



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0093083

(43) 공개일자 2007년09월17일

(51) Int. Cl.

C08F 14/18(2006.01) C08F 114/18(2006.01)

C08F 214/18(2006.01) C08F 220/42(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7015370

(22) 출원일자 2007년07월04일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/036224

국제출원일자 2005년10월07일

(87) 국제공개번호 WO 2006/068685

국제공개일자 2006년06월29일

(30) 우선권주장

11/018,539 2004년12월21일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

그루테르트 워너 엠. 에이.

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터

하인처 클라우스

독일 데-41453 네우스 칼-슈르츠 슈트라쎄 1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 현수 아미독심 또는 아미드라존 구조를 갖는플루오로중합체

(57) 요약

본 발명은 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 플루오로중합체를 제공한다. 또한, 본 발명은 이러한 플루오로중합체의 제조 방법, 및 이러한 플루오로중합체를 함유하는 조성물 및 물품을 제공한다.

(72) 발명자

로흐하스 카이 에이치.

독일 데-41453 네우스 칼-슈르츠 슈트라쎈 1

마레쥬 프란쥬

독일 데-41453 네우스 칼-슈르츠 슈트라쎈 1

특허청구의 범위

청구항 1

제1 혼성중합된 경화 부위 단위를 포함하는 플루오로중합체로서,

상기 경화 부위 단위는 하나 이상의 현수(pendant) 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 것인 플루오로중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$, $CF_2=CF-CFX-O-R_f^2$, 및 $CH_2=CR_2$ 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하며, 여기서 R_f^1 은 퍼할로알킬이고, R_f^2 는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이며, X는 F 또는 R_f^2 이고, 각각의 R은 수소, 할로젠, 또는 지방족 기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 지방족 기(들)은 하나 이상의 할로젠 치환체(들)을 가질 수 있는 것인 플루오로중합체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐에테르, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 화학식 $CF_2=CF-R_f^1$ 의 단량체 하나 이상으로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 화학식 $CF_2=CF-O-R_f^2$ 의 단량체 하나 이상으로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 플루오로중합체 내에 존재하는 전체 혼성중합된 단위의 약 10 내지 약 45 mol%는 하나 이상의 퍼플루오로비닐 에테르를 포함하는 것인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위를 더 포함하며, 임의로 여기서 제2 혼성중합된 경화 부위 단위는 니트릴기, 이미데이트기, 펜타플루오로페녹시기, 브롬, 요오드, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 반응성 기를 가질 수 있는 것인 플루오로중합체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 반응성 기는 니트릴기이며, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위에 대한 제1 혼성중합된 경화 부위 단위의 몰비는 약 0.5 내지 약 2, 임의로 그 몰비는 약 0.9 내지 약 1.1인 것인 플루오로중합체.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제2 혼성중합된 경화 부위 단위에 대한 제1 혼성중합된 경화 부위 단위의 몰비는 약 0.25 내지 약 4인 것인 플루오로중합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 하나 이상의 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 및 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 50 mol% 이상 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 F 또는 Cl 치환체를 가질 수 있는 수소-함유 단량체 하나 이상으로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 퍼플루오로올레핀, 부분-플루오르화 올레핀, 비-플루오르화 올레핀, 비닐리덴 플루오라이드, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 12

제1항에 있어서, 현수 아미독심기 및/또는 아미드라존기를 갖는 혼성중합된 단위의 양은 약 0.01 mol% 내지 약 5 mol%인 것인 플루오로중합체.

청구항 13

제1항의 플루오로중합체 및 하나 이상의 경화제, 촉매, 및/또는 보조제를 포함하는 조성물.

청구항 14

제1항의 플루오로중합체를 포함하는 물품으로서, 임의로 여기서 상기 물품은 호스, 호스 라이닝, 밀봉재, 가스 컷, 또는 0-링이며, 임의로 플루오로중합체는 일부 이상 경화되는 것인 물품.

청구항 15

물품의 제조 방법으로서, 제1항의 플루오로중합체를 성형하는 단계, 및 임의로 성형된 플루오로중합체를 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 혼성중합된 경화 부위 단위를 갖고 있는 플루오로중합체의 제조 방법으로서,

- (i) 반응성 기를 갖는 하나 이상의 혼성중합된 단위를 갖는 플루오로중합체를 제공하는 단계; 및
- (ii) 하나 이상의 반응성 기(들)을 현수 아미독심기 및/또는 현수 아미드라존기로 전환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 하나 이상의 반응성 기는 니트릴기이고, 현수 아미독심기 및/또는 현수 아미드라존기는 니트릴기를 전환시킴으로써 도입되며, 임의로 니트릴기의 전환은 팽윤제를 사용하여 수행하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 현수 아미독심기는, 하이드록실아민 또는 그 염과의 반응에 의해 니트릴기를 아미독심기로 전환시킴으로써 플루오로중합체 내로 도입하는 것인 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 현수 아미드라존기는, 하이드라진 또는 그 염과의 반응에 의해 니트릴기를 아미드라존기로 전환시킴으로써 플루오로중합체 내로 도입하는 것인 방법.

청구항 20

하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 가지는 하나 이상의 혼성중합된 경화 부위 단위를 갖고 있는 플루오로중합체의 제조 방법으로서,

- (i) 현수 아미독심기(들), 현수 아미드라존기(들), 이들의 염, 또는 이들의 조합을 갖는 경화 부위 단량체를 제

공하는 단계; 및

(ii) 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$, $CF_2=CF-CFX-O-R_f^2$, 및 $CH_2=CR_2$ 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체와 상기 경화 부위 단량체를 공중합하는 단계로서, 여기서 R_f^1 은 퍼할로알킬이고, R_f^2 는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이며, X는 F 또는 R_f^2 이고, 각각의 R은 수소, 할로젠, 또는 지방족 기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 지방족 기(들)은 하나 이상의 할로젠 치환체(들)을 가질 수 있는 것인 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 현수 아미독심기(pendant amidoxime group), 현수 아미드라존기(pendant amidrazone group), 또는 이들의 조합을 갖는 플루오로중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그러한 플루오로중합체의 제조 방법 및 그러한 플루오로중합체를 함유하는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 불소-함유 중합체(즉, "플루오로중합체")는 상업적으로 유용한 부류의 물질이다. 플루오로중합체로는, 예를 들면 가교결합된 플루오로엘라스토머, 비가교결합된 플루오로엘라스토머 겜, 및 반결정질 플루오로플라스틱이 포함된다. 일반적으로, 플루오로엘라스토머는 고온 및 가혹한 화학 환경에 대하여 상당한 내성을 나타낸다. 따라서, 이 플루오로엘라스토머는 고온 및/또는 가혹한 화학물질에 노출되는 시스템 내의 밀봉재(seal), 가스켓, O-링, 및 기타 성형 부품으로서 사용하는 데 매우 우수하게 적용된다. 이러한 부품들은 무엇보다 특히 화학 공정, 반도체, 우주과학, 및 석유 산업에서 널리 사용된다.

<3> 플루오로엘라스토머는 종종 촉매의 존재 하에 경화를 촉진하기 위해서 경화 부위 성분(cure-site component)을 포함한다. 유용한 경화 부위 성분들 중 한가지 부류는 촉매의 존재 하에 트리아진(triazine)을 형성하는 니트릴기 함유 단량체를 포함한다. 이러한 경화-촉매로는 전형적으로 유기주석계 촉매, 암모늄염, 또는 암모니아-발생 화합물이 있다. 그러나, 이러한 촉매는 독성을 가질 수 있고/있거나, 경화된 물질내 원하지 않는 추출가능한 금속 잔류물과 같은 이온을 상당량으로 방출시킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

<4> 발명의 개요

<5> 한 양태에서, 본 발명은 제1 혼성중합된 경화 부위 단위(interpolymerized cure site unit)를 포함하는 플루오로중합체에 관한 것으로, 여기서 상기 경화 부위 단위는 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는다. 일부 실시양태에서, 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$, $CF_2=CF-CFX-O-R_f^2$, 및 $CH_2=CR_2$ 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하며, 여기서 상기 식 중 R_f^1 은 퍼할로알킬이며, R_f^2 는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이고, X는 F 또는 R_f^2 이며, 각각의 R은 각각 수소, 할로젠, 또는 지방족 기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고, 이때 지방족 기(들)은 하나 이상의 할로젠 치환체(들)을 가질 수 있다.

<6> 또다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 제1 혼성중합된 경화 부위 단위; 및 제2 혼성중합된 경화 부위 단위를 포함하는 플루오로중합체에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위는 니트릴기, 이미데이트기, 펜타플루오로페녹시기, 브롬, 요오드, 및 이들의 조합 중에서 선택되는 반응성 기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위에 대한 제1 혼성중합된 경화 부위 단위의 몰비는 약 0.25 내지 약 4이다.

<7> 다른 양태에서, 본 발명은 제1 혼성중합된 경화 부위 단위를 포함한 플루오로중합체를 포함하는 물품을 제공하는 것으로, 여기서 상기 경화 부위 단위는 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합

을 갖는다. 일부 실시양태에서, 물품은 호스, 호스 라이닝(hose lining), 밀봉재, 가스켓, 또는 O-링이다. 일부 실시양태에서, 플루오로중합체는 적어도 부분적으로 경화된다.

<8> 다른 양태에서, 본 발명은 제1 혼성중합된 경화 부위 단위를 포함하는 플루오로중합체를 제공하는 단계로서, 여기서 상기 경화 부위 단위는 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 것인 단계, 플루오로중합체를 성형하는 단계, 및 임의로 성형된 플루오로중합체를 경화시키는 단계를 포함하는 물품의 제조 방법을 제공한다.

<9> 다른 양태에서, 본 발명은 혼성중합된 경화 부위 단위를 갖는 플루오로중합체의 제조 방법을 제공하는 것으로, 여기서 경화 부위 단위는 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은, (i) 반응성 기를 갖는 하나 이상의 혼성중합된 단위를 갖는 플루오로중합체를 제공하는 단계; 및 (ii) 적어도 반응성 기를 현수 아미독심기 및/또는 현수 아미드라존기로 전환시키는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 반응성 기는 니트릴기이다. 일부 실시양태에서, 상기 반응성 기의 전환은 팽윤제(swelling agent)의 존재 하에 수행한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은, (i) 현수 아미독심기(들), 현수 아미드라존기(들), 이들의 염, 또는 이들의 조합을 갖는 경화 부위 단량체를 제공하는 단계; 및 (ii) 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$, $CF_2=CF-CFX-O-R_f^2$, 및 $CH_2=CR_2$ 중에서 선택되는 하나 이상의 단량체와 상기 경화 부위 단량체를 공중합시키는 단계로서, 여기서 R_f^1 은 퍼할로알킬이고, R_f^2 는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이며, X는 F 또는 R_f^2 이고, 각각의 R은 수소, 할로젠, 또는 지방족 기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되며, 이때 지방족 기(들)은 하나 이상의 할로젠 치환체(들)를 가질 수 있는 것인 단계를 포함한다.

<10> 상기 본 발명의 개요는 본 발명의 각 실시양태를 기술하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 대한 상세 내용이 또한 하기 상세한 설명에도 기술되어 있다. 본 발명의 기타 특징, 목적, 및 이점은 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백하게 이해할 수 있을 것이다.

<11> 발명에 관한 상세한 설명

<12> 본 발명은 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 혼성중합된 경화 부위 단위를 갖고 있는 플루오로중합체를 포함한다.

<13> 일부 실시양태에서, 본 발명의 플루오로중합체는 하나 이상의 주단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함하며, 일부 실시양태에서 2 이상의 주단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함한다. 적합한 주단량체의 예로는, 퍼플루오로올레핀(예, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)), 할로-치환된 플루오로올레핀(예, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)), 퍼할로비닐 에테르(예, 퍼플루오로비닐 에테르), 퍼할로알릴 에테르(예, 퍼플루오로알릴 에테르), 및 예를 들면 비-플루오르화 올레핀(예, 에틸렌, 프로필렌 등) 및 부분-플루오르화 수소-함유 단량체(예, 부분-플루오르화 올레핀, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 비닐 플루오라이드)를 비롯한 수소-함유 단량체가 포함된다.

<14> 일부 실시양태에서, 플루오로중합체 조성은 화학식 $CF_2=CF-R_f^1$, $CF_2=CF-O-R_f^2$, $CF_2=CF-CFX-O-R_f^2$, 및 $CH_2=CR_2$ 로 표시되는 하나 이상의 에틸렌계-불포화 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함할 수 있으며, 여기서 R_f^1 은 퍼할로알킬이며, R_f^2 는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이고, X는 F 또는 R_f^2 이며, 각각의 R은 수소, 할로젠(예, Cl 또는 F), 또는 지방족 기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택되고, 이때 지방족 기(들)은 하나 이상의 할로젠 치환체(들)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, R_f^1 및/또는 R_f^2 는 퍼플루오르화되어 있다. 일부 실시양태에서, R_f^1 은 1개 내지 8개의 탄소 원자(들)를 함유하는 퍼할로알킬이다. 일부 실시양태에서, R_f^2 는 1개 내지 8개의 탄소 원자(들)를 함유하는 퍼할로알킬 또는 퍼할로알콕시알킬이다. 일부 실시양태에서, 플루오로중합체 조성은 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(들)(PAVE) 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르(들)(PAOVE)를 비롯한 퍼플루오로화된 비닐 에테르로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 포함할 수 있다.

<15> 적합한 퍼플루오르화 비닐 에테르로는 하기 화학식 1의 것이 포함된다:

<16>
$$CF_2=CFO(R'_fO)_a(R''_fO)_bR'''_f \quad (1)$$

<17> 상기 식 중, R'_f 및 R''_f 는 1개 내지 6개의 탄소 원자로 된, 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형의 퍼플루오로알킬렌기이며; a와 b는 독립적으로 0이거나, 또는 1 내지 10의 정수이다. 일부 실시양태에서, R'''_f 는 1개 내지 8개의 탄소 원자(들), 일부 실시양태에서, 1개 내지 4개의 탄소 원자(들), 또는 심지어는 1개의 탄소 원자로 된 퍼플루오로알킬이다. 일부 실시양태에서, R'''_f 는 탄소수 1 내지 15의 탄소 원자(들), 일부 실시양태에서 1개 내지 8개의 탄소 원자(들), 또는 심지어는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 지닌 퍼플루오로알콕시알킬이다.

<18> 일부 실시양태에서, 상기 조성은 하기 화학식 2의 퍼플루오르화 비닐 에테르로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다:

<19>
$$CF_2=CFO(CF_2CFXO)_nR_f \quad (2)$$

<20> 상기 식 중, X는 F 또는 CF_3 이며; n은 0-5이고, R_f 는 1개 내지 8개의 탄소 원자(들)을 지닌 퍼플루오로알킬기이다. 일부 실시양태에서, 상기 퍼플루오로알킬 비닐 에테르는, n이 1 또는 2이고, R_f 가 1-3개인 탄소 원자를 함유하는 것들이다.

<21> 다른 유용한 퍼플루오르화 단량체로는 하기 화학식 3의 화합물이 포함된다:

<22>
$$CF_2=CFO[(CF_2)_m(CFX)_cO]_dR_f \quad (3)$$

<23> 상기 식 중, R_f 는 1개 내지 8개의 탄소 원자(들)을 갖는 퍼플루오로알킬기이며, m은 1-5이고, c는 0-5이며, d는 0-5이고, X는 F 또는 CF_3 이다. 일부 실시양태에서, R_f 는 C_3F_7 또는 CF_3 이며, m은 1-2이고, c는 0-1이며, d는 1이고, X는 CF_3 이다.

<24> 추가의 유용한 퍼플루오르화 단량체로는 하기 화학식 4의 것들이 포함된다:

<25>
$$CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_g(CF_2)_kO(CF_2)_pC_xF_{2x+1} \quad (4)$$

<26> 상기 식 중, g는 0 또는 1-10의 정수이며, k는 1-6의 정수이고, p는 0-3이며, x는 1-5이다. 일부 실시양태에서, g는 0 또는 1이며, k는 1-5이고, p는 0 또는 1이며, x는 1이다.

<27> 본 발명에서, 추가의 다른 유용한 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르로는 하기 화학식 5의 것들이 포함된다:

<28>
$$CF_2=CFO(CF_2)_t[CF(CF_3)]_uO(CF_2O)_wC_xF_{2x+1} \quad (5)$$

<29> 상기 식 중, t는 1-3이며, u는 0-1이고, w는 0-3이며, x는 1-5, 바람직하게는 1이다.

<30> 본 발명의 일부 실시양태에 적합한 퍼플루오로알킬비닐 에테르의 예로는, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 및 퍼플루오로프로필 비닐 에테르가 포함된다. 본 발명의 일부 실시양태에 적합한 퍼플루오로알콕시비닐 에테르의 예로는, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_3$, 및 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ 가 포함된다. 이러한 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르와 다른 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르와의 조합이 사용될 수도 있다.

<31> 유용한 플루오로중합체의 한가지 예는 테트라플루오로에틸렌 주단량체 단위 및 하나 이상의 퍼플루오로알킬비닐 에테르의 주단량체 단위로 구성된다. 일부 실시양태에서, 공중합 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위는 중합체 내에 존재하는 총 단량체 단위의 약 10 mol% 이상, 일부 실시양태에서 약 15 mol% 이상, 및 일부 실시양태에서 약 30 mol% 이상을 구성한다. 일부 실시양태에서, 공중합된 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위는 중합체 내에 존재하는 총 단량체 단위의 약 45 mol% 이하, 일부 실시양태에서 약 40 mol% 이하, 및 일부 실시양태에서 약 35 mol% 이하를 구성한다.

<32> 일부 실시양태에서, 본 발명의 플루오로엘라스토머는 TFE, CTFE, 또는 HFP로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 50 mol% 이상 함유한다. 일부 실시양태에서, 혼성중합된 단위의 잔량은 비닐에테르 및 경화 부위 단량체로부터 유도된다.

<33> 일부 실시양태에서, 본 발명의 플루오로중합체는 하나 이상의 수소-함유 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단

위를 함유할 수 있으며, 여기서 수소-함유 단량체는 할로젠 치환체(예, F 또는 Cl)를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 부분 플루오르화 중합체는 5-95 mol%의 VDF 단위; 1-50 mol%의 프로필렌 및/또는 에틸렌; 95-4 mol%의 TFE, CTFE 및/또는 HFP 단위; 35 mol% 이하의 비닐 에테르 단위; 및/또는 5 mol% 이하의 경화 부위 단량체 단위를 함유할 수 있다.

<34> 본 발명의 중합체는 하나 이상의 현수 아미독심 구조(즉, $-C(NR_2)=NOR$ 및/또는 그의 호변이성체인 $-C(NR-OR)=NR$), 및/또는 현수 아미드라존 구조(즉, $-C(NR_2)=N-NR_2$ 및/또는 그의 호변이성체인 $-C(NR-NR_2)=NR$)를 갖는 혼성중합된 단위를 포함하며, 여기서 각각의 R은 수소, 및 선형 또는 분지형이며, 치환 또는 비치환되고, 퍼플루오르화, 부분-플루오르화 또는 비-플루오르화된, 경우에 따라 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 알킬기 또는 아릴기로 이루어진 군 중에서 독립적으로 선택된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 R기는 수소이다. 일부 실시양태에서, 모든 R기는 수소이다.

<35> 일부 실시양태에서, 상기 아미독심기 및/또는 아미드라존기는 중합체 골격에 직접 결합할 수 있다. 일부 실시양태에서, 치환 또는 비치환되며, 선형 또는 분지형인 지방족 사슬이 중합체 골격과 아미독심기 및/또는 아미드라존기의 사이에 개재되는 형태로, 하나 이상의 아미독심기 및/또는 아미드라존기가 골격에 간접 결합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 아미독심기 또는 아미드라존기는 지방족기의 말단에 위치한다. 그러나, 아미독심기 또는 아미드라존기는 지방족 사슬에 따라 임의의 위치에 존재할 수 있다.

<36> 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존기는 알킬기, 예를 들면 $B-(CZ_2)_n-A$ 를 통하여 중합체 골격에 결합되며, 여기서 A는 아미독심 또는 아미드라존이고; B는 중합체 골격을 나타내며; 각각의 Z는 수소, 할로젠(예, F 또는 Cl), 또는 지방족기(일부 실시양태에서, 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 지방족기) 중에서 독립적으로 선택되고, 상기 지방족기는 수소 치환체를 가질 수 있으며, n은 1 내지 50이고, 일부 실시양태에서, 1 내지 20이며, 심지어는 1-10이다. 일부 실시양태에서, 개재된 알킬 사슬은 퍼플루오르화되어 있으며, 여기서 Z는 F이다.

<37> 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존기는 또한 알콕시 측쇄, 예를 들면 $B-(CZ_2)_n-(O-R^2)_m-(O-R^3)_p-(CZ_2)_q-CZX-A$ 에 의해 결합될 수도 있으며, 여기서 R^2 및 R^3 는 C_1-C_{10} (일부 실시양태에서 C_1-C_5) 알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며, 상기 알킬렌은 선형 또는 분지형일 수 있고, 수소-함유하거나, 부분-할로젠화되거나, 부분-플루오르화되거나, 퍼할로젠화되거나, 또는 퍼플루오르화될 수 있으며; n과 m은 각각 독립적으로 1 내지 50이고, 일부 실시양태에서 1 내지 20이며, 또는 심지어는 1 내지 10이고; p는 0 내지 10이며; q는 0 내지 10이고; Z는 각각 개별적으로 수소, 할로젠(예, F, Cl, 또는 Br)이며; X는 F 또는 CF_3 이다. 일부 실시양태에서, 알콕시 측쇄는 퍼플루오르화 알콕시이며, 이러한 경우에서 Z는 F이며, 이로써 $B-(OCF_2)_4-A$ 가 유도된다.

<38> 일부 실시양태에서, 아미독심 또는 아미드라존 구조는 알킬 또는 알콕시 측쇄의 말단 위치에 배치된다. 일부 실시양태에서, 아미독심 또는 아미드라존 구조는 측쇄를 따라 임의의 다른 위치에 배치된다. 일부 실시양태에서, 아미독심 또는 아미드라존 구조는 측쇄 상의 분지에 현수된다.

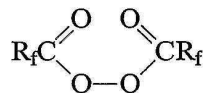
<39> 전체 플루오로중합체 조성에서 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위의 함량은 경화후 선택된 물질의 원하는 물리적 특성을 제공하기에 충분한 양이다. 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위의 함량은 약 0.01 mol% 이상, 일부 실시양태에서 약 0.1 mol% 이상, 일부 실시양태에서 약 0.2 mol% 이상, 일부 실시양태에서 약 0.5 mol% 이상, 또는 심지어는 약 0.7 mol% 이상이다. 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위의 함량은 약 5 mol% 이하, 일부 실시양태에서 약 3 mol% 이하, 일부 실시양태에서 약 1 mol% 이하이다.

<40> 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위는 다양한 수단에 의해 중합체 내로 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위는 현수 아미독심기 및/또는 아미드라존 구조를 갖는 단량체의 공중합에 의해 중합체 내로 도입된다. 일부 실시양태에서, 중합체 골격 상의 현수 작용기는, 예를 들면 첨가 또는 치환반응에 의해, 아미독심기 및/또는 아미드라존 단위로 전환된다.

<41> 현수 아미독심기 및/또는 아미드라존 구조를 갖는 단량체(예, 아미독심기 또는 아미드라존기를 갖는 퍼플루오로비닐 에테르)는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 문헌["The chemistry of amidines and imidates"(S. Patai, Ed., John Wiley & Sons, Ltd., Vol. 1, pp. 494-513 (1975))]에는 아미드라존기를 갖는 단량체의 예시적인 제조 방법이 기술되어 있다.

<42> 원하는 단량체를 제조하는 한가지 방법은, 반응성 기를 갖는 단량체를 제공하는 단계, 그 반응성 기를 아미독심, 아미드라존, 또는 이들의 염으로 전환시키는 단계를 포함한다. 예를 들면, 일부 실시양태에서, 상기 반응성 기는 니트릴-함유 비닐 에테르(예, $\text{CF}_2=\text{CF}_2\text{-O-(CF)}_n\text{-CN}$; n 은 1-10임)의 니트릴 작용기(nitrile functionality)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 니트릴기는 하이드록실아민 또는 그 염의 존재 하에, 예를 들면 하이드록실아민 또는 그 염의 수용액의 존재 하에, 비닐 에테르와 알코올(예, 메탄올)의 혼합물(예, 1:1 혼합물)을 반응시킴으로써, 니트릴기를 전환시킬 수 있다. 유사하게, 일부 실시양태에서, 상기 니트릴기는 하이드라진 또는 그 염의 존재 하에, 예를 들면 하이드라진 또는 그 염의 수용액의 존재 하에, 니트릴-함유 비닐 에테르와 알코올(예, 메탄올)의 혼합물(예, 1:1 혼합물)을 반응시킴으로써, 아미드라존 구조로 전환될 수 있다. 대안으로는, 일부 실시양태에서, 통상적인 그래프트화 기술을 이용하여 단량체 상으로 아미독심- 또는 아미드라존-함유 분자 단편을 그래프트화할 수 있다.

<43> 일부 실시양태에서, 예를 들면 수계 중합 또는 용매계 중합을 통하여, 아미독심- 및/또는 아미드라존-함유 단량체를, 유리 아미독심기 및/또는 아미드라존(즉, -C(=N-OH)-NH_2)으로서 또는 염(예, $\text{-C(=N-OH)-NH}_2 \cdot \text{HX}$, 여기서 HX는 HCl이거나, 또는 다른 유기 또는 무기 유리산임)으로서 중합하는 것이 바람직할 수 있다. 용매계 중합은 예를 들어 할로퍼플루오로 액체(예, FREON R113 또는 FC75)와 같은 비-텔로젠(non-telogenic) 유기 용매에서 수행할 수 있다. 예를 들면 아조비스이소부티로니트릴((AIBN), 포타슘 퍼설페이트(KPS), 암모늄 퍼설페이트(APS), 및 하기 화학식의 비스 퍼플루오로아실 퍼옥사이드를 비롯하여 임의의 용해성 라디칼 개시제도 사용될 수 있다:



<44> 상기 식 중, R_f 는 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알콕시알킬기이다. 중합은 통상적으로 25-80℃ 범위의 온도 및 2-15bar의 압력에서 수행한다.

<46> 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존 구조는 니트릴-함유 중합체를 아미독심 및/또는 아미드라존으로 전환시킴으로써 도입될 수 있다. 예를 들어, 아미독심기 및/또는 아미드라존은 니트릴-함유 경화 부위 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 함유하는 플루오로중합체를 하이드록실아민 또는 하이드라진(또는 그 염)과 반응시켜 니트릴기를 각각 아미독심 또는 아미드라존으로 전환시킴으로써 도입될 수 있다. 대안으로는, 일부 실시양태에서, 통상적인 그래프트화 기술을 이용하여 중합체 상에 아미독심- 또는 아미드라존-함유 분자 단편을 그래프트화할 수 있다.

<47> 중합체 골격 상에 이미 존재하는 니트릴 작용기를 전환시키는 기술을 이용하면, 중합체를 제조하기 위한 보다 용이한 수계 에멀전 중합이 이용가능하다. 또한, 상기 니트릴기를 전환시키는 전환 단계는 하기 설명된 것들과 같은 팽윤제의 존재 하에 수행할 수 있다.

<48> 일부 실시양태에서, 다른 작용기(예, 카르복실기, 하이드록실기, 아실 할라이드기, 아미드기, 및 이미데이트기)가 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 그 작용기가 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 직접 전환될 수 있다. 일부 실시양태에서, 그 작용기가 니트릴기로 전환되고, 다음에 그 니트릴기가 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환된다.

<49> 일부 실시양태에서, 전환가능한 작용기를 갖는 단량체는 공중합되어 플루오로중합체 골격을 형성할 수 있다. 차후에, 그 작용기는 상기 설명된 것들을 비롯하여 다양한 기술들 중 어느 것을 이용하더라도 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환될 수 있다.

<50> 니트릴 함유 플루오로중합체는 해당 기술 분야에 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 중합 공정은 수계 에멀전으로서 단량체를 자유-라디칼 중합함으로써 수행할 수 있다. 일부 실시양태에서, 중합은 수계 에멀전으로서 수행하는 것이 바람직한데, 이는 단량체의 빠르고 거의 완전한 전환, 중합열의 용이한 제거, 및 중합체의 신속한 분리 때문이다. 전형적으로, 에멀전 중합은, 과황산암모늄 또는 과망간산칼륨과 같은 무기 자유 라디칼 개시제, 및 계면활성제 또는 현탁제의 존재 하에 수성 매질 내에서 단량체를 중합하는 공정을 수행한다. 추가로, 니트릴기는 $\text{I-(CF}_2)_n\text{-CN}$ 과 같은 선택적 사슬 전달제를 통하여 도입되거나, 또는 $\text{CN-(CF}_2)_n\text{-SO}_2\text{M}$ 과 같은 퍼플루오로설페네이트의 존재 하에 수행되는 자유-라디칼 중합 공정을 이용함으로써 도입될 수 있으며, 상기 2개의 식에서 n 은 1 내지 10, 일부 실시양태에서 1 내지 6의 정수이고; M은 수소 원자 또는 원자가 x의 양이온을 나타내며, x는 1 또는 2이다.

- <51> 아미독심기 및/또는 아미드라존기는 선택된 중합체 내의 니트릴($-C\equiv N$)기를 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환시킴으로써 도입되는 것이 바람직하다. 니트릴 함유 플루오로중합체의 전환 경로는 알코올 성분 및 적당한 하이드록실아민 또는 하이드라진의 존재 하에 실온에서 니트릴을 반응시키는 공정을 수반하는 것이 바람직하다.
- <52> 퍼플루오로엘라스토머의 경우, 그 중합체에 하나 이상의 팽윤제가 첨가될 수 있다. 계면간의 상호작용을 보조해 주는 이와 같은 팽윤제(들)은 하이드로플루오로에테르(HFE)(예, NovecTM Engineered Fluid HFE-7100 또는 7200, 미국 미네소타 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니로부터 구입 가능함), 또는 임의의 다른 플루오르 함유 액체(예, FC75, FluorinertTM 플루오로카본 용매, 이것도 마찬가지로 3M 컴파니로부터 구입 가능함)와 같은 부분 플루오르화 화합물일 수 있다. 중합체 현수 니트릴기의 전환은 실온 또는 고온(예, 100℃)에서 수행할 수 있다. 일반적으로, 약 40℃ 이상, 일부 실시양태에서 약 50℃ 이상의 비점을 갖는 임의의 불소 함유 불활성 액체 또는 임의의 불소 함유 알칸올이 사용될 수 있다. 비-퍼플루오르화 엘라스토머의 경우, 또한 팽윤제가 사용될 수 있다. 예시적인 팽윤제로는 알코올, 불활성 탄화수소 용매, 및 플루오르화 화합물이 포함된다.
- <53> 니트릴기(들)를 전환시키기 위해서는, 반응이 실온에서 진행된다 하더라도, 중합체, 팽윤제, 알코올 및 하이드록실아민 또는 하이드라진의 혼합물을 정상적으로 환류시킨다. 일부 실시양태에서, 하이드록실아민 또는 하이드라진은 염으로서 첨가될 수 있다. 일부 실시양태에서, 하이드록실아민 또는 하이드라진은 수용액으로서 첨가될 수 있다. 일반적으로, 팽윤제 및 알코올은 하이드록실아민 및/또는 하이드라진을 포함하는 단일상을 생성하기 위해 사용되는 것으로, 고품의 플루오로중합체를 팽윤시킨다. 일반적으로, 팽윤제 및 알코올의 양은 중요한 것은 아니다.
- <54> 하이드록실아민 및/또는 하이드라진의 양은 소정의 전환율에 기초하여 선택할 수 있다. 일부 실시양태에서, 니트릴기의 약 50% 이상이 아미독심기 및/또는 아미드라존 작용기로 전환되며, 일부 실시양태에서 니트릴기의 약 60% 이상이 전환되고, 일부 실시양태에서 니트릴기의 약 80% 이상이 전환된다. 일부 실시양태에서, 실질적으로 모든 니트릴기가 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환된다. (예를 들면, 니트릴기의 90% 초과, 일부 실시양태에서 니트릴기의 95% 초과, 또는 심지어는 니트릴기의 99% 초과가 전환된다.)
- <55> 반응성 기(예, 니트릴기)의 아미독심기 및/또는 아미드라존기로의 완전 전환이 반드시 필요한 것은 아니다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존기에 대한 미전환된 반응성 기의 비율은 약 0.1 초과이며, 일부 실시양태에서 약 0.25 초과이고, 일부 실시양태에서 약 0.5 초과, 또는 심지어는 약 0.9 초과이다. 일부 실시양태에서, 아미독심기 및/또는 아미드라존기에 대한 미전환된 반응성 기의 비율은 약 10 미만이며, 일부 실시양태에서 약 5 미만, 일부 실시양태에서 약 4 미만, 일부 실시양태에서 약 2 미만, 또는 심지어는 약 1.1 미만이다.
- <56> 일반적으로 전환을 수행한 후, 중합체는 예를 들어 세정 및 건조(예, 진공 건조)에 의해 팽윤제 및 다른 용매(예, 알코올)를 제거한 후 고체로서 분리한다.
- <57> 일부 실시양태에서, 현수 아미독심기 및/또는 현수 아미드라존기를 포함하는 플루오로중합체는 자가-경화성(즉, 플루오로중합체가 첨가되는 경화제 및/또는 가교결합제의 부재 하에서도 경화될 수 있는 특성)이다. 일부 실시양태에서, 경화성 물질을 고온으로 가열하는 공정은 플루오로중합체 조성물을 경화시키게 된다.
- <58> 플루오로중합체는 또한 본 발명의 아미독심기 및/또는 아미드라존기 이외의 반응성 기를 갖는 혼성중합된 경화 부위 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 플루오로중합체는 니트릴기 또는 이미데이트기를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 니트릴기는, 예를 들면 $CF_2=CF_2O(CF_2)_L CN$; $CF_2=CF_2O(CF_2)_u OCF(CF_3)CN$; $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_r O(CF_2)_t CN$; 및 $CF_2=CF[OCF_2CF_2CF(CF_3)O]_q (CF_2O)_y CF(CF_3)CN$ 과 같은 잘 알려진 니트릴 함유 비닐 에테르의 공중합에 의해 도입될 수 있으며, 여기서 $L = 2-12$ 이고; $u = 2-6$ 이며; $r = 1-2$ 이고; $t = 1-4$ 이며; $q = 0-4$ 이며; 그리고 $y = 0-6$ 이다. 이러한 단량체의 대표적인 예로는 $CF_2=CF_2O(CF_2)_u OCF(CF_3)CN$, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 및 $CF_2=CF_2O(CF_2)_5 CN$ 이 포함된다.
- <59> 일부 실시양태에서, 경화 부위 단량체는, 예를 들어 미국 특허 제3,467,638호 및 제3,682,872호에 개시되어 있는 바와 같은 펜타플루오로페녹시기를 포함할 수 있다.
- <60> 일부 실시양태에서, 플루오로중합체는 퍼옥사이드 경화 반응에 반응성 기로서 참여할 수 있는 할로젠 함유 단량체로부터 유도되는 혼성중합된 단위를 함유할 수 있다. 이와 같은 할로젠은 플루오로중합체 사슬에 따라 존재할 수 있고/있거나, 말단 위치에 존재할 수 있다. 일부 실시양태에서, 할로젠은 브롬 또는 요오드이다. 플루오로중

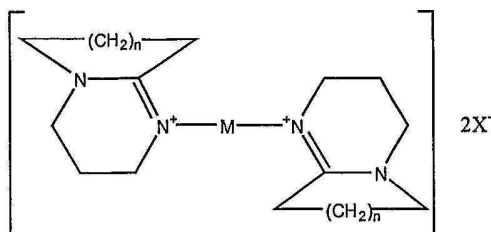
합체 사슬에 따라 임의의 위치에 할로젠을 도입하기 위해서는 공중합이 바람직하다. 이러한 루트에서, 상기 언급된 플루오로중합체 성분들의 선택은 적절한 플루오르화된 경화 부위 단량체와 결합된다. 이와 같은 단량체는, 예를 들어 화학식 $Z-R_1-O_x-CF=CF_2$ 중에서 선택될 수 있으며, 여기서 Z는 Br 또는 I이며; R_1 는 치환되거나 비치환된 C_1-C_{12} 플루오로알킬렌으로서, 퍼플루오르화될 수 있으며 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유할 수 있고; x는 0 또는 1이다. 예시적인 경화 부위 단량체로는 브로모디플루오로에틸렌, 프로모트리플루오로에틸렌, 요도트리플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌, 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1, $BrCF_2OCF=CF_2$, $BrCF_2CF_2OCF=CF_2$, $BrCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$, $CF_3CF(Br)CF_2OCF=CF_2$ 등을 비롯한 브로모- 또는 요도- 플루오르올레핀이 포함된다. 또한, 비-플루오르화 브로모- 또는 요도- 올레핀, 예를 들어 비닐 브로마이드 및 4-브로모-1-부텐이 사용될 수 있다.

<61> 일부 실시양태에서, 이러한 추가적인 혼성중합된 경화 부위 단위의 양은 약 0.01 이상, 일부 실시양태에서 약 0.1 mol% 이상이다. 일부 실시양태에서, 이러한 추가적인 경화 부위 단량체의 양은 약 5 mol% 이하, 일부 실시양태에서 약 3 mol% 이하이다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 아미독심기 및/또는 아미드라존기 이외의 반응성기를 갖는 혼성중합된 경화 부위 단위(즉, "제2 혼성중합된 경화 부위 단위")에 대한 하나 이상의 현수 아미독심기, 현수 아미드라존기, 또는 이들의 조합을 갖는 혼성중합된 경화 부위 단위(즉, "제1 혼성중합된 경화 부위 단위")의 몰 비는 약 0.1 초과이며, 일부 실시양태에서 약 0.25 초과, 일부 실시양태에서 약 0.5 초과, 심지어는 약 0.9 초과이다. 일부 실시양태에서, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위에 대한 제1 혼성중합된 경화 부위 단위의 비는 약 10 미만, 일부 실시양태에서 약 5 미만, 일부 실시양태에서 약 4 미만, 일부 실시양태에서 약 3 미만, 또는 심지어는 약 1.1 미만이다.

<62> 일부 실시양태에서, 제2 혼성중합된 경화 부위 단위는 미반응된 기, 즉 아미독심기 및/또는 아미드라존기로 전환되지 않은 반응성기를 포함할 수 있다.

<63> 일부 실시양태에서, 플루오로중합체는 하나 이상의 퍼옥사이드 경화제를 사용하여 경화시킬 수 있다. 적합한 퍼옥사이드 경화제로는 일반적으로 경화 온도에서 자유 라디칼을 형성하는 것들이 포함된다. 일부 실시양태에서, 디알킬 퍼옥사이드 및 비스(디알킬 퍼옥사이드)가 특히 바람직한데, 이들 각각은 50°C 이상의 온도에서 분해된다. 일부 실시양태에서, 퍼옥시 산소 원자에 결합된 3급 탄소 원자를 갖는 디-tert-부틸 퍼옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 유형의 퍼옥사이드 중 가장 유용한 것으로는 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산-3-인 및 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산이 있다. 다른 퍼옥사이드가 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, a,a,'-bis(t-부틸퍼옥시-디이소프로필벤젠), 및 디[1,3-디메틸-3-(t-부틸퍼옥시)-부틸]카보네이트와 같은 화합물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 플루오로중합체 100부당 약 1 내지 3부(phr)의 퍼옥사이드가 사용된다.

<64> 일부 실시양태에서, 플루오로중합체 조성물은 미국 특허 제6,657,012호 및 제6,657,013호에 기술되어 있는 바와 같이, 2가 금속 아민 착물 촉매를 단독으로 사용하거나, 또는 다양한 조합으로 사용함으로써 경화시킬 수 있다. 이와 같은 2가 금속 아민 착물 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



<65>

<66> 상기 식 중, M은 2가 금속이며, X는 음이온성 기이고, n은 2 내지 8, 일부 실시양태에서 3 내지 6, 심지어는 3 또는 5이다. 적합한 2가 금속으로는 마그네슘, 니켈, 아연, 코발트, 납, 철, 주석, 카드뮴, 및 갈륨이 포함되며, 마그네슘과 아연이 바람직하다. 적합한 음이온성 기로는 할라이드(예, 클로라이드, 브로마이드, 또는 요다이드), 하이드록실레이트, 알콕실레이트, 카르복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 설파이트, 카보네이트, 및 니트레이트기가 포함되며, 클로라이드와 같은 할라이드가 바람직하다. 상기 화학식은, 예를 들어, 1,8-디아자바이시클로[5,4,0]운데크-7-엔(DBU) 및 1,5-디아자바이시클로[4,3,0]논-5-엔(DBN)의 착물을 포함한다. 이와 같은 착물들은, 예를 들어, 미국 특허 제4,883,212호에 기술된 공정에 따라 메탄올 또는 아세톤과 같은 유기 용매 중에서 DBU 또는 DBN을 금속염(예, 금속 할라이드)와 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 일부 실

시양태에서, 이러한 착물은 둘 이상 사용될 수 있다.

- <67> 다른 적합한 촉매로는 미국 특허 공개 US20020177666호; 및 US20020145228호(모두 허여됨)에 기재된 것들이 포함된다.
- <68> 일부 실시양태에서, 경화제의 양은 플루오르중합체 100부당 약 0.01부(phr) 이상, 일부 실시양태에서 약 0.5 phr 이상이다. 일부 실시양태에서, 경화제의 양은 약 10 phr 이하, 일부 실시양태에서 5 phr 이하, 일부 실시양태에서 3 phr 이하이다.
- <69> 플루오르중합체 조성물은 경화성 플루오르중합체 제제에 통상적으로 이용되는 보강제(adjuvant) 중 어느 것이든 함유할 수 있다. 예를 들어, 피옥사이드 경화 시스템의 일부로서 플루오르중합체 조성물과 종종 혼합되는 물질 중 하나가 경화제와 협력하여 유용한 경화를 제공할 수 있는 다중 불포화 화합물로 구성된 조제(coagent; 경우에 따라서는 보조-경화제라고 칭함)이다. 이러한 보조제는 일반적으로 플루오르중합체 100부당 0.1 내지 10부(phr), 바람직하게는 1 내지 5 phr에 해당하는 양으로 첨가될 수 있다. 유용한 보조제의 예로는 트리알릴 시아누레이트; 트리알릴 이소시아누레이트; 트리(메틸알릴)이소시아누레이트; 트리스(디알릴아민)-s-트리아진; 트리알릴 포스파이트; N,N-디알릴 아크릴아미드; 헥사알릴 포스포르아미드; N,N,N',N'-테트라알킬 테트라프탈아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 말론아미드; 트리비닐 이소시아누레이트; 2,4,6-트리비닐 메틸트리실록산; 및 트리(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아누레이트가 포함된다. 특히 유용한 것은 트리알릴 이소시아누레이트이다. 다른 유용한 보조제로는 EP0661304A1호, EP0784064A1호, EP0769521A1호, 및 미국 특허 제5,585,449호에 개시된 비스-올레핀들이 포함된다.
- <70> 플루오르중합체 조성물은, 공지된 경화 시스템의 바람직하지 못한 특징이 허용될 수 있는 경우, 구성(integral) 아미도옥심기 및/또는 아미드라존에 따라 다른 유형의 경화제를 사용함으로써, 경화시킬 수 있다. 이러한 경화제의 예들은 공지되어 있으며, 그 예들로는 비스-아미노페놀(예, 미국 특허 제5,767,204호 및 제5,700,879호에 기재된 바와 같음), 비스-아미도옥심(bis-amidooximes; 예, 미국 특허 제5,621,145호에 기재된 바와 같음), 및 암모늄염(예, 미국 특허 제5,565,512호에 기재된 바와 같음)이 포함된다. 비소, 안티몬, 및 주석의 유기금속 화합물이 또한 예를 들어 미국 특허 제4,281,092호; 및 제5,554,680호에 기재된 바와 같이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 알릴-, 프로파르길-, 알레닐-, 테트라페닐-, 및 트리페닐-주석 하이드록사이드가 포함된다.
- <71> 또한, 구성 아미도옥심기 및/또는 아미드라존 경화 시스템은 다양한 방법에 의해 변형될 수 있다. 예를 들어, 특정 조성물의 경화 비율(rate)을 변경시키기 위해서는 암모니아-생성 화합물이 포함될 수 있는데, 하지만 이러한 변경은 본 발명의 장점들 중 하나 이상을 제거할 수도 있다. 이러한 암모늄-생성 화합물은 전형적으로 실온에서 고체 또는 액체이나 경화 조건 하에서는 암모니아를 생성한다. 이와 같은 화합물로는, 예를 들어 헥사메틸렌 테트라민(우로트로핀; urotropin) 및 디시아디아미드는 물론 금속-함유 화합물 및 트리아진 유도체가 포함된다. 상기 암모니아-생성 화합물에 대한 보다 상세한 내용은 미국 특허 제6,281,296호에서 찾아 볼 수 있다.
- <72> 가공 특성 및 최종 적용 특성을 조정하기 위해서, 플루오르중합체 조성물에 하나 이상의 오늄염을 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 오늄염의 예는 미국 특허 제4,482,390호에 기술되어 있다. 구체적인 예로는, 트리페닐벤질 포스포늄 클로라이드, 트리부틸 알킬 포스포늄 클로라이드, 트리부틸 벤질 암모늄 클로라이드, 테트라부틸 암모늄 브로마이드, 및 트리알릴설퍼늄 클로라이드가 포함된다.
- <73> 플루오르중합체 배합에 전형적으로 사용되는 첨가제들, 예컨대 안정화제, 가소제, 윤활제, 충전제, 및 가공 조제(processing aids)가 조성물에 혼입될 수 있으며, 단 이들은 의도한 기능 조건(service condition)에 적합한 안정성을 가지고 있어야 한다. 특히, 예를 들면 퍼플루오르폴리에테르를 혼입함으로써 저온 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,268,405호; 제6,255,536호; 및 제6,294,627호를 참조할 수 있다.
- <74> 전형적으로, 카본 블랙 충전제는 또한 조성물의 탄성률(modulus), 인장 강도, 신장성, 경도, 내마모성, 전도성, 및 가공성을 조정하기 위한 수단으로서 플루오르중합체 내에 사용될 수 있다. 적합한 예로는 N-991, N-990, N-908, 및 N-907로 불리는 MT 블랙(중간 열성 블랙); FEF N-550; 및 대입자 크기 퍼니스 블랙(large particle size furnace black)이 포함된다. 대입자 크기 블랙이 사용되는 경우, 플루오르중합체 100부당 충전제 1 내지 70부(phr)가 일반적으로 충분하다.
- <75> 플루오르중합체 충전제가 또한 경화성 조성물 내에 존재할 수도 있다. 일반적으로, 1 내지 50 phr의 플루오르중합체 충전제가 사용된다. 플루오르중합체 충전제는 본 발명 조성물의 제조 및 경화에 사용되는 최고 온도에서 고체로서 미분되어 용이하게 분산될 수 있다. "고체"라는 용어는, 충전제 물질이, 부분 결정질인 경우, 경화성 조성물의 가공 온도(들)보다 높은 결정질 용융 온도를 가진다는 것을 의미한다. 플루오르중합체 충전제를 혼입

하는 바람직한 방식은 라텍스를 혼합함으로써 이루어진다. 다양한 종류의 플루오로중합체 충전제를 포함하는 이러한 절차는 미국 특허 제6,720,360호에 기술되어 있다.

- <76> 하나 이상의 산 수용체가 또한 그 제제에 첨가될 수도 있다. 그러나, (반도체 용도인 경우와 같이) 추출가능한 금속 화합물의 존재가 바람직하지 않은 경우, 무기산 수용체를 사용하는 것을 최소화하거나, 바람직하게는 완전히 배제해야 한다. 통상적으로 사용되는 산 수용체로는, 예를 들어 아연 산화물, 수산화칼륨, 탄산칼슘, 마그네슘 산화물 등이 포함된다. 이들 화합물은 일반적으로 플루오로중합체가 기능성을 갖도록 되어 있는 고온에서 생성될 수도 있는 임의의 HF 또는 다른 산을 결합시키기 위해서 플루오로중합체 제제에 사용된다.
- <77> 본 발명의 경화성 플루오로중합체 조성물은 또한 퍼옥사이드-경화성 플루오로중합체 조성물과 같은 다른 경화성 플루오로중합체 조성물과 조합될 수도 있다. 이러한 추가적인 경화성 플루오로중합체 조성물은 전형적으로 소량의 경화 부위 단량체를 공단량체(comonomer)로서 이용할 수 있다. 적합한 경화 부위 단량체는, 경화제(예, 퍼옥사이드) 및 바람직하게는 보조제와 조합되었을 때, 경화성 조성물을 제공하는 것들이다. 이와 같은 경화 부위 단량체는 하나 이상의 할로기(예, 브로모기 또는 요도기)를 포함하는 것이 바람직하다.
- <78> 경화성 플루오로중합체 조성물은, 통상적인 고무 가공 장치에서 플루오로중합체 및 임의로 촉매(들), 첨가제(들), 추가적인 경화제(들), 및 다른 보강제(들)을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 소정량의 배합 성분과 다른 통상적인 보강제 또는 성분을 경화성 플루오로카본 검 스톱에 첨가하고, 내부 믹서(internal mixer; 예, Banbury mixer)와 같은 통상의 고무 혼합 장치 중 어느 것이든지 이용하여 즉시 혼합 또는 배합할 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼합 공정 동안의 혼합물 온도가 약 120℃ 이상으로 상승해서는 안된다. 일부 실시양태에서, 효과적인 경화를 위해서는 혼합하는 동안 그 검 전반에 걸쳐 성분 및 보강제를 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.
- <79> 이어서, 일부 실시양태에서, 혼합물은 예를 들면 압출 또는 성형에 의해 가공 및 성형(예, 호스 또는 호스 라이닝, 밀봉재, 가스켓, 또는 O-링 밀봉재의 형상으로)된다. 이어서, 일부 실시양태에서, 성형된 물품은 가열하여 검 조성물을 경화시킴으로써 경화된 물품을 형성시킬 수 있다.
- <80> 일부 실시양태에서, 혼합물은 가압 경화될 수 있다. 배합된 혼합물을 가압하는 공정은 적절한 압력 하에서 소정의 시간 내에 혼합물을 경화시키기에 충분한 온도에서 수행된다. 일부 실시양태에서, 그 온도는 약 95℃ 이상, 일부 실시양태에서 약 150℃ 이상이다. 일부 실시양태에서, 그 온도는 약 230℃ 이하, 일부 실시양태에서 약 205℃ 이하이다. 일부 실시양태에서, 소정의 시간은 약 1분 내지 15시간, 일부 실시양태에서 약 5분 내지 30분이다. 일부 실시양태에서, 모울드내 배합된 혼합물 상에는 약 700kPa 내지 약 20,600kPa의 압력이 가해진다. 모울드는 먼저 박리제로 코팅하고 예열한다. 이어서, 성형된 가황물은 보통 후-경화를 충분한 온도 및 시간 동안, 일반적으로 약 150℃ 내지 300℃, 전형적으로는 232℃의 온도, 약 2시간 내지 50시간 또는 그 이상의 시간 동안(예, 오븐 내에서) 후-경화되는데, 이는 보통 물품의 횡단면 두께에 따라 증가하게 된다. 두꺼운 단면의 경우, 보통 후-경화 동안의 온도는 범위의 하한으로부터 소정의 최대 온도로 서서히 상승된다. 사용되는 최고 온도는 약 300℃인 것이 바람직한데, 이 수치는 약 4시간 또는 그 이상 유지된다.
- <81> 플루오로중합체 조성물은 O-링, 가스켓, 배관, 호스, 호스 라이닝, 및 밀봉재와 같은 물품의 제조에 유용하다. 이들 물품은 압력 하에 플루오로중합체 조성물과 다양한 첨가제와의 배합된 제제를 성형하고, 이 성형된 물품을 경화시키고, 이어서 경화된 물품을 후-경화 사이클에 적용함으로써 제조된다. 무기 산 수용체 없이 제제화된 경화성 조성물은 반도체 장치를 제작하기 위한 밀봉재 및 가스켓과 고온의 자동차 용도를 위한 밀봉재와 같은 용도에 매우 적합하다.
- <82> 이하, 본 발명은 후술하는 실시예에 의한 추가 설명할 것이다.

실시예

<83> 시험 방법

<84> 하기 실시예들에서, 명시된 결과들은 하기 시험 방법을 사용하여 수득한 것들이다.

<85> 177℃(따로 언급하지 않은 경우에는 이 온도를 사용함), 예열 무, 경과 시간 30분, 및 0.5도 아크(arc)에서, ASTM D 5289-93에 따라 모산토 무빙 다이 레오미터(Monsanto Moving Die Rheometer: MDR) 모델 2000을 사용하여 미경화되어 있는 배합된 샘플에 대하여 경화 유동학적 시험을 수행하였다. 평탄한 토오크 또는 최고 토오크가 얻어지지 않는 일정 기간 동안에 도달하는 최고 토오크(MH)와 최소 토오크(ML)를 측정하였다. 또한, 토오크가 $ML+0.5(MH-ML)$ 에 해당하는 수치에 도달하는 시간(t_{50}), 및 토오크가 $ML+0.9(MH-ML)$ 에 도달하는 시간(t_{90})도

측정하였다.

<86> 특별히 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 다른 부분에서 부, 퍼센트, 비 등은 중량에 따른 것이며, 실시예에 사용된 모든 시약은 시그마-알드리치 컴파니(Sigma-Aldrich Company)(미조리주 세인트 루이스 소재) 또는 알드리치 케케미칼스(Aldrich Chemicals)(위스콘신주 밀워키 소재)와 같은 일반 화학약품 공급자들로부터 구입 또는 수득한 것이거나, 통상적인 방법에 의해 제조한 것이다.

<87> 니트릴기의 전환율(%)을 측정하는 데에는 0.3 내지 0.4 mm 두께의 필름을 이용하는 FT-IR 분광법(Nicolet Magna 560 FT-IR Spectrometer)을 이용하였다. 니트릴기의 mol%는 하기 수학식에 따라 측정하였다:

$$\text{니트릴 mol\%} = 2.62 * \left(\frac{2263 \text{ cm}^{-1} \text{ 에서 니트릴 피크 높이}}{2359 \text{ cm}^{-1} \text{ 에서 } C-F \text{ 오버톤 피크 높이}} \right)$$

<88>

<89> 실시예 전반에 걸쳐 하기 약어들을 사용하였다.

<90> 약어: 설명

<91> TFE: 테트라플루오로에틸렌

<92> PMVE: 퍼플루오로메틸비닐 에테르

<93> MV5CN: $CF_2=CF(CF_2)_5CN$

<94> HFE-7100: NovecTM Engineered Fluid HFE-7100, 미국 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴퍼니로부터 상업적으로 구입 가능함.

<95> THF: 테트라하이드로퓨란

<96> 플루오로중합체 A: 수계 에멀전 중합에 의해 65.7 mol% 테트라플루오로에틸렌(TFE), 33.0 mol% 퍼플루오로메틸 퍼플루오로비닐 에테르(PMVE) 및 1.3 mol% $CF_2=CF(CF_2)_5CN$ (MV5CN)의 퍼플루오로엘라스터머를 제조하였다. 무니(Mooney) 점도(ML 1+10, 121°C)는 약 80이었다(ASTM D-1646).

<97> 경화제 A: 하기 "경화제 제조" 참조

<98> 경화제 B: 하기 "경화제 제조" 참조

<99> 우로트로핀: 헥사메틸렌 테트라민

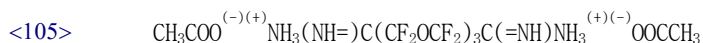
<100> 경화제 제조

<101> 경화제 A: 퍼플루오로아디포니트릴 비스아미딘

<102> $NH_2(NH=C(CF_2)_4C(=NH)NH_2$

<103> 자석 교반기가 장착된 4L 플라스틱 플라스크에 메탄올(188g, 5.9mol)을 채웠다. 퍼플루오로아디포일 플루오라이드(454g, 1.5mol; Exfluor Research Corp. (텍사스주 오스틴 소재)로부터 상업적으로 구입 가능함)를 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 플루오르화수소산 부산물을 처리하기 위해서 부식성 스크러버(caustic scrubber)를 사용하였다. 물을 첨가한 후 저급 불소 화학물질 생성물 상을 증류함으로써 퍼플루오로아디페이트(446g, 1.4mol)를 분리하였다. 기계식 교반기가 장착된 2L 플라스크에 메탄올 중의 퍼플루오로아디페이트(446g, 1.4mol)을 채우고, 이를 과량의 암모니아(54g, 3.2mol)와 반응시켜 퍼플루오로아디포일 아마이드(진공 건조 후 385g, 1.3mol)를 제조하였다. 기계식 교반기를 구비한 3L 플라스크에 디메틸포름아미드 중의 퍼플루오로아디포일 아마이드(385 g, 1.3 mol) 용액을 채우고, 이를 -10°C에서 먼저 피리딘(508g, 6.4mol)과, 다음에 트리플루오로아세트산 무수물(674g, 3.2mol)과 반응시켰다. 물을 첨가한 후 저급 불소 화학물질 생성물 상을 증류함으로써, 64°C의 비점을 갖는 퍼플루오로아디포니트릴(235g, 0.9mol)을 분리하였다. 기계적 교반기가 장착된 1L 플라스크에 디에틸 에테르 중의 퍼플루오로아디포니트릴(108g, 0.4mol)을 채우고, -10°C에서 암모니아(17g, 1.0mol)와 반응시켜 132°C의 융점을 갖는 퍼플루오로아디포니트릴 비스아미딘(112g, 0.9mol)을 제조하였다. 불소 및 양성자 NMR을 이용하여 구조를 확인하였다.

<104> 경화제 B: 퍼플루오로테트라에틸렌 옥사이드 디니트릴 비스아미딘의 디-아세트산염



<106> 빙조를 사용하여 냉각하면서, 73g의 메틸 퍼플루오로테트라에틸렌 옥사이드 디메틸 에스테르(0.14 mol, 87%; 미국 특허 제5,488,142호에 기술된 바와 같이 제조합)를 함유하는 바닥 둥근 플라스크에, 메탄올 중의 4.7%w/w 암모니아 혼합물(0.15mol 암모니아) 55g을 적가하였다. 온도를 40℃로 유지하였으며, 메틸 에스테르 카보닐의 IR 흡수대가 사라질 때까지 적정을 계속하였다. 용매 제거(40℃/55mmHg, 이후 40℃/0.1mmHg) 후, 67g(0.14mol)의 퍼플루오로테트라에틸렌 옥사이드 디아미드를 회수하였다. NMR 분석에 의하면, 비스아미드 98%, 비스에스테르 1.4%, 및 메탄올 0.4%를 나타내었다.

<107> 61g(0.14mol)의 비스아미드를 80mL의 THF에 용해시킨 다음, MgSO_4 상에서 건조하고, 3개의 20mL THF 세정액을 사용하여 1L 바닥 둥근 플라스크 내로 여과한 다음, 질소 하에서 -20℃로 냉각하였다. 53g(0.67mol)의 무수 피리딘을 그 교반된 용액에 첨가하였다. -5 내지 -10℃의 온도를 유지하면서 71g(0.34mol)의 트리플루오로아세트산 무수물을 70분에 걸쳐 첨가하였다. 2시간에 걸쳐 반응 혼합물을 실온까지 가온하였다. 100mL의 Freon F-113 (E. I. du Pont de Nemours & Co., 델라웨어주 월링톤 소재)을 첨가하고, 포화 염수(brine)로 용액을 여러 번 세정하였다. 가스 크로마토그래피에 의하면, 70%의 미정제 생성물인 것으로 평가되었다. 속성 증류(short path distillation)(103 내지 107℃)에 의해 비스니트릴을 정제하였으며, 불소 NMR을 이용하여 확인하였다.

<108> IR(2269 cm^{-1})에 의해 니트릴 스트레치가 관찰되지 않을 때까지, 무수 암모니아로 10mL의 HFE7100 중의 12g의 비스니트릴(23mol)을 적정하였다. 용액에 아세트산(2.8g, 46mol)을 첨가하고, 내용물을 더 큰 바닥 둥근 플라스크로 옮겼다. 회전 증발을 이용하여 용매를 제거함으로써, 최종 중량 20.3g의 퍼플루오로테트라에틸렌 옥사이드 디니트릴 비스아민의 디-아세트산염을 얻었다.

<109> 실시예 1a-1d: 현수 아미드라존

<110> 응축기와 교반기가 구비된 2L 3목 유리 플라스크에 300g의 플루오로중합체 A, 400g의 HFE-7100, 450g의 메탄올, 및 수 중의 25wt% 하이드라진 6.4g을 채웠다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 반응을 종료하였다. 샘플을 50℃에서 15시간 동안 건조한 다음, 진공 하에 3시간 더 건조하였다. FT-IR 측정을 이용하여 2264 cm^{-1} 에서 -CN 흡수를, 1660(1610-1680 cm^{-1})와 1571 cm^{-1} 에서 아미드라존 흡수를 측정함으로써, 니트릴기의 아미드라존기로의 전환을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼은 니트릴 함량(0.9 mol% 잔존)이 현저하게 감소하였음을 보여주었다. 실시예 1a-1d에서는, 표 1에 나타난 온도에서 샘플을 12분 동안 가압 경화하였다. 실시예 1a는 추가적인 경화제 없이 경화하였다. 실시예 1b는 2phr의 경화제 A를 사용하여 경화하였다. 실시예 1c는 2phr의 경화제 B로 경화하였다. 실시예 1d는 1phr의 우로트로핀으로 경화하였다. 후-경화 프로그램은 200℃에서 24시간 동안, 이어서 300℃에서 8시간 동안 실시하였다.

<111> 이와 같은 경화된 샘플의 유동학적 데이터를 표 1에 나타내었다. 각각의 샘플에 대하여, FT-IR은 1556 cm^{-1} 에서 명백한 트리아진 피크를 보여주었다.

<112> 실시예 2: 현수 아미독심

<113> 응축기와 교반기가 구비된 2L 3목 유리 플라스크에 300g의 플루오로중합체 A, 1000g의 HFE-7100, 800g의 메탄올, 및 수 중의 50 wt% 하이드록실아민 50g을 채웠다. 47℃에서 6시간 동안 교반한 후, 반응을 종료하였다. 샘플을 50℃에서 15시간 동안 건조한 다음, 진공 하에 3시간 더 건조하였다. FT-IR 측정을 이용하여 니트릴기의 아미독심기로의 전환을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼(2264 cm^{-1})은 니트릴기의 존재 증거가 없음을 보여주었고, 예상된 아미독심 구조에 속하는 새로운 피크가 1581 및 1685 cm^{-1} 에서 나타났다. 추가적인 경화제 없이 샘플을 가압 경화하였다. 유동학적 데이터를 표 1에 제공하였다.

<114> 중합체를 결정 투명 MDR 슬러그(slug)로 성형하였다.

<115> 실시예 3: 현수 아미독심

<116> 응축기와 교반기가 구비된 2L 3목 유리 플라스크에 300g의 플루오로중합체 A, 125g의 HFE-7100, 500g의 메탄올 및 수 중의 50wt% 하이드록실아민 2.6g을 채웠다. 20℃에서 20시간 동안 교반한 후, 반응을 종료하였다. 샘플을 80℃에서 15시간 동안 건조한 다음, 진공 하에 3시간 더 건조하였다. FT-IR 측정을 이용하여 2264 cm^{-1} 에서 -CN

흡수를, $1686\text{--}1692\text{cm}^{-1}$ 에서 아미독심 흡수를 측정함으로써, 니트릴기의 아미독심기로의 전환을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼은 니트릴 함량(0.5 mol% 잔존)이 현저하게 감소하였음을 보여주었다.

【표 1】

	1a	1b	1c	1d	2
경화제	무함유	A (2 phr)	B (2 phr)	우로트로핀 (1 phr)	무함유
온도	177℃	177℃	188℃	177℃	188℃
ML(N·m)	0.116 (1.03 in·lb)	0.103 (0.91 in·lb)	0.068 (0.60 in·lb)	0.150 (1.33 in·lb)	0.533 (4.72 in·lb)
MH(N·m)	0.171 (1.51 in·lb)	0.179 (1.58 in·lb)	0.107 (0.95 in·lb)	0.220 (1.95 in·lb)	0.737 (6.52 in·lb)
t50(분)	4.97	6.29	5.65	5.78	4.71
t90(분)	9.19	10.74	9.96	10.36	8.78

본 발명의 다수의 실시양태가 기술되어 있다. 그럼에도 불구하고, 다양한 변형예들이 본 발명의 사상 및 영역을 벗어나는 일 없이 이루어질 수 있다는 점을 이해할 수 있을 것이다.