지 17.8$(cal/cm^3)^{1/2}$이며,

[0301] 화합물(b1)의 상기 히드록시기의 산소 원자와, 상기 히드록시기가 직접 결합하는 상기 탄소 원자의 거리(O-C간 결합 거리 L)가, 1.357 내지 1.369Å인 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0302] <3> 본 개시의 제3 관점에 의하면,

[0303] 치환기(α)의 Hammett의 치환기 상수 σm 및 σp 중 적어도 한쪽의 값이, 0.03 이상인 제2 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0304] <4> 본 개시의 제4 관점에 의하면,

[0305] 화합물(b1)의 상기 방향족환이, 다환식 방향족 탄화수소환 또는 다환식 방향족 복소환이며, 치환기(α)가, 이들 방향족환에 직접 결합하고 있는 제1 내지 제3 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0306] <5> 본 개시의 제5 관점에 의하면,

[0307] 화합물(b1)의 상기 방향족환으로서, 1 이상의 히드록시기와 1 이상의 치환기(α)가 직접 결합한 적어도 1개의 벤젠환을 갖고 있고, 상기 벤젠환에 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는 제1 내지 제4 중 어느 관점에 의한 기재된 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

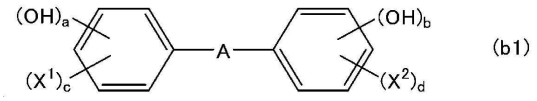
[0308] (H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

[0309] (H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

[0310] (H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결합하고 있다

[0311] <6> 본 개시의 제6 관점에 의하면,

[0312] 화합물(b1)이, 축합 다환식 탄화수소환, 다환식 방향족 복소환 및 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 제1 내지 제4 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

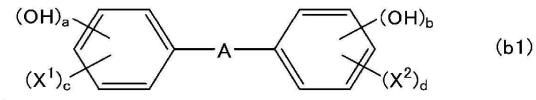
[0313] 

(b1)

[0314] (식 중, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

[0315] <7> 본 개시의 제7 관점에 의하면,

[0316] 화합물(b1)이, 일반식 (b1)로 나타내어지는 화합물인 제1 내지 제4 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0317] 

(b1)

[0318] (식 중, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

[0319] <8> 본 개시의 제8 관점에 의하면,

[0320] 일반식 (b1)에 있어서, 동일한 벤젠환에 직접 결합한 적어도 1개의 히드록시기와 적어도 1개의 치환기(α)가 이하의 어느 조건에 해당하는 제7 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0321] (H-1): 치환기(α)의 치환기 상수 σm이 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 메타의 위치에 결합하고 있다

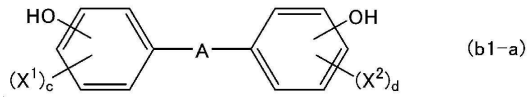
[0322] (H-2): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 오르토의 위치에 결합하고 있다

[0323] (H-3): 치환기(α)의 치환기 상수 σp가 0.03 이상이며, 치환기(α)와 히드록시기가 벤젠환의 파라의 위치에 결

합하고 있다

[0324] <9> 본 개시의 제9 관점에 의하면,

[0325] 화합물(b1)이, 일반식 (b1-a)로 나타내어지는 화합물인 제7 또는 제8 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

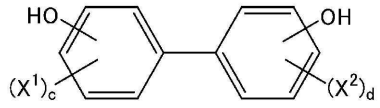
[0326] 

(b1-a)

[0327] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)이며, A는 단결합, 탄소수 1 내지 13의 알킬렌기, 탄소수 6 내지 13의 아릴렌기, 티오카르보닐기, 옥시기, 카르보닐기, 술피닐기 또는 술포닐기이며, 이들 기는 염소 원자 및 불소 원자 중 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 됨)

[0328] <10> 본 개시의 제10 관점에 의하면,

[0329] 화합물(b1)이, 일반식 (b1-b)로 나타내어지는 화합물인 제7 내지 제9 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

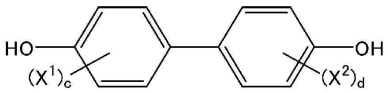
[0330] 

(b1-b)

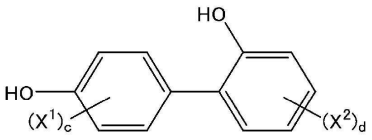
[0331] (식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

[0332] <11> 본 개시의 제11 관점에 의하면,

[0333] 화합물(b1)이, 일반식 (b1-1), 일반식 (b1-2) 및 일반식 (b1-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물인 제7 내지 제10 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

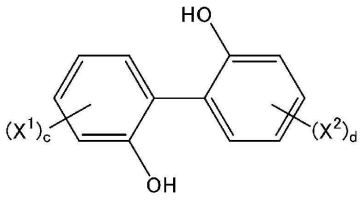
[0334] 

(b1-1)



(b1-2)

[0335]



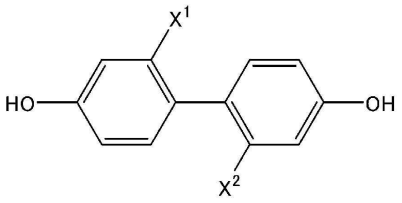
(b1-3)

[0336]

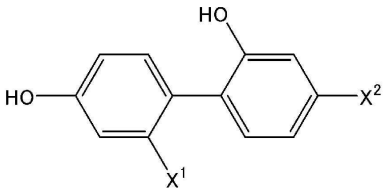
[0337] (각 식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)이며, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수(단 c 및 d의 합계는 1 이상의 정수임)임)

[0338] <12> 본 개시의 제12 관점에 의하면,

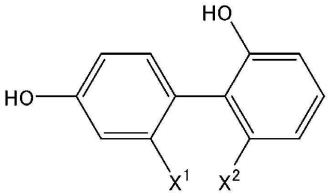
[0339] 화합물(b1)이, 일반식 (b1-1-1), 일반식 (b1-2-1), 일반식 (b1-2-2), 일반식 (b1-3-1), 일반식 (b1-3-2) 및 일반식 (b1-3-3) 중 어느 것으로 나타내어지는 화합물인 제7 내지 제11 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0340] 

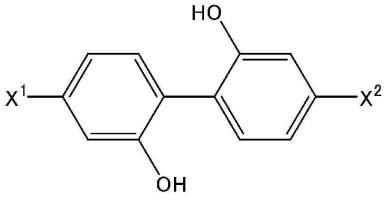
(b1-1-1)

[0341] 

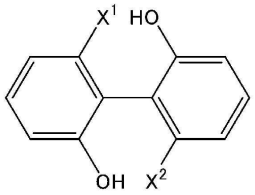
(b1-2-1)

[0342] 

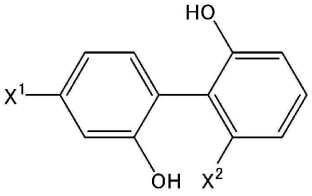
(b1-2-2)

[0343] 

(b1-3-1)

[0344] 

(b1-3-2)

[0345] 

(b1-3-3)

[0346] (각 식 중, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 치환기(α)임)

[0347] <13> 본 개시의 제13 관점에 의하면,

[0348] 치환기(α)가, 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기, 불소 원자, 염소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 알콕시카르보닐기, 및, 탄소수(단, 카르보닐기를 구성하는 탄소 원자의 수를 제외함) 0 내지 5의 아실기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 제1 내지 제12 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0349] <14> 본 개시의 제14 관점에 의하면,

[0350] 불소 고무(a)가, 비닐리덴플루오라이드 단위를 포함하는 제1 내지 제13 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0351] <15> 본 개시의 제15 관점에 의하면,

[0352] 가교제(b)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 10질량부인 제1 내지 제14 중 어느 관점에 의

한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0353] <16> 본 개시의 제16 관점에 의하면,

[0354] 가교 촉진제(c)를 더 함유하고, 가교 촉진제(c)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 10질량부인 제1 내지 제15 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0355] <17> 본 개시의 제17 관점에 의하면,

[0356] 수산제(d)를 더 함유하고, 수산제(d)가, 금속 산화물, 금속 수산화물, 알칼리 금속 규산염, 약산의 금속염 및 하이드로탈사이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 제1 내지 제16 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0357] <18> 본 개시의 제18 관점에 의하면,

[0358] 수산제(d)를 더 함유하고, 수산제(d)의 함유량이, 불소 고무(a) 100질량부에 대해, 0.1 내지 50질량부인 제1 내지 제17 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물이 제공된다.

[0359] <19> 본 개시의 제19 관점에 의하면,

[0360] 제1 내지 제18 중 어느 관점에 의한 불소 고무 가교용 조성물로부터 얻어지는 성형품이 제공된다.

[0361] **실시예**

[0362] 다음으로 본 개시의 실시 형태에 대하여 실시예를 들어 설명하지만, 본 개시는 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0363] 실시예의 각 수치는 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0364] <불소 고무의 단량체 조성>

[0365] ^{19}F-NMR(Bruker사제 AC300P형)을 사용하여 측정하였다.

[0366] <불소 함유율>

[0367] ^{19}F-NMR로 측정된 불소 고무의 조성으로부터 계산에 의해 구하였다.

[0368] <무니 점도>

[0369] ASTM D1646-15 및 JIS K6300-1:2013에 준거하여 측정하였다. 측정 온도는 121℃이다.

[0370] <유리 전이 온도(Tg)>

[0371] 시차 주사 열량계(메틀러·토레도사제, DSC822e, 혹은, 히타치 하이테크 사이언스사제, X-DSC7000)를 사용하여, 시료 10mg을 20℃/분으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 교점을 나타내는 온도를 유리 전이 온도로 하였다.

[0372] <융해열>

[0373] 시차 주사 열량계(메틀러·토레도사제, DSC822e, 혹은, 히타치 하이테크 사이언스사제, X-DSC7000)를 사용하여, 시료 10mg을 20℃/분으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻고, DSC 곡선에 있어서 나타난 융해 피크(ΔH)의 크기로부터 융해열을 산출하였다.

[0374] <가교 특성(최대 토크(MH), 최적 가교 시간(T90))>

[0375] 불소 고무 가교용 조성물에 대하여, 1차 가교 시에 가황 시험기(엠 애드 케이사제 MDR H2030)를 사용하여, 표 1에 기재된 온도에서 가교 곡선을 구하고, 토크의 변화로부터, 최대 토크(MH) 및 최적 가교 시간(T90)을 구하였다.

[0376] <인장 강도 및 절단 시 연신율>

[0377] 두께 2㎜의 가교 시트를 사용하여, 덤벨 6호 형상의 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편 및 인장 시험기(에이·앤드·디사제 텐실론 RTG-1310)를 사용하여, JIS K6251:2010에 준하여, 500㎜/분의 조건 하, 23℃에서의 인장 강도 및 절단 시 연신율을 측정하였다.

[0378] <경도>

[0379] 두께 2㎜의 가교 시트를 3매 겹쳐, JIS K6251-3:2012에 준하여, 듀로미터 경도(타입 A, 피크값)를 측정하였다.

[0380] <압축 영구 변형>

[0381] 압축 영구 변형 측정용 소형 시험편을 사용하여, JIS K6262:2013의 A법에 준하여, 압축률 25%, 시험 온도 200℃, 시험 시간 72시간 동안 측정하였다.

[0382] 실시예 및 비교예에서는, 이하의 재료를 사용하였다.

[0383] 불소 고무 A:

[0384] 불화비닐리덴/헥사플루오로프로필렌의 몰비: 78/22

[0385] 불소 함유율: 66%

[0386] 무니 점도(ML1+10(121℃)): 43

[0387] 유리 전이 온도: -18℃

[0388] 융해열: 세컨드 런에서는 보이지 않음

[0389] MT 카본(N_2SA: 8㎡/g, DBP: 43ml/100g)

[0390] 수산화칼슘

[0391] 산화마그네슘

[0392] 가교 촉진제 A: 벤질디메틸옥타데실암모늄클로라이드 91질량%와 이소프로필알코올 9질량%의 혼합물

[0393] 가교제-A: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디올(일본 특허 공개 제2012-62344호 공보에 기재된 방법으로 합성 가능, 트리플루오로메틸기의 σm은 0.43, σp는 0.54임)

[0394] 가교제-B: 비스페놀 AF(수소 원자의 σm 및 σp는 모두 다 0.00임)

[0395] 가교제-C: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(아미노기의 σm은 -0.16, σp는 -0.66임)

[0396] 가교제-D: 2,2',6,6'-테트라-tert-부틸-4,4'-비페놀(tert-부틸기의 σm은 -0.10, σp는 -0.20임)

[0397] 가교제-E: 4,4'-디히드록시비페닐(수소 원자의 σm 및 σp는 모두 다 0.00임)

[0398] 가교제-F: 옥타플루오로-4,4'-비페놀(불소 원자의 σm은 0.34, σp는 0.06이지만, 8개의 불소 원자가 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합하고 있음)

[0399] 가교제-G: 3,3'-디브로모-4,4'-디히드록시비페닐(브롬 원자의 σm은 0.39, σp는 0.23이지만, 브롬 원자가 방향족환을 구성하는 탄소 원자에 직접 결합하고 있음)

[0400] 가교제-H: 2,2'-디플루오로-[1,1'-비페닐]-4,4'-디올(불소 원자의 σm은 0.34임)

[0401] 가교제-I: 2,2'-디클로로-[1,1'-비페닐]-4,4'-디올(염소 원자의 σm은 0.37임)

[0402] 가교제-J: 3,3'-디플루오로-[1,1'-비페닐]-4,4'-디올(불소 원자의 σp는 0.06임)

[0403] 가교제-K: 4',4-디플루오로-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올(불소 원자의 σm은 0.34임)

[0404] 가교제-L: 2',4-디플루오로-[1,1'-비페닐]-2,4'-디올(불소 원자의 σm은 0.34임)(Enamin사제)

[0405] <가교제의 용해도 파라미터(SP값)의 계산>

[0406] 가교제의 용해도 파라미터의 크기가 불소 고무 가교용 조성물의 가교 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해, 가교제의 용해도 파라미터의 계산을 실시하였다. 여기서 용해도 파라미터(solubility parameter, SP)란, Hildebrand에 의해 도입된 정칙 용액론에 의해 정의되며, 2개의 성분의 상용성을 나타내는 지표이다. 본 개시에 있어서는 이하의 Fedors의 방정식으로 계산된 값을 채용한다.

$$\delta = \left(\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

[0407]

[0408] δ: 용해도 파라미터(SP값)

[0409] Δei: 각 원자 또는 원자단의 증발 에너지

[0410] Δvi: 각 원자 또는 원자단의 몰 체적

[0411] 용해도 파라미터의 산출에 사용하는 각 원자 또는 원자단의 증발 에너지 및 몰 체적은, R. F. Fedors가 발표한 문헌(Polym. Eng. Sci., 14, 147, (1974))에 게재되어 있는 값을 사용한다.

[0412] <가교제가 갖는 히드록시기의 산소 원자와, 해당 히드록시기가 직접 결합하는 방향족환의 탄소 원자의 거리(O-C간 결합 거리 L)의 계산>

[0413] 불소 고무 가교용 조성물의 가교 반응성을 평가하기 위해, 가교제가 갖는 히드록시기의 산소 원자와, 해당 히드록시기가 직접 결합하는 방향족환의 탄소 원자의 거리(O-C간 결합 거리 L)의 산출을 행하였다. O-C간 결합 거리 L은, 밀도 범함수법에 기초하는 구조 최적화 계산에 의해 얻어진 분자 구조로부터 획득하였다. 화합물의 구조 최적화 계산에는, Gaussian사제의 양자 화학 계산 프로그램인 Gaussian16에 의해 계산된 값을 채용하고 있으며, 밀도 범함수로서 B3LYP, 기저 함수로서 6-311++g(d, p)를 사용하였다. 또한, 히드록시기가 복수 있는 화합물에 대해서는 O-C간 결합 거리 L이 가장 짧은 것을 나타냈다.

[0414] 가교제의 평가

[0415] 표 1의 처방에 따라서 실시예 1 및 비교예 1 내지 6 각각의 성분을 배합하고, 오픈 롤 상에서 혼련하여, 불소 고무 가교용 조성물을 조제하였다. 얻어진 불소 고무 가교용 조성물의 최대 토크(MH) 및 최적 가교 시간(T90)을 표 1에 나타낸다. 다음으로, 표 1에 기재된 조건의 1차 가교(프레스 가교), 및, 표 1에 기재된 조건의 2차 가교(오븐 가교)에 의해, 불소 고무 가교용 조성물을 가교시켜, 가교 시트(두께 2㎜) 및 압축 영구 변형 측정용 소형 시험편을 얻었다. 얻어진 가교 시트의 평가 결과 및 압축 영구 변형 시험의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

			실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
배합	불소 고무 A	질량부	100	100	100	100	100	100	100
	MT 카본	질량부	20	20	20	20	20	20	20
	수산화칼슘	질량부	6	6	6	6	6	6	6
	산화마그네슘	질량부	3	3	3	3	3	3	3
	가교 촉진제 A	질량부	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	가교제－A	질량부	2						
	가교제－B	질량부		2					
	가교제－C	질량부			2				
	가교제－D	질량부				2			
	가교제－E	질량부					2		
	가교제－F	질량부						2	
	가교제－G	질량부							2
가교 특성	측정 온도		180℃	180℃	180℃	180℃ 가황 부족	180℃	180℃ 가황 부족	180℃
	최대 토크(MH)	dNm	22.0	20.1	13.9		25.2		11.6
	최적 가교 시간(T90)	분	3.9	3.0	4.8		4.4		31.3
성형 조건	1차 가교		180℃×20분	180℃×20분	180℃×20분	–	180℃×20분	–	180℃×60분
	2차 가교		230℃×24시간	230℃×24시간	230℃×24시간	–	230℃×24시간	–	230℃×24시간
물성	인장 강도	MPa	15.2	15.0	15.5	–	12.2	–	15.1
	절단 시 연신율	%	210	240	290	–	120	–	260
	경도(쇼크)	–	72	71	68	–	74	–	68
압축 영구 변형	(200℃×72시간)	%	29	34	57	–	32	–	48

[0416]

[0417] 또한, 표 2 및 3에, 실시예 1 및 비교예 1 내지 6에서 사용한 가교제의 용해도 파라미터(SP값), 그리고 O-C간 결합 거리 L을 나타낸다. 또한, 여기에서는 실시예 1과 유사한 구조를 갖는 가교제-H 내지 가교제-K의 용해도 파라미터(SP값), 및 O-C간 결합 거리 L도 나타낸다.

표 2

가교제		가교제 -A	가교제 -H	가교제 -I	가교제 -J	가교제 -K
용해도 파라미터(SP값)	$(cal/cm^3)^{1/2}$	12.5	16.0	16.1	16.0	16.0
O-C간 결합 거리 L	Å	1.365	1.366	1.366	1.361	1.368

[0418]

표 3

가교제		가교제－B	가교제－C	가교제－D	가교제－E	가교제－F	가교제－G
용해도 파라미터(SP값)	$(cal/cm^3)^{1/2}$	12.0	13.1	10.9	15.4	17.9	15.9
O-C간 결합 거리 L	Å	1.365	1.352	1.378	1.37	1.349	1.356

[0419]

[0420] 표 4의 처방에 따라서 실시예 2 내지 3의 각각의 성분을 배합하고, 오픈 롤 상에서 혼련하여, 불소 고무 가교용 조성물을 조제하였다. 얻어진 불소 고무 가교용 조성물의 최대 토크(MH) 및 최적 가교 시간(T90)을 표 4에 나타낸다. 다음으로, 표 4에 기재된 조건의 1차 가교(프레스 가교), 및, 표 4에 기재된 조건의 2차 가교(오븐 가교)에 의해, 불소 고무 가교용 조성물을 가교시켜, 가교 시트(두께 2㎜) 및 압축 영구 변형 측정용 소형 시험편을 얻었다. 얻어진 가교 시트의 평가 결과 및 압축 영구 변형 시험의 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0421]

			실시예 2	실시예 3
배합	불소 고무 A	질량부	100	100
	MT 카본	질량부	20	20
	수산화칼슘	질량부	6	6
	산화마그네슘	질량부	3	3
	가교 촉진제 A	질량부	0.7	0.7
	가교제－H	질량부	2	
	가교제－L	질량부		2
가교 특성	측정 온도		180℃	180℃
	최대 토크(MH)	dNm	25.1	23.7
	최적 가교 시간(T90)	분	17.0	5.0
성형 조건	1차 가교		180℃×20분	180℃×20분
	2차 가교		230℃×24시간	230℃×24시간
물성	인장 강도	MPa	15.4	14.3
	절단 시 연신율	%	200	200
	경도(피크)	-	72	72
압축 영구 변형	(200℃×72시간)	%	31	28

[0422] 또한, 표 5에, 실시예 3에서 사용한 가교제의 용해도 파라미터(SP값), 그리고 O-C간 결합 거리 L을 나타낸다.

표 5

[0423]

가교제		가교제－L
용해도 파라미터(SP값)	$(cal/cm^3)^{1/2}$	16.0
O-C간 결합 거리 L	Å	1.366

[0424] 표 6의 처방에 따라서 실시예 4 내지 5의 각각의 성분을 배합하고, 오픈 롤 상에서 혼련하여, 불소 고무 가교용 조성물을 조제하였다. 얻어진 불소 고무 가교용 조성물의 최대 토크(MH) 및 최적 가교 시간(T90)을 표 6에 나타낸다. 다음으로, 표 6에 기재된 조건의 1차 가교(프레스 가교), 및, 표 6에 기재된 조건의 2차 가교(오븐 가교)에 의해, 불소 고무 가교용 조성물을 가교시켜, 가교 시트(두께 2㎜) 및 압축 영구 변형 측정용 소형 시험편을 얻었다. 얻어진 가교 시트의 평가 결과 및 압축 영구 변형 시험의 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

[0425]

			실시예 4	실시예 5
배합	불소 고무 A	질량부	100	100
	MT 카본	질량부	20	20
	수산화칼슘	질량부	6	6
	산화마그네슘	질량부	3	3
	가교 촉진제 A	질량부	0.7	0.7
	가교제－I	질량부	2	
	가교제－J	질량부		2
가교 특성	측정 온도		180℃	180℃
	최대 토크(MH)	dNm	22.6	22.1
	최적 가교 시간(T90)	분	5.8	6.3
성형 조건	1차 가교		180℃×20분	180℃×20분
	2차 가교		230℃×24시간	230℃×24시간
물성	인장 강도	MPa	15.1	14.8
	절단 시 연신율	%	320	280
	경도(피크)	–	71	70
압축 영구 변형	(200℃×72시간)	%	28	29