



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일
(11) 등록번호 10-1703372
(24) 등록일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/12 (2006.01) C08F 14/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7001351
(22) 출원일자(국제) 2010년06월09일
심사청구일자 2015년06월03일
(85) 번역문제출일자 2012년01월17일
(65) 공개번호 10-2012-0038971
(43) 공개일자 2012년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/037887
(87) 국제공개번호 WO 2010/147815
국제공개일자 2010년12월23일
(30) 우선권주장
61/218,485 2009년06월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05399623 A*
W02009036131 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
후쿠시 다츠오
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
웰너 스티븐 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **저온 경화성 비정질 플루오로중합체**

(57) 요약

본 발명은 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 피옥사이드 경화성 플루오로중합체, 10시간 반감기 온도(10-hour half life temperature)가 90℃ 미만인 유기 피옥사이드, 및 보조제(coagent)를 포함하고, 비정질 플루오로중합체의 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률(storage modulus)이 300 kPa 이하이며, 또한 ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터(sealed torsion shear rotorless curemeter)에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 그러한 조성물을 경화시킴으로써 제조가능한 플루오로탄성중합체를 제공한다. 본 발명은 추가로 그러한 조성물을 이용하여 현장 경화 물품을 제조하는 현장 경화 방법 및 그러한 방법에 의해 제조되는 현장 경화 물품을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 피옥사이드 경화성 플루오로중합체;
- (b) 10시간 반감기 온도(10-hour half life temperature)가 90℃ 미만인 유기 피옥사이드; 및
- (c) 보조제(coagent)

를 포함하고,

비정질 플루오로중합체의 25℃ 및 0.1 rad/s에서의 저장 탄성률(storage modulus)이 300 kPa 이하이며,

ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터(sealed torsion shear rotorless curemeter)에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 피옥사이드는 0.1 phr 내지 5 phr로 존재하는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 유기 피옥사이드는 t-헥실 피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 피옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 피옥사이드, 벤조일 피옥사이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 경화 부위가 말단기인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 요오드, 브롬 또는 염소의 중량%가 플루오로중합체의 총 중량을 기준으로 0.2 내지 2 범위인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 경화 부위는 피플루오르화 사슬 전달제로부터 유도되는 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 플루오로중합체의 무니(Mooney) 점도가 ASTM D1646-06 TYPE A에 따라 100℃에서 12 이하 (ML 1+10)인 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 비정질 플루오로중합체의 경화성 조성물 및 그러한 조성물로부터 유도된 현장 경화된 물품의 생성 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 저온에서 빠른 경화 시간을 나타내는 퍼옥사이드 경화성 비정질 플루오로중합체 조성물에 관한 것이다.

발명의 내용

- [0002] 발명의 개요
- [0003] 일 태양에서, 본 발명 개시내용은 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체, 10시간 반감기 온도(10-hour half life temperature)가 90℃ 미만인 유기 퍼옥사이드, 및 보조제(coagent)를 포함하고, 비정질 플루오로중합체의 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률(storage modulus)이 300 kPa 이하이며, 또한 ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터(sealed torsion shear rotorless curemeter)에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물을 제공한다.
- [0004] 다른 태양에서, 본 발명 개시내용은 (i) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체로서, 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률이 300 kPa 이하인 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체, 및 (ii) 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 퍼옥사이드를 포함하는 조성물을 제공하는 단계; 보조제를 제공하는 단계; 상기 조성물을 30분 미만 동안 110℃에서 경화시키는 단계로서, ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 단계에 의해 제조가능한 플루오로중합체를 제공한다.
- [0005] 또 다른 태양에서, 본 발명 개시내용은 기재를 제공하는 단계; 상기 기재 상에 (i) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체로서, 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률이 300 kPa 이하인 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체, (ii) 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 퍼옥사

이드, 및 (iii) 보조제를 포함하는 조성물을 위치시키는 단계; 및 (c) 30분 미만 동안 110℃에서 조성물을 경화시키는 단계로서, ASTM D5289-07에서 밀봉된 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 단계를 포함하는 현장 경화 방법(cure in place process)을 제공한다.

- [0006] 또 다른 태양에서, 본 발명은 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체; 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 퍼옥사이드; 및 보조제를 포함하고, ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물로부터 유도된 현장 경화 물품(cure in place article)을 제공한다.
- [0007] 하기는 본 발명의 예시적인 실시 형태이다:
- [0008] 1. (a) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 퍼옥사이드 경화성 플루오로중합체;
- [0009] (b) 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 퍼옥사이드; 및
- [0010] (c) 보조제
- [0011] 를 포함하고,
- [0012] 비정질 플루오로중합체의 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률이 300 kPa 이하이며,
- [0013] ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정할 때 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물.
- [0014] 2. 제1항에 있어서, 비정질 플루오로중합체의 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률이 100 kPa 이상인 조성물.
- [0015] 3. 제1항에 있어서, 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 에틸렌, 프로필렌, 퍼플루오로(알킬비닐에테르), 퍼플루오로(알릴에테르), 클로로트라이플루오로에틸렌, 비닐플루오라이드 및 트라이플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 유도된 혼성중합된 단위(interpolymerized unit)를 포함하는 것인 조성물.
- [0016] 4. 제1항에 있어서, 유기 퍼옥사이드는 0.1 phr 내지 5 phr로 존재하는 것인 조성물.
- [0017] 5. 제1항에 있어서, 보조제는 트라이(메틸)알릴 아이소시아누레이트 (TMAIC), 트라이알릴 아이소시아누레이트 (TAIC), 트라이(메틸)알릴 시아누레이트, 폴리-트라이알릴 아이소시아누레이트 (폴리-TAIC), 차일틸렌-비스(다이알릴 아이소시아누레이트) (XBD), N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, 다이알릴 프탈레이트, 트리스(다이알릴아민)-s-트리아진, 트라이알릴 포스파이트, 1,2-폴리부타다이엔, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 및 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{f1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기서, R_{f1} 은 1개 내지 8개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌일 수 있음)를 가진 화합물로부터 선택되는 것인 조성물.
- [0018] 6. 제1항에 있어서, 1 중량% 내지 10 중량%의 보조제를 포함하는 조성물.
- [0019] 7. 제1항에 있어서, 유기 퍼옥사이드는 t-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.
- [0020] 8. 제1항에 있어서, 경화 부위가 말단기인 조성물.
- [0021] 9. 제1항에 있어서, 요오드, 브롬 또는 염소의 중량%가 0.2 내지 2 범위인 조성물.
- [0022] 10. 제1항에 있어서, 요오드는 요오드화된 사슬 전달제로부터 유도되는 것인 조성물.
- [0023] 11. 제1항에 있어서, 브롬은 브롬화된 사슬 전달제로부터 유도되는 것인 조성물.
- [0024] 12. 제1항에 있어서, 염소는 염소화된 사슬 전달제로부터 유도되는 것인 조성물.
- [0025] 13. 제10항에 있어서, 사슬 전달제가 퍼플루오르화된 요오도-화합물인 조성물.
- [0026] 14. 제11항에 있어서, 사슬 전달제가 퍼플루오르화된 브로모-화합물인 조성물.
- [0027] 15. 제12항에 있어서, 사슬 전달제가 퍼플루오르화된 클로로-화합물인 조성물.
- [0028] 16. 제1항에 있어서, 플루오로중합체의 무니(Mooney) 점도가 ASTM D1646-06 TYPE A에 따라 100℃에서 12 이하 (ML 1+10)인 조성물.

- [0029] 17. (a) (i) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 피옥사이드 경화성 플루오로중합체로서, 25℃ 및 0.1 rad/s에서 저장 탄성률이 300 kPa 이하인 비정질 피옥사이드 경화성 플루오로중합체, 및 (ii) 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 피옥사이드를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0030] (b) 보조제를 제공하는 단계; 및
- [0031] (c) 조성물을 경화시키는 단계로서, ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 단계
- [0032] 에 의해 제조가능한 플루오로탄성중합체.
- [0033] 18. (a) 기재를 제공하는 단계;
- [0034] (b) 제1항의 조성물을 상기 기재 상에 위치시키는 단계; 및
- [0035] (c) 상기 조성물을 경화시키는 단계로서, ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 단계
- [0036] 를 포함하는 현장 경화 방법.
- [0037] 19. (a) 요오드, 브롬 또는 염소 함유 경화 부위를 포함하는 비정질 피옥사이드 경화성 플루오로중합체;
- [0038] (b) 10시간 반감기 온도가 90℃ 미만인 유기 피옥사이드; 및
- [0039] (c) 보조제
- [0040] 를 포함하고, ASTM D5289-07에서 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터에 의해 측정될 때, 플루오로중합체 90% 경화 시간이 110℃에서 30분 미만인 조성물로부터 유도된 현장 경화 물품.
- [0041] 20. 제1항의 플루오로중합체 조성물을 포함하는 용액.
- [0042] 21. 제1항의 플루오로중합체 조성물을 포함하는 수성 분산물.
- [0043] 22. 제20항의 용액을 포함하는 코팅 조성물.
- [0044] 23. 제22항의 코팅 조성물을 포함하는 경화된 코팅 조성물.
- [0045] 24. 제21항의 분산물을 포함하는 코팅 조성물.
- [0046] 25. 제24항의 코팅 조성물을 포함하는 경화된 코팅 조성물.
- [0047] 본 발명의 상기의 개요는 본 발명의 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 이점은 하기의 상세한 설명과 특허청구범위로부터 명백하게 될 것이다.
- [0048] 발명의 상세한 설명
- [0049] 비정질 플루오로중합체 또는 플루오로탄성중합체를 위한 경화 온도는 일반적으로 실리콘 탄성중합체와 같은 비-플루오로카본 탄성중합체를 위한 경화 온도보다 높다. 비정질 플루오로중합체 또는 플루오로탄성중합체를 위한 경화 온도는 일반적으로 약 160℃ 내지 약 180℃ 범위이다. 비정질 플루오로중합체를 경화시키기 위해 고온이 요구되기 때문에, 비정질 플루오로중합체를 함유한 화합물은 다른 플라스틱 또는 다른 유형의 탄성중합체와 함께 성형하거나 가공하기 어렵다.
- [0050] 요오드 경화 부위 또는 요오드 말단기를 가진 피옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체가 일반적으로 알려져 있다. 요오드 경화 부위 또는 요오드 말단기를 가진 플루오로탄성중합체의 경화 속도는 브롬 경화 부위 또는 브롬 말단기를 가진 플루오로탄성중합체의 경화 속도보다 빠르다. 당업자는 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸페옥시)-헥산 (DBPH) 피옥사이드가 1970년대 이래 요오드 경화 부위를 가진 피옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체를 위한 표준 피옥사이드로서 널리 이용되었음을 이해한다. 피옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체를 제조하기 위해 이용된 또 다른 공지의 피옥사이드에는 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸페옥시)-헥산 (DBPH), 다이(2-t-부틸페옥시아이소프로필)벤젠 및 다이쿠밀 피옥사이드가 포함된다. 그러나, 현재 알려진 피옥사이드 경화 시스템은 저온에서는 신속한 경화를 제공하지 않는다.
- [0051] 본 발명은 비정질 플루오로중합체의 조성물로부터 유도된 물품의 물리적 특성을 손상시키지 않고도 저온에서 신

속하게 경화될 수 있는 비정질 플루오로중합체 조성물을 제공한다. 이들 비정질 플루오로중합체는 또한 낮은 점도를 나타낼 수 있으며, 이것은 밀링 및 성형 응용 및 현장 경화 응용에서 유용할 수 있다. 본 명세서에 개시된 조성물은 또한 하나 이상의 통상적인 보조제, 예를 들어, 충전제, 수산제(acid acceptor), 가공 보조제(process aid), 또는 착색제를 포함할 수 있다.

[0052] 본 명세서에 개시된 플루오로중합체는 적어도 두 개의 주 단량체로부터 유도된 하나 이상의 혼성중합된 단위를 포함할 수 있다. 주 단량체(들)에 적합한 후보의 예에는 퍼플루오로올레핀(예를 들어, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)), 퍼플루오로비닐 에테르(예를 들어, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르(PAOVE)), 및 수소-함유 단량체, 예를 들어, 올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 등), 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF)가 포함된다. 그러한 플루오로중합체에는, 예를 들어, 플루오로탄성 중합체 검(gum)이 포함된다.

[0053] 당업자는 적절한 양으로 특정 혼성중합된 단위를 선택하여 탄성중합체성 중합체를 형성할 수 있다. 따라서, 혼성중합된 단위의 적정 수준은 몰% 기준이며, 탄성중합체성, 중합체성 조성물을 이루도록 선택된다.

[0054] 플루오로중합체가 퍼할로겐화, 바람직하게는 퍼플루오르화된 경우, 플루오로중합체는 선택적으로 HFP를 포함하는, TFE 및/또는 CTFE로부터 유도된 혼성중합된 단위를 50 몰퍼센트(mol%) 이상 포함한다. 플루오로중합체의 혼성중합된 단위의 나머지(10 내지 50 mol%)는 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 및/또는 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르(PAOVE), 및 적합한 경화 부위 단량체로 구성된다. 예시적인 플루오로중합체는 적어도 하나의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 TFE의 주 단량체 단위로 구성된다. 그러한 공중합체에서, 공중합된 퍼플루오르화된 에테르 단위는 중합체에 존재하는 총 단량체 단위의 약 10 내지 약 50 mol%, 그리고 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 35 mol%를 구성한다.

[0055] 플루오로중합체가 퍼플루오르화되지 않은 경우, 플루오로중합체는 TFE, CTFE, 및/또는 HFP로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 약 5 mol% 내지 약 90 mol%, VDF, 에틸렌, 및/또는 프로필렌으로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 약 5 mol% 내지 약 90 mol%, 비닐 에테르로부터 유도되는 그의 혼성중합된 단위 최대 약 40 mol%, 및 적합한 경화 부위 단량체 약 0.1 mol% 내지 약 5 mol%, 바람직하게는, 약 0.3 mol% 내지 약 2 mol%를 포함한다.

[0056] 적합한 퍼플루오르화된 에테르는 하기 화학식의 것들을 포함한다:

[0057] $CF_2=CF_2O-(CF_2)_m-(O(CF_2)_p)_n-OR_f$ (화학식 1) [여기서, R_f 는 퍼플루오르화된 (C1-C4) 알킬기이며, m 은 1 내지 4이고, n 은 0 내지 6이고, p 는 1 내지 2임], 또는

[0058] $CF_2=CF(CF_2)_m-O-R_f$ (화학식 2) [여기서, m 은 1 내지 4이며; R_f 는 선택적으로 0 원자를 함유한 퍼플루오르화된 지방족기임]. 이들 퍼플루오르화된 에테르는 다른 공단량체와 공중합되기 전에 유화제로 예비-유화될 수 있다.

[0059] 예시적인 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르에는 $CF_2=CF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 및 $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 이 포함된다. 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE)와 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르(PAOVE)의 혼합물이 또한 이용될 수 있다. 본 발명에 유용한 퍼플루오로올레핀에는 화학식: $CF_2=CF-R_f$ (여기서, R_f 는 불소 또는 1개 내지 8개, 바람직하게는 1개 내지 3개 탄소 원자의 퍼플루오로알킬임)의 것들이 포함된다.

[0060] 예시적인 퍼플루오로알콕시 알릴 에테르에는 $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$, $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 및 $CF_2=CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 이 포함된다.

[0061] 일부 실시 형태에서, 부분-플루오르화된 단량체 또는 수소-함유 단량체, 예를 들어, 올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 등), 및 비닐리덴 플루오라이드가 플루오로중합체에서 사용될 수 있다. 예시적인 부분적으로 플루오르화된 중합체에는 TFE와 프로필렌의 주 단량체 단위, 예를 들어, 상표명 "애플라스(AFLAS)"(일본 도쿄 소재의 아사히 글래스 컴퍼니, 리미티드(Asahi Glass Co. Ltd.))로 입수가 가능한 중합체가 포함된다. 테트라플루오로에

틸렌, 프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 주 단량체 단위를 가진 다른 예시적인 부분적으로 플루오르화된 삼원중합체(terpolymer)로는, 예를 들어, 상표명 "BRE 7231X" (미국 미네소타주 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC))로 입수가 가능한 중합체가 있다.

[0062] 본 명세서에 개시된 비정질 플루오로중합체는 중합, 응고/건조, 밀링, 배합, 예비-형성, 및 경화/성형을 포함하는 일련의 단계들에 의해 생성된다. 일 실시 형태에서, 수성 에멀전 중합은 안정 상태(steady-state) 조건 하에서 연속하여 실시될 수 있다. 이 실시 형태에서, 예를 들어, 앞서 개시된 화학식 1과 화학식 2의 퍼플루오로에테르의 수성 에멀전, 및 다른 단량체, 물, 유화제, 완충제 및 촉매는 최적의 압력과 온도 조건 하에서 교반되는 반응기에 연속하여 공급되는 한편 생성되는 에멀전 또는 현탁액은 연속하여 제거된다. 일부 실시 형태에서, 배치(batch) 또는 세미배치(semibatch) 중합은 전술한 성분들을 교반되는 반응기 내로 공급하고 설정 온도에서 특정 시간 동안 반응되게 하거나 또는 성분들을 반응기 내에 충전하고 단량체를 반응기 내로 공급하여 원하는 양의 중합체가 형성될 때까지 일정한 압력을 유지함으로써 행해진다. 중합 후, 미반응 단량체를 감압에서 증발시켜 반응기 유출 라텍스로부터 제거한다. 중합체는 응고에 의해 라텍스로부터 회수한다.

[0063] 중합은 일반적으로 과황산암모늄과 같은 자유 라디칼 개시제 시스템의 존재 하에서 행해진다. 중합 반응은 사슬 전달제 및 착화제와 같은 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 중합은 일반적으로 10℃ 내지 100℃, 그리고 바람직하게는 30℃ 내지 80℃의 온도에서 실시된다. 중합 압력은 보통 0.3 MPa 내지 30 MPa 범위이고, 일부 실시 형태에서는 2 MPa 내지 20 MPa 범위이다.

[0064] 에멀전 중합을 실시할 경우, 무-유화제 중합 외에도, 퍼플루오르화된 유화제, 부분적으로 플루오르화된 유화제, APFO (암모늄 퍼플루오로옥타네이트)가 없는 유화제가 사용될 수 있다. 일반적으로, 이러한 플루오르화된 유화제는 중합체에 대하여 약 0.02 중량% 내지 약 3 중량%로 포함된다. 플루오르화된 유화제로 생산된 중합체 입자는 전형적으로 동적 광 산란 기술에 의해 측정할 때 평균 직경이 약 10 nm 내지 약 300 nm 범위이며, 일부 실시 형태에서는 약 50 nm 내지 약 200 nm 범위이다.

[0065] 그러한 플루오르화된 및 부분적으로 플루오르화된 유화제에는 불소 함유 단량체의 에멀전 중합에 일반적으로 사용되는 것들이 포함된다. 그러한 유화제의 예는 6개 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 6개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는, 플루오로알킬, 바람직하게는 퍼플루오로알킬, 카르복실산 및 그 염, 예를 들어, 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(APFO) 및 암모늄 퍼플루오로노나노에이트를 포함한다(예를 들어, 베리(Berry)의 미국 특허 제 2,559,752호 참고).

[0066] 그러한 유화제의 추가적인 예는 또한 화학식 $[R_i-O-L-COO^-]_n X^{i+}$ 를 갖는 퍼플루오르화된 및 부분적으로 플루오르화된 유화제를 포함하며, 여기서 L은 선형의 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 알킬렌기 또는 지방족 탄화수소기를 나타내며, R_i 는 선형의 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 지방족기 또는 하나 이상의 산소 원자가 개재된 선형의 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 지방족기를 나타내며, X^{i+} 는 원자가 i를 갖는 양이온을 나타내며 i는 1, 2 또는 3이다 (예를 들어, 힌즈터(Hintzer) 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0015864호 참고).

[0067] 그러한 유화제의 추가적인 예에는 또한 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 퍼플루오르화된 폴리에테르 유화제가 포함된다: $CF_3-(OCF_2)_m-O-CF_2-X$ (화학식 I) [여기서, m은 1 내지 6의 값을 가지며, X는 카르복실산기 또는 그 염을 나타냄], $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_z-O-L-Y$ (화학식 II) [여기서, z는 0, 1, 2 또는 3의 값을 가지며, L은 $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$ 및 $-CF_2CF_2-$ 로부터 선택된 2가 연결기를 나타내며, Y는 카르복실산기 또는 그 염을 나타냄. (예를 들어, 힌저(Hintzer) 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0015865호 참고)].

[0068] 그러한 유화제의 추가적인 예에는 화학식 $R_i-O(CF_2CF_2O)_mCF_2COOA$ 를 갖는 퍼플루오르화된 폴리에테르 유화제가 포함되며, 여기서 R_i 는 $C_nF_{(2n+1)}$ 이며; n은 1 내지 4이며, A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4 이며, m은 1 내지 3의 정수이다 (예를 들어, 후나키(Funaki), 히로시(Hiroshi) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0199898호 참고). 이러한 유화제의 추가적인 예에는 또한 화학식 $F(CF_2)_nO(CF_2CF_2O)_mCF_2COOA$ (여기서, A는 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4 이고, n은 3 내지 10의 정수이고, m은 0 또는 1 내지 3의 정수임)을 갖는 퍼플루오르화 유화제가 포함된다 (예를 들어, 후나키, 히로시 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0117915호 참조).

[0069] 그러한 유화제의 추가적인 예는 모건(Morgan) 등의 미국 특허 제6,429,258호에 개시된 플루오르화된 폴리에테르 유화제 및 퍼플루오르화된 또는 부분적으로 플루오르화된 알콕시산 및 그 염을 포함하며 여기서 퍼플루오로알콕

시의 퍼플루오로알킬 성분은 4개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 7개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다 (예를 들어, 모건의 미국 특허 제4,621,116호 참고).

[0070] 다른 예시적인 유화제에는 화학식 $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_n-COO-]_iX^{i+}$ (여기서, R_f 는 하나 이상의 산소 원자가 선택적으로 개재된 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 지방족 기를 나타내고, t 는 0 또는 1이고 n 은 0 또는 1이고, X^{i+} 는 원자가 i 를 갖는 양이온을 나타내고, i 는 1, 2 또는 3임)를 갖는 부분적으로 플루오르화된 폴리에테르 유화제가 포함된다 (예를 들어, 힌저 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0142541호 참고).

[0071] 더욱 예시적인 유화제는 츠다(Tsuda); 노부히코(Nobuhiko) 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0223924호; 츠다, 노부히코 등의 제2007/0060699호; 츠다, 노부히코 등의 제2007/0142513호; 및 모리타(Morita); 시게루(Shigeru) 등의 제2006/0281946호에 개시된 퍼플루오르화된 또는 부분적으로 플루오르화된 에테르 함유 유화제를 포함한다.

[0072] 퍼플루오르화된 유화제, 부분적으로 플루오르화된 유화제 및/또는 APFO (암모늄 퍼플루오로옥타네이트) 없는 유화제는 오베르마이어(Obermeier) 등의 미국 특허 제5,442,097호, 펠릭스(Felix) 등의 제6,613,941호, 힌저 등의 제6,794,550호, 부르카르트(Burkard) 등의 제6,706,193호, 및 힌저 등의 제7,018,541호에 개시된 바와 같이 플루오로중합체 라텍스로부터 제거되거나 재생될 수 있다.

[0073] 일부 실시 형태에서, 중합 공정은 플루오르화된 유화제 없이 실시될 수 있다. 유화제 없이 생성된 중합체 입자는 전형적으로 동적 광 산란 기술에 의해 측정할 때 평균 직경이 약 40 nm 내지 약 500 nm 범위, 전형적으로 약 100 nm 내지 약 400 nm 범위인 반면에, 현탁 중합은 전형적으로 최대 수 밀리미터의 입자 크기를 생성할 것이다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 앞서 개시된 화학식 1 및/또는 화학식 2의 액체 퍼플루오로 에테르는 기체 플루오르화 단량체와 공중합되기 전에 플루오르화된 유화제의 도움으로 물에 예비-유화될 수 있다. 액체 플루오르화된 단량체의 예비-유화는 바람직하게는 직경이 약 1 마이크로미터 이상인 단량체 소적(droplet)을 갖는 에멀전을 생성하며, 미국 특허 제6,677,414호에 개시된 바와 같이 예상 범위는 약 1 마이크로미터 내지 20 마이크로미터이다.

[0075] 일부 실시 형태에서, 수용성 개시제를 사용하여 중합 공정을 시작할 수 있다. 과황산암모늄과 같은 퍼옥시 황산의 염은 전형적으로 단독으로 적용되거나 또는 때때로 환원제, 예를 들어, 바이설파이트 또는 설파피네이트(그루테르트(Grootaert)의 미국 특허 제5,285,002호 및 그루테르트의 제5,378,782호에 개시됨) 또는 하이드록시 메탄 설피산의 나트륨염(미국 뉴저지주 소재의 바스프 케미칼 컴퍼니(BASF Chemical Company)로부터 상표명 "론갈리트(RONGALIT)"로 판매됨)의 존재 하에 적용된다. 이들 개시제 및 유화제의 대부분은 그들이 최대 효율을 나타내는 최적 pH 범위를 갖는다. 이러한 이유로, 때로는 완충제가 일부 실시 형태에서 사용된다. 완충제에는 포스페이트, 아세테이트 또는 카르보네이트 완충제 또는 임의의 다른 산 또는 염기, 예를 들어, 암모니아 또는 알칼리 금속 수산화물을 포함한다. 개시제와 완충제를 위한 농도 범위는 수성 중합 매질을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%로 다양할 수 있다.

[0076] 본 명세서에 개시된 플루오로중합체 중 적어도 하나는 ASTM D1646-06 TYPE A에 따라 100°C 에서 무니 점도가 12 이하 (ML 1+10)가 되도록 유효량의 경화 부위를 가진다. 말단기는 플루오로중합체 중 적어도 하나의 사슬 단부에 화학적으로 결합된 요오드, 브롬 또는 염소 말단기일 수 있다. 요오드, 브롬 또는 염소의 중량 퍼센트는 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%의 범위, 그리고 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 1 중량%의 범위일 수 있다.

[0077] 본 명세서에서, 요오도-사슬 전달제, 브로모-사슬 전달제 또는 클로로-사슬 전달제 중 임의의 하나가 중합 공정에 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합에서 적합한 요오도-사슬 전달제에는 화학식 RI_x [여기서, (i) R은 3개 내지 12개 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 또는 클로로퍼플루오로알킬이고; (ii) $x = 1$ 또는 2임]가 포함된다. 요오도-사슬 전달제는 퍼플루오르화된 요오도-화합물일 수 있다. 예시적인 요오도-퍼플루오로-화합물에는 1,3-다이요오도퍼플루오로프로판, 1,4-다이요오도퍼플루오로부탄, 1,6-다이요오도퍼플루오로헥산, 1,8-다이요오도퍼플루오로옥탄, 1,10-다이요오도퍼플루오로데칸, 1,12-다이요오도퍼플루오로도데칸, 2-요오도-1,2-다이클로로-1,1,2-트라이플루오로에탄, 4-요오도-1,2,4-트라이클로로퍼플루오로부탄 및 그 혼합물이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 브롬은 화학식: RBr_x [여기서 (i) R은 3개 내지 12개 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 또는 클로로퍼플루오로알킬이고; (ii) $x = 1$ 또는 2임]의 브롬화된 사슬 전달제로부터 유도된다. 사슬 전달제는 퍼플루오르화된 브로모-화합물일 수 있다.

- [0078] 경화 부위 단량체는 화학식: a) $CX_2=CX(Z)$ [여기서, (i) X는 각각 독립적으로 H 또는 F이며; (ii) Z는 I, Br, R_f-U 이며, 여기서 U는 I 또는 Br이고, R_f 는 선택적으로 0 원자를 함유한 퍼플루오르화된 또는 부분적으로 퍼플루오르화된 알킬렌기임]의 하나 이상의 화합물로부터 유도된다. 또한, 플루오르화되지 않은 브로모- 또는 요오도-올레핀, 예를 들어, 비닐 요오다이드 및 알릴 요오다이드가 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 경화 부위 단량체는 $CH_2=CHI$, $CF_2=CHI$, $CF_2=CFI$, $CH_2=CHCH_2I$, $CF_2=CFCF_2I$, $CH_2=CHCF_2CF_2I$, $CF_2=CFCH_2CH_2I$, $CF_2=CFCF_2CF_2I$, $CH_2=CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$, $CF_2=CFCF_2OCH_2CH_2I$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_2CF_2I$, $CH_2=CHBr$, $CF_2=CHBr$, $CF_2=CFBr$, $CH_2=CHCH_2Br$, $CF_2=CFCF_2Br$, $CH_2=CHCF_2CF_2Br$, $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$, $CF_2=CFCI$, $CF_2=CFCF_2CI$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로부터 유도된다.
- [0079] 사슬 전달제 및/또는 경화 부위 단량체는 배치 충전 또는 연속 공급에 의해 반응기에 공급될 수 있다. 사슬 전달제 및/또는 경화 부위 단량체의 공급량은 단량체 공급량에 비하여 상대적으로 적기 때문에, 소량의 사슬 전달제 및/또는 경화 부위 단량체를 반응기 내로 연속 공급하는 것은 제어하기가 어렵다. 연속 공급은 하나 이상의 단량체 중의 요오도-사슬 전달제의 블렌드에 의해 이루어질 수 있다. 그러한 블렌드를 위한 예시적인 단량체는 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.
- [0080] 얻어진 플루오로중합체 라텍스를 응고시키기 위하여, 플루오로중합체 라텍스의 응고를 위해 일반적으로 사용되는 임의의 응고제가 사용될 수 있으며, 이 응고제는 예를 들어 염화칼슘, 염화마그네슘, 염화알루미늄 또는 질산알루미늄과 같은 수용성 염, 질산, 염산 또는 황산과 같은 산, 또는 알코올 또는 아세톤과 같은 수용성 유기 액체일 수 있다. 첨가될 응고제의 양은 플루오르화된 탄성중합체 라텍스 100 질량부당 바람직하게는 0.001 내지 20 질량부 범위, 특히 바람직하게는 0.01 내지 10 질량부 범위이다. 추가적으로, 플루오르화된 탄성중합체 라텍스는 응고를 위해 동결될 수 있다.
- [0081] 응고된 플루오르화된 탄성중합체는 바람직하게는 여과에 의해 수집되어 세척수로 세척된다. 세척수는, 예를 들어, 이온교환수, 순수(pure water) 또는 초순수(ultrapure water)일 수 있다. 세척수의 양은 플루오르화된 탄성중합체에 대하여 질량 기준으로 1 내지 5배일 수 있으며, 그로써 플루오르화 탄성중합체에 부착된 유화제의 양이 한번의 세척에 의해 충분히 감소될 수 있다.
- [0082] 퍼옥사이드 경화 플루오로탄성중합체는 공가교제, 퍼옥사이드, 및 카본 블랙과 같은 충전제를 첨가하기 위해 배합 공정을 필요로 한다. 전형적인 배합 공정은 2-롤 밀을 사용하는 것이다. 원료 검 또는 배합된 검의 점도가 너무 낮으면, 원료 검 또는 배합된 검은 밀에 점착할 것이며 가공하기 어려울 것이다. 놀랍게도, 본 발명의 플루오로탄성중합체는 배합 동안 롤 밀에 유의하게 점착하지 않는다.
- [0083] 일부 실시 형태에서, 내부 혼합기(예를 들어, 뱅버리(Banbury) 혼합기), 롤 밀 등과 같은 임의의 일반적인 고무 혼합 장치를 사용하여, 가교결합성 플루오로중합체 조성물을 경화성 성분과 배합하거나, 또는 한 단계로 또는 몇 단계로 혼합할 수 있다. 최상의 결과를 위하여, 혼합물의 온도는 약 50°C를 초과하여 상승해서는 안된다. 혼합 동안, 효과적인 경화를 위해 성분들 및 첨가제들을 전체적으로 균일하게 분포시킬 필요가 있다.
- [0084] 플루오로탄성중합체 조성물은 물품을 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "물품"은 0-링과 같은 최종 물품 및/또는 그로부터 최종 형상이 만들어지는 예비성형품(preform), 예를 들어, 그로부터 절단되어 링이 만들어지는 압출된 튜브를 의미한다. 물품을 형성하기 위하여, 플루오로탄성중합체 조성물은 스크류 유형 압출기 또는 피스톤 압출기를 사용하여 압출될 수 있다. 미경화 압출된 또는 예비성형된 탄성중합체는 주위 압력에서 오븐 내에서 경화될 수 있다. 전형적인 오븐 온도는 70°C 내지 150°C이고, 시간은 부품 두께에 따라 10분 내지 24시간이다. 대안적으로, 플루오로탄성중합체 조성물은 사출 성형, 이송 성형 또는 압축 성형을 사용하여 물품으로 형상화될 수 있다. 놀랍게도, 본 명세서에 개시된 플루오로탄성중합체 조성물은 또한 현장 경화될 수 있다.
- [0085] 플루오로탄성중합체 조성물은 또한 현장 경화 가스켓(CIPG) 또는 현장 성형 가스켓(FIPG)을 제조하기 위해 로봇을 이용한 분배(robotic dispensing)를 위해 사용될 수 있다. 플루오로탄성중합체 조성물의 비드(bead) 또는 쓰레드(thread)는 노즐로부터 기재 표면 상으로 침착될 수 있다. 원하는 가스켓 패턴으로 성형한 후, 탄성중합체 쓰레드는 열을 이용하여 현장 경화될 수 있다. 또한, 미경화 탄성중합체는 주위 압력에서 오븐 내에서 경화될 수 있다.
- [0086] 플루오로탄성중합체 조성물은 또한 용액을 제조하기 위해 사용될 수 있으며, 이 용액은 경화된 코팅 및/또는 미경화 코팅을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이들 코팅으로 코팅될 수 있는 기재는 금속, 유리, 천, 중합체 등

을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 고형물 함량은 80%만큼 높을 수 있으며, 플루오로탄성중합체는 아세톤, 메틸 에틸 케톤(MEK)과 같은 케톤 또는 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트와 같은 에스테르를 비롯한 용매에서 용해될 수 있다. 메탄올이 또한 용매로서 사용될 수 있다.

[0087] 코팅 응용의 경우, 피옥사이드 및 공가교제와 혼합된 플루오로중합체의 수성 분산물이 요망되며, 따라서 플루오로중합체는 분산물로부터 분리되거나 응고될 필요가 없을 것이다. 예를 들어, 직물의 함침에서, 또는 예를 들어 조리기구 제조를 위한 금속 기재의 코팅에서와 같은 코팅 용도에서 사용하기에 적합한 플루오로중합체 분산물을 얻기 위하여, 일반적으로 안정화 계면활성제를 추가로 첨가하고/하거나 플루오로중합체 고형물을 더욱 증가시키는 것이 필요할 것이다. 예를 들어, 비이온성 안정화 계면활성제가 플루오로중합체 분산물에 첨가될 수 있다. 전형적으로 비이온성 안정화 계면활성제는 플루오로중합체 고형물을 기준으로 1 내지 12 중량%의 양으로 첨가될 것이다. 예시적인 비이온성 계면활성제는 다음에 열거된 화학식:

[0088] $R1-O-[CH_2CH_2O]_n-[R2O]_m-R3$

[0089] (여기서, R1은 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 지방족 탄화수소기를 나타내며, R2는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌을 나타내며, R3은 수소 또는 C1 내지 C3 알킬기를 나타내며, n은 0 내지 40의 값을 가지며, m은 0 내지 40의 값을 가지며, n+m의 합은 2 이상임)에 따른 것들을 포함한다. 상기 화학식에서, n과 m에 의해 표시된 단위는 블록으로서 나타나거나 또는 이들은 교번하거나 또는 무작위의 배열(configuration)로 존재할 수 있음이 이해될 것이다. 상기 화학식에 따른 비이온성 계면활성제의 예로는 알킬페놀 에톡실레이트, 예를 들어, 에톡시 단위의 수가 약 10개인 상표명 "트리톤(TRITON) X 100" 또는 에톡시 단위의 수가 약 7개 내지 8개인 상표명 "트리톤 X 114"로 입수가 가능한 것들과 같은 상표명 "트리톤"으로 구매가능한 에톡실화된 p-아이소옥틸페놀이 포함된다. 추가적인 예에는, 상기 화학식에서 R1이 4개 내지 20개의 탄소 원자의 알킬기를 나타내고 m이 0 이고 R3이 수소인 것들이 포함된다. 그의 예에는 약 8개의 에톡시기로 에톡실화된 아이소트라이데칸올이 포함되며, 이는 클래리언트 게엠베하(Clariant GmbH)로부터 상표명 "제나폴(GENAPOL) X080"으로 구매가능하다. 친수성 부분이 에톡시기와 프로폭시기의 블록-공중합체를 포함하는 상기 화학식에 따른 비이온성 계면활성제가 또한 사용될 수 있다. 그러한 비이온성 계면활성제는 상표명 "제나폴 PF 40" 및 "제나폴 PF 80"으로 클래리언트 게엠베하로부터 구매가능하다.

[0090] 분산물 중의 플루오로중합체 고형물의 양은 필요하다면 또는 원한다면 30 중량% 내지 70 중량%의 양으로 상향농축(upconcentrate)될 수 있다. 환외여과 및 열적 상향농축을 비롯한 임의의 공지된 상향농축 기술을 사용할 수 있다.

[0091] 미경화 탄성중합체는 많은 기술 중 임의의 하나를 사용하여 성형될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 미경화 탄성중합체는 소정량의 차가운 미경화 탄성중합체 혼합물을 가열된 주형 공동 내에 넣은 후 적절한 압력을 사용하여 주형을 밀폐하여 물품을 형상화함으로써 압축 성형된다. 가황이 진행되게 하기에 충분한 시간 동안 충분한 온도에서 탄성중합체를 유지한 후, 주형으로부터 탄성중합체를 빼낼 수 있다.

[0092] 일부 실시 형태에서, 미경화 탄성중합체는 탄성중합체 혼합물을 압출기 스크류에서 먼저 가열하고 소련(masticating)한 후 가열된 챔버에서 탄성중합체 혼합물을 수집하고 이 챔버로부터 유압 피스톤에 의해 중공 주형 공동 내로 사출시킴으로써 사출 성형된다. 가황 후 물품을 주형으로부터 빼낼 수 있다.

[0093] 사출 성형 공정의 이점은 성형 주기가 짧고, 예비성형품을 거의 또는 전혀 제조하지 않으며, 제거할 플래시가 거의 또는 전혀 없고, 그리고 스크랩 비율(scrap rate)이 낮다는 것을 포함한다. 만일 화합물 점도가 낮으면, 실린더, 배럴 및 스크류 온도가 낮을 수 있으며 주형 내로 유동하는 동안 스코칭(scorch)될 위험이 더 적다. 또한 낮은 화합물 점도는 충전 또는 사출 시간을 개선할 수 있다. 전형적인 주형 온도는 120℃ 내지 220℃이고, 가열 또는 성형 시간은 부품 두께에 따라 20초 내지 3분이다.

[0094] 일부 실시 형태에서, 탄성중합체 혼합물은 이송 성형된다. 이송 성형은 사출 성형과 유사하지만 차이점은 탄성중합체 혼합물이 예비가열되지 않으며 압출기 스크류에 의해 소련되지 않고, 가열된 사출 챔버 내에 차가운 덩어리로서 도입된다는 것이다. 플루오로탄성중합체 혼합물을 위한 전형적인 경화 조건은 승온, 예를 들어, 약 120℃ 내지 약 220℃, 7 bar 초과 압력, 그리고 빠른 사출 성형 공정에서는 30초 동안, 큰 압축 성형 물품을 위해서는 5분 이상까지 이들 조건을 유지하는 것이다.

[0095] 배합된 혼합물의 가압(즉, 프레스 경화)은 전형적으로 약 70 내지 190℃, 바람직하게는 약 110 내지 150℃의 온도에서, 약 0.5분 내지 약 15시간, 보통 약 1분 내지 15분 동안 행해진다. 약 700 내지 20,000 kPa, 바람직하게는 약 3400 내지 약 6800 kPa의 압력이 전형적으로 조성물을 성형하는 데 사용된다. 성형된 가황물은 추가 경화

없이(사후 경화 없음) 물품으로서 사용될 수 있다. 주형은 먼저 이형제로 코팅되고 예비 베이킹(prebake)될 수 있다.

[0096] 전형적인 성형된 가황물은 사용되는 중합체 유형 및 샘플의 횡단면 두께에 따라 약 120 내지 300 °C의 온도, 바람직하게는 약 150 내지 250°C의 온도에서 약 30분 내지 24시간 이상의 기간 동안 오븐에서 사후 경화될 수 있다.

[0097] 비정질 플루오로중합체 화합물은 또한 플루오로중합체의 가황을 가능하게 하는 경화제를 포함한다. 본 명세서에 개시된 경화제에는 경화성 재료, 예를 들어, 퍼옥사이드 및 하나 이상의 공가교제가 포함된다. 본 명세서에 개시된 퍼옥사이드 경화제에는 유기 퍼옥사이드가 포함된다. 예시적인 유기 퍼옥사이드에는 10시간 반감기 온도가 90°C 미만인 저온 활성 퍼옥사이드가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 저온 활성 퍼옥사이드는 10시간 반감기 온도가 40°C 초과이다. 유기 퍼옥사이드의 추가의 비제한적인 예에는 t-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드가 포함된다.

[0098] 표 1에서 10시간 반감기 온도는 유기 퍼옥사이드의 절반의 양이 10시간 내에 분해되는 온도이다. 만일 반감기 온도가 너무 낮으면, 화합물 스코칭 위험이 높을 것이다. t-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드와 같은 유기 퍼옥사이드를 이용한 플루오로탄성중합체 화합물의 경화 속도(90% 경화 시간, t'90)는 DBPH 퍼옥사이드를 이용한 플루오로탄성중합체 화합물의 경화 속도보다 상당히 더 빠르다. 놀랍게도, 본 발명의 초저점도 플루오로탄성중합체는 스코칭 없이, 예를 들어, t-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 퍼옥사이드, 및 벤조일 퍼옥사이드와 같은 유기 퍼옥사이드와 혼합될 수 있으며, 생성되는 화합물은 심지어 10분 내에 110°C에서 경화할 수 있다.

표 1

퍼옥사이드의 10시간 반감기 온도

퍼옥사이드	CAS RN	10 시간 반감기 온도 (°C)
다이(4-t-부틸사이클로헥실) 퍼옥시다이카르보네이트	15520-11-3	41
다이(2-페녹시에틸) 퍼옥시다이카르보네이트	41935-39-1	50
다이(2,4-다이클로로벤조일) 퍼옥사이드	133-14-2	54
다이라우로일 퍼옥사이드	105-74-8	62
테카노일 퍼옥사이드	762-12-9	64
1,1,3,3-테트라메틸에틸부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트	22288-43-3	65
2,5-다이메틸-2,5-다이(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산	13052-09-0	66
다이석신산 퍼옥사이드	123-23-9	66
t-헥실 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트	137791-98-1	70
다이(4-메틸벤조일) 퍼옥사이드	895-85-2	71
t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트	3006-82-4	72
벤조일 퍼옥사이드	94-36-0	73
1,1-다이(t-부틸퍼옥시)-2-메틸사이클로헥산	147217-40-1	83
1,1-다이(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥산	104066-39-9	87
t-부틸퍼옥시 2-에틸헥실 카르보네이트 (TBIC)	2372-21-6	99
다이쿠밀 퍼옥사이드	80-43-3	116
2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸퍼옥시)헥산 (DBPH)	78-63-7	118

CAS RN: 화학 조록 서비스 등록 번호(Chemical abstracts service registry numbers)

[0099]

[0100] 사용되는 퍼옥사이드 경화제의 양은 일반적으로 플루오로중합체 100부당 0.1 내지 5 중량부 범위, 바람직하게는 1 내지 3 중량부 범위일 것이다.

[0101] 퍼옥사이드 경화 시스템에서, 공가교제를 포함하는 것이 종종 바람직하다. 당업자는 원하는 물리적 특성에 기초하여 통상적인 공가교제를 선택할 수 있다. 그러한 제제의 비제한적인 예는 트라이(메틸)알릴 아이소시아누레이트 (TMAIC), 트라이알릴 아이소시아누레이트 (TAIC), 트라이(메틸)알릴 시아누레이트, 폴리-트라이알릴 아이소시아누레이트 (폴리-TAIC), 자일릴렌-비스(다이알릴 아이소시아누레이트) (XBD), N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드, 다이알릴 프탈레이트, 트리스(다이알릴아민)-s-트라이아진, 트라이알릴 포스파이트, 1,2-폴리부타다이엔, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트 등을 포함한다. 다른 유용한 공가교제는

화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{11}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R_{11} 은 1 내지 8개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌일 수 있다. 그러한 공가교제는 경화된 최종 탄성중합체에 향상된 기계적 강도를 제공한다. 그들은 일반적으로 플루오로카본 중합체 100부당 1 내지 10 중량부, 또는 바람직하게는 1 내지 5 중량부의 양으로 사용된다.

[0102] 플루오로중합체, 특히 VDF 함유 플루오로탄성중합체는 폴리하이드록시 경화 시스템을 사용하여 경화할 수 있다. 그러한 경우에는, 플루오로중합체가 경화 부위 성분을 포함할 필요가 없을 것이다. 폴리하이드록시 경화 시스템은 일반적으로 하나 이상의 폴리하이드록시 화합물 및 하나 이상의 유기-오염 촉진제(accelerator)를 포함한다. 유용한 유기-오염 화합물은 전형적으로 유기 또는 무기 부분에 결합된, 적어도 하나의 헤테로원자, 즉, 비-탄소 원자, 예를 들어, N, P, S, O를 함유한다. 4차 유기-오염 화합물의 한 가지 유용한 부류는 넓게는 상대적 양이온 및 상대적 음이온을 포함하며, 여기서 인, 비소, 안티몬 또는 질소는 일반적으로 양이온의 중심 원자를 구성한다. 음이온은 유기 또는 무기 음이온(예를 들어, 할로겐화물, 황산염, 아세트산염, 인산염, 포스폰산염, 수산화물, 알콕사이드, 페녹사이드, 비스페녹사이드 등)일 수 있다.

[0103] 다수의 유기-오염 화합물이 개시되어 있다. 예를 들어, 웜(Worm)의 미국 특허 제4,233,421호, 그루테르트 등의 제4,912,171호, 킨트너(Guenther) 등의 제5,086,123호, 콜브(Kolb) 등의 제5,262,490호, 및 징(Jing) 등의 제5,929,169호를 참고한다. 유용한 유기-오염 화합물 부류에는 하나 이상의 펜던트 플루오르화된 알킬기를 가진 것들이 포함된다. 일반적으로, 가장 유용한 부류의 플루오르화된 오염 화합물은 코기오(Coggio) 등의 미국 특허 제5,591,804호에 개시된다.

[0104] 폴리하이드록시 화합물은 그의 자유 형태 또는 비-염 형태로 또는 선택된 유기-오염 촉진제의 음이온 부분으로서 사용될 수 있다. 가교결합제는 패티슨(Pattison)의 미국 특허 제3,876,654호 및 웜의 제4,233,421호에 개시된 폴리하이드록시 화합물과 같은, 플루오로탄성중합체를 위한 가교결합제 또는 공경화제(co-curable)로서 기능하는 임의의 폴리하이드록시 화합물일 수 있다. 가장 유용한 폴리하이드록시 화합물 중 하나는 방향족 폴리페놀, 예를 들어, 비스페놀 AF로 더 일반적으로 알려진 4,4'-헥사플루오로아이스프로필리데닐 비스페놀을 포함한다. 화합물 4,4'-다이하이드록시다이페닐 설펜(비스페놀 S로도 알려짐) 및 4,4'-아이스프로필리데닐 비스페놀(비스페놀 A로도 알려짐)은 또한 실제로 널리 사용된다.

[0105] 플루오로중합체, 특히 VDF 함유 플루오로탄성중합체는 또한 폴리아민 경화 시스템을 사용하여 경화할 수 있다. 유용한 폴리아민의 예는 N,N'-다이신나밀리덴-1,6-헥사다이아민, 트라이메틸렌다이아민, 신나밀리덴 트라이메틸렌다이아민, 신나밀리덴 에틸렌다이아민, 및 신나밀리덴 헥사메틸렌다이아민을 포함한다. 유용한 카르바메이트의 예는 헥사메틸렌다이아민 카르바메이트, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄 카르바메이트, 1,3-다이아미노프로판 모노카르바메이트, 에틸렌다이아민 카르바메이트 및 트라이메틸렌다이아민 카르바메이트이다. 보통 약 0.1 내지 5 phr의 다이아민이 사용된다.

[0106] 카본 블랙, 안정제, 가소제, 윤활제, 충전제, 및 플루오로중합체 배합에 전형적으로 사용되는 가공 보조제와 같은 첨가제가 의도되는 서비스 조건에 대해 적당한 안정성을 갖는다면 상기 첨가제가 조성물 내로 혼입될 수 있다. 특히, 저온 성능은 퍼플루오로폴리에테르의 혼입에 의해 향상될 수 있다. 예를 들어, 오자카르(Ojakaar) 등의 미국 특허 제5,268,405호를 참고한다. 카본 블랙 충전제가 전형적으로 조성물의 탄성률, 인장 강도, 연신율, 경도, 내마모성, 전도성, 및 가공성의 균형을 이루기 위한 수단으로서 플루오로중합체 중에 또한 사용된다. 적합한 예에는 N-991, N-990, N-908, 및 N-907로 표기되는 MT 블랙(black) (중간 크기의 서멀 블랙(thermal black)); FEF N-550; 및 큰 입자 크기 퍼니스 블랙(furnace black)이 포함된다. 사용될 경우, 플루오로중합체 100부당 충전제 1 내지 100 부 (phr)의 큰 크기의 입자 블랙이 일반적으로 충분하다.

[0107] 플루오로중합체 충전제는 또한 조성물에 존재할 수 있다. 일반적으로, 1 내지 100 phr의 플루오로중합체 충전제가 사용된다. 플루오로중합체 충전제는 미분될 수 있으며 본 발명의 조성물의 제작 및 경화에서 사용되는 최고 온도에서 고형물로서 쉽게 분산될 수 있다. 고형물은, 만일 부분적으로 결정질이라면, 충전제 재료가 경화성 조성물(들)의 가공 온도(들)보다 높은 결정 용융 온도를 가질 것임을 의미한다. 플루오로중합체 충전제를 혼입하는 바람직한 방법은 라텍스(latex)를 블렌딩하는 것이다. 다양한 종류의 플루오로중합체 충전제를 비롯하여, 이러한 절차는 그루테르트 등의 미국 특허 제6,720,360호에 개시된다.

[0108] 통상적인 보조제가 또한 화합물의 특성을 향상시키기 위하여 본 발명의 화합물에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 수산제가 당해 화합물의 경화 및 열 안정성을 돕기 위하여 사용될 수도 있다. 적합한 수산제는, 산화마그네슘, 산화납, 산화칼슘, 수산화칼슘, 제2아인산납(dibasic lead phosphite), 산화아연, 탄산바륨, 수산화스트론튬, 탄산칼슘, 하이드로탈사이트(hydrocalcite), 알칼리 스테아레이트, 옥살산마그네슘 또는 이들의 조합을 포함할

수도 있다. 수산제는 바람직하게는 중합체 100중량부당 약 1 내지 약 20부 범위의 양으로 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0109] 하기 구체적이지만 한정적이지 않은 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 이들 실시예에서, 모든 양은 중량부, 또는 고무 100 중량부당 중량부(phr)로 나타낸다.
- [0110] **실시예**
- [0111] 실시예 1
- [0112] 실시예 1에서는, 80 리터 반응기에, 물 52,000 그램, 과황산암모늄 (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 40 그램 및 제2인산칼륨 (K_2HPO_4)의 50% 수용액 160 그램을 충전하였다. 반응기를 배기시키고, 진공을 해제하고, 질소를 사용하여 0.17 Mpa (25 psi)로 가압하였다. 이러한 진공 및 가압을 3회 반복하였다. 산소를 제거한 후, 반응기를 80℃로 가열하고 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 데카플루오로-3-메톡시-4-트라이플루오로메틸-펜탄의 블렌드를 사용하여 0.51 Mpa (74 psi)로 가압하였다. 헥사플루오로프로필렌(HFP), 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 HFE 7300의 블렌드를 제조하기 위하여, 1 리터 스테인리스강 실린더를 배기시키고 N_2 로 3회 퍼징하였다. 실린더에 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 HFE 7300을 첨가한 후, 첨가된 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄의 양을 기준으로 HFP를 첨가하였다. 이어서, 블렌드를 반응기에 부착시키고 N_2 블랭킷을 사용하여 공급하였다. 블렌드는 89.9 중량%의 HFP, 2.5 중량%의 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 7.6 중량%의 HFE 7300을 함유하였다. 이어서, 반응기를 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)와, 상기한 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 HFE 7300의 블렌드로 충전하여, 반응기 압력이 1.52 Mpa (220 psi)이 되게 하였다. VDF의 총 사전충전량, 및 HFP, 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄과 HFE 7300의 블렌드의 총 사전충전량은 각각 800 그램 및 1536그램이었다. 반응기를 450 rpm에서 교반하였다. 중합 반응에서의 단량체 소모로 인하여 반응기 압력이 떨어지므로, 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 1,4-다이요오도옥타플루오로부탄 및 HFE 7300의 블렌드, 및 VDF를 반응기에 연속 공급하여, 압력을 1.52 Mpa (220 psi)에서 유지하였다. 블렌드와 VDF의 비는 중량 기준으로 0.651이었으며 중합을 위해 유화제를 사용하지 않았다. 6.2시간 후, 단량체와 블렌드 공급을 중단하고 반응기를 냉각시켰다. 생성된 분산물은 고형물 함량이 29.7 중량%이고 pH가 3.6이었다. 분산물 입자 크기는 323 nm이고 분산물의 총량은 약 76,500 그램이었다.
- [0113] 응고를 위하여, 1 중량부의 NH_4OH 및 25 중량부의 탈이온수의 혼합물 19.54 g을 상기한 바와 같이 제조된 라텍스 942 g에 첨가하였다. 혼합물의 pH는 6.7이었다. 이 혼합물을 수용액 중의 5 중량% MgCl_2 2320 ml에 첨가하였다. 응고물을 치즈 클로스(cheese cloth)를 통해 여과하여 부스러기를 회수하고 부드럽게 짜서 여분의 물을 제거하였다. 부스러기를 다시 응고 용기에 넣고 탈이온수로 총 3회 행구었다. 최종 행균 및 여과 후, 부스러기를 16시간 동안 130℃ 오븐에서 건조시켰다. 생성된 플루오로탄성중합체 원료 검은 100℃에서 무니 점도가 4.9이었다.
- [0114] 중성자 활성화 분석(NAA; neutron activation analysis)에 의하면 플루오로탄성중합체는 0.63 중량% 요오드를 함유하였다. FT-IR 분석에 의하면 플루오로탄성중합체는 80.2 mol%의 VDF의 공중합 단위와 19.8 mol%의 HFP를 함유하였다.
- [0115] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기인 RPA 2000 장비 (미국 오하이오주 소재의 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies)로부터 입수가가능함)를 이용하여 ASTM D 6204-07에 따라 측정하였다. 저장 탄성률(G')은 10% 변형(strain) 및 0.1 - 209 rad/sec의 진동수(ω)에서 측정하였다. 이들 측정을 위한 온도는 25℃였다. 0.1 rad/s 및 6.3 rad/s (1 Hz)에서 원료 검의 저장 탄성률(G')은 각각 194 및 654 kPa이었다.
- [0116] 100℃에서 큰 로터를 사용하여 MV2000 장비 (미국 오하이오주 소재의 알파 테크놀로지스로부터 입수가가능함)에 의해 ASTM D1646-06 TYPE A에 따라 무니 점도 또는 화합물 무니 점도(ML 1+10)를 결정하였다. 결과가 무니 단위로 보고되어 있다.
- [0117] 플루오로탄성중합체(원료 검)의 최소 토크(ML)는 실시예 2에서의 경화 리올로지 측정과 동일한 조건 하에서 운동 디스크 유량계(MDR, 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터) 모드로 알파 테크놀로지스 고무 처리 분석기(Alpha Technologies Rubber Process Analyzer)를 이용하여 150℃에서 측정하였다. 이 ML을 어떠한 스코칭도 없는 원래의 플루오로탄성중합체 점도를 위한 대조군으로 이용하였다. 시험 결과는 표 2에 요약된다.

표 2

플루오로탄성중합체

중합체	100℃에서의 무니 점도 (ML1+10)	25℃에서의 저장 탄성률 G' (kPa)		150℃에서의 ML (N-cm (in-lb))
		0.1 (rad/s)	6.3 (rad/s)	
플루오로탄성중합체 A	4.9	194	654	0.10 (0009)
플루오로탄성중합체 B	12	276	739	0.35 (0.031)
플루오로탄성중합체 C	96	348	656	23.76 (2.103)

[0118]

[0119]

실시예 2

[0120]

실시예 1에서 제조된 플루오로탄성중합체 (플루오로탄성중합체 A)를 10부의 실리콘 다이옥사이드 (미국 웨스트 버지니아주 버클리 스프링스 소재의 유. 에스. 실리카 컴퍼니 (U. S. Silica Company)로부터 상표명 "Min-U-Sil" 5 μ m로 입수가능함), 3부의 트라이알릴아이스시아누레이트 (TAIC) 공가교제 (98%, 일본 니폰 카세이 (Nippon Kasei)로부터 상표명 "TAIC"로 입수함), 및 2부의 벤조일 퍼옥사이드 (BP) (CAS RN 94-36-0) (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 (Aldrich)로부터 상표명 "루페록스(Luperox)" A98로 입수가능함)과 배합함으로써 7.6 cm (3 인치) 2-롤 밀(two roll mill)을 이용하여 플루오로탄성중합체 화합물을 제조하였다. 화합물 (화합물 I)이 표 3에 나타난다.

[0121]

경화 특성은 ASTM D5289-07에 상응하는 조건 하에서 운동 디스크 유량계 (MDR, 밀봉된 비틀림 전단 무로터 큐로미터) 모드로 알파 테크놀로지스 고무 처리 분석기를 이용하여 측정하였다. 진동수는 100 cpm이었으며 변형은 0.5도였다. 하기 파라미터가 기록되었다:

[0122]

ML: 뉴턴-센티미터 (인치-lb) 단위의 최소 토크 수준

[0123]

MH: N-cm (in-lb) 단위의 최대 토크 수준

[0124]

Δ 토크: 최대 토크(MH)와 최소 토크(ML) 사이의 차이

[0125]

ts2: 22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 분

[0126]

t'50: Δ 토크의 50%까지의 분 (50% 경화 시간)

[0127]

t'90: Δ 토크의 90%까지의 분 (90% 경화 시간)

[0128]

경화 특성은 표 6에 요약하였다.

[0129]

150℃에서 화합물의 최소 토크(ML)를 이용하여 성분들과의 배합 후 화합물의 화합물 스코칭 상태를 결정하였다. 원료 검의 ML (MLraw)과 화합물의 ML(MLcomp.) 사이의 차이가 6.8 N-cm (0.5 in-lb)보다 클 경우, 화합물은 배합 동안 스코칭될 수 있다. 그 결과를 표 5에 요약하였다.

[0130]

플루오로탄성중합체 A에 표 3의 화합물 I의 성분을 첨가하기 전에, 2-롤 밀에서의 플루오로탄성중합체 밴드 (band)의 온도를 측정하여 혼합에 의한 전단 열을 확인하였다. 수류(water stream)에 의해 냉각된 2-롤 밀의 표면 온도는 밀링 시작 전에 25℃였다. 2분 동안 혼합 후 플루오로탄성중합체의 표면 온도는 40.4℃였다. 중합체 표면 온도 및 경화 리올로지를 표 5에 요약하였다.

[0131]

화합물을 5분 동안 130℃에서 15 × 7.5 cm, 2 mm 두께 주형을 사용하여 프레스-경화시켰다. 이어서, 프레스-경화된 시트를 4시간 동안 230℃에서 사후 경화시켰다. 물리적 특성 시험을 위한 덤벨(dumbbell)을 ASTM 다이 D를 사용하여 경화된 시트로부터 절단하였다. 프레스-경화되고 사후-경화된 샘플을 ASTM D 412-06a에 따라 물리적 특성에 대해 시험하였다. 시험 결과는 표 4에 요약된다.

[0132]

화합물을 15분 동안 110℃에서 214 O-링 (AMS AS568) 주형을 사용하여 프레스-경화시켰다. 이어서, 프레스-경화된 O-링을 4시간 동안 230℃에서 사후 경화시켰다. 프레스-경화되고 사후-경화된 O-링을 ASTM D 395-03 방법 B 및 ASTM D 1414-94에 따라 200℃에서 22시간동안 압축 영구 변형률(compression set)에 대해 시험하였다. 그 결과는 백분율로 보고된다. 시험 결과는 표 6에 요약된다.

표 3

화합물 제형 (phr*)			
	화합물 I	화합물 II	화합물 III
플루오로탄성중합체	100	100	100
Min-U-Sil(등록상표) 5 (m	10	10	10
TAIC (98%)	3	3	3
루페록스(등록상표) A98 (벤조일 퍼옥사이드)	2	---	---
TBIC (75%)	---	1.9	---
DBPH (90%)	---	---	2.7

*phr; 고무 100 중량부당 중량부

표 4

퍼옥사이드를 이용한 90% 경화 시간					
	플루오로탄성중 합체	퍼옥사이드	90% 경화 시간, t'90 (분)		
			110℃	130℃	150℃
실시예 2	A	벤조일 퍼옥사이드	9.7	1.2	0.5
비교예 1	A	TBIC	149	8.3	1.3
비교예 2	A	DBPH	940	52	3.8

표 4의 데이터는 본 발명의 벤조일 퍼옥사이드를 이용한 플루오로탄성중합체 화합물 (실시예 2)의 경화 속도 (90% 경화 시간, t'90)가 TBIC 또는 DBPH를 이용한 플루오로탄성중합체 화합물 (비교예 1 및 비교예 2)의 경화 속도보다 상당히 더 빠름을 보여준다.

표 5

중합체 표면 온도 대 화합물 스코칭					
	원료 겜			화합물	
	플루오로 탄성중합 체	저장 탄성률, G' (kPa)	표면 온도 (℃)	퍼옥사이드	스코칭 상태 인자
					$ML_{comp.} - ML_{raw}$ (N-cm (in-lb))
실시예 2	A	194	40	벤조일 퍼옥사이드	0.23 (0.02)
실시예 3	B	276	43	벤조일 퍼옥사이드	1.47 (0.13)
비교예 3	C	348	48	벤조일 퍼옥사이드	5.99 (0.53)

표 5의 데이터는 플루오로탄성중합체가 2-롤 밀에 의해 밀링될 경우 플루오로탄성중합체의 저장 탄성률이 중합체 표면 온도와 상관됨을 보여준다. 저장 탄성률이 증가함에 따라, 중합체 표면 온도는 증가한다. 실시예 2와 실시예 3에서 벤조일 퍼옥사이드와의 배합 후, 원료 겜의 최소 토크 (ML_{raw})와 화합물의 최소 토크($ML_{comp.}$) 사이의 차이에 큰 변화는 없었다. 그러나, 비교예 3에서 스코칭 상태 인자 ($ML_{comp.}-ML_{raw}$)는 실시예 2와 실시예 3에서의 화합물보다 높았다. 이는 비교예 3의 화합물이 혼합 동안 전단 열로 인해 스코칭되었음을 나타낸다.

표 6

화합물 특성 및 경화된 화합물 특성

	실시예 2	비교예 1	비교예 2
화합물	I	II	III
플루오로탄성중합체	A	A	A
퍼옥사이드	BP	TBIC	DBPH
경화 리올로지 (177℃에서 6 분)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	6.8 (0.6)	1.1 (0.1)	0.0 (0.0)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	114.1 (10.1)	106.2 (9.4)	91.5 (8.1)
Δ 토크 (MH-ML)	9.5	9.4	8.1
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	0.2	0.3	0.5
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	0.3	0.4	0.5
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	0.3	0.5	0.6
탄젠트 델타(Tan delta) ML (N-cm (in-lb))	5.6 (0.5)	24.9 (2.2)	118.6 (10.5)
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	0.68 (0.06)	0.95 (0.084)	0.96 (0.085)
경화 리올로지 (150℃에서 12 분)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	1.1 (0.1)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	119.8 (10.6)	110.7 (9.8)	97.2 (8.6)
Δ 토크 (MH-ML)	10.5	9.7	8.6
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	0.3	0.7	1.5
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	0.4	0.8	2.0
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	0.5	1.3	3.8
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	27.1 (2.4)	132.2 (11.7)	99.4 (8.8)
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	0.82 (0.073)	1.01 (0.089)	1.11 (0.098)
경화 리올로지 (130℃)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	124.2 (11.0)	115.2 (10.2)	101.7 (9.0)
Δ 토크 (MH-ML)	11.0	10.2	9.0
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	0.6	2.6	13.0
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	0.8	4.0	22.7
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	1.2	8.3	51.6
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	49.7 (4.4)	92.6 (8.2)	78.0 (6.9)
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	1.01 (0.089)	1.20 (0.106)	1.21 (0.107)
경화 리올로지 (110℃)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	132.2 (11.7)	114.1 (10.1)	87.0 (7.7)
Δ 토크 (MH-ML)	11.7	10.1	7.7
22.6 N-cm (2 인치-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	2.2	20.5	212
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	3.9	43.1	380
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	9.7	149.2	940
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	46.3 (4.1)	54.2 (4.8)	3.8
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	0.98 (0.087)	1.11 (0.098)	1.48 (0.131)
경화 리올로지 (90℃)			

[0138]

최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	2.6 (0.2)	---	---
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	109.6 (9.7)	---	---
Δ 토크 (MH-ML)	9.5	---	---
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	16.9	---	---
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	33.5	---	---
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	107	---	---
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	29.4 (2.6)	---	---
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	1.79 (0.158)	---	---
경화 리오폴로지 (70℃)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	6.8 (0.6)	---	---
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	101.7 (9.0)	---	---
Δ 토크 (MH-ML)	8.4	---	---
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	170	---	---
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	330	---	---
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	819	---	---
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	---	---	---
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	---	---	---
물리적 특성			
5 분 프레스 경화 온도 (℃)	130	150	177
인장 강도, kPa (psi)	9101.1 (1320)	4557.4(661)	1330.7 (193)
파단신율 (%)	305	300	164
100% 탄성률, kPa (psi)	9356.2 (230)	1310.0 (190)	1054.9 (153)
경도, 쇼어 A	53	52	46
사후 경화, 232℃에서 4 시간			
인장 강도, kPa (psi)	9356.2 (1357)	7673.9 (1113)	1572.0 (228)
파단신율 (%)	296	327	151
100% 탄성률, kPa (psi)	1682.3 (244)	1510.0 (219)	1227.3 (178)
경도, 쇼어 A	55	55	55
압축 영구변형률 (200℃에서 22 시간)			
프레스 경화 (%)	28.7	26.5	33.1
사후 경화 (%)	17.8	17.1	22.9

[0139]

[0140]

비교예 1

[0141]

비교예 1에서는, 아이소도데칸 용액 중의 1.9부의 75% 활성 t-부틸 퍼옥시-아이소프로필-카르보네이트 (TBIC) (미국 뉴저지주 모리스 플레인스 소재의 아크로스 오가닉스 유에스에이(Acros Organics USA)로부터 상표명 "트리곤옥스(Trigonox)" BPIC로 입수가가능함)를 2부의 벤조일 퍼옥사이드 대신 이용한 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 화합물 샘플을 제조하였다. 화합물 제형은 표 3의 제형 II이다. TBIC의 양은 2부의 벤조일 퍼옥사이드와 동일한 몰당량이다. 화합물은 물리적 특성 및 0-링 압축 영구변형률 시험을 위해 5분 동안 150℃에서 프레스 경화시킨 후 4시간 동안 230℃에서 사후 경화시켰다. 시험 결과가 표 4 및 표 6에 요약된다.

[0142]

화합물을 5분 동안 130℃에서 15 × 7.5 cm, 2 mm 두께 주형을 사용하여 프레스-경화시켰다. 이어서, 프레스-경화된 시트를 4시간 동안 230℃에서 사후 경화시켰다.

[0143]

비교예 2

[0144]

비교예 2에서는, 2.7부의 90% 활성 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸퍼옥시)헥산 (DBPH) (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치로부터 상표명 "루페록스" 101로 입수가가능함)을 2부의 벤조일 퍼옥사이드 대신 이용한 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 화합물 샘플을 제조하고 시험하였다. 화합물 제형은 표 3의 제형 II이다. DBPH의 양은 2부의 벤조일 퍼옥사이드와 동일한 몰당량이다. 화합물은 물리적 특성 및 0-링 압축 영구변형률 시험을 위해 5분 동안 177℃에서 프레스 경화시킨 후 4시간 동안 230℃에서 사후 경화시켰다. 프레스 경화 후, 프레스 경화된 시트 상에서 많은 기포(blister)가 관찰되었다. 시험 결과가 표 4 및 표 6에 요약된다.

[0145]

실시예 3

[0146]

실시예 3에서는, 표 2의 퍼옥사이드 경화성 플루오로탄성중합체 B를 플루오로탄성중합체로서 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 화합물 샘플을 제조하고 시험하였다. 플루오로탄성중합체 B는, 블렌드가 90.6 중량%의 HFP, 2.3 중량%의 1,4-다이요도옥타플루오로부탄 및 7.1 중량%의 HFE 7300을 함유한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같이 중합하였다. FT-IR 분석에 의해 플루오로탄성중합체는 80.1 mol%의 VDF의 공중합 단위와 19.9 mol%의 HFP를 함유하였다. 원료 검의 무니 점도 (ML1+10 @100℃)는 12.2였다. 성분의 혼합을 위해, 수류에 의해 냉각된 2-몰 밀의 표면 온도는 밀링 시작 전에 25℃였다. 2분 동안 혼합 후 플루오로탄성중합체의 표면 온

도는 43℃였다. 시험 결과가 표 5 및 표 7에 요약된다.

[0147] 비교예 3

[0148] 비교예 3에서는, 플루오로탄성중합체 C (미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨로부터 FC 2260으로 입수가능함)를 표 3에서와 같이 플루오로탄성중합체로서 사용하였다 (제형 I). 원료 검의 무니 점도 (ML1+10 @100℃)는 95.9였다. NAA에 의하면 브롬 함량은 0.24 중량%였다. 성분 혼합을 위하여, 수류에 의해 냉각된 2-롤 밀의 표면 온도는 밀링 시작 전에 25℃였다. 2분 동안 혼합 후 플루오로탄성중합체의 표면 온도는 47℃였다. 시험 결과가 표 5 및 표 7에 요약된다.

[0149] 비교예 4

[0150] 비교예 4에서는, 아이소도데칸 용액 중의 1.9부의 75% 활성 t-부틸 퍼옥시-아이소프로필-카르보네이트 (TBIC)를 2부의 벤조일 퍼옥사이드 대신 이용한 것을 제외하고는, 비교예 3에서와 같이 화합물 샘플을 제조하고 시험하였다 (표 3의 제형 II). 시험 결과가 표 5 및 표 7에 요약된다.

표 7

화합물 특성 및 경화된 화합물 특성

	실시예 3	비교예 3	비교예 4
화합물	I	I	II
플루오로탄성중합체	B	C	C
퍼옥사이드	BP	BP	TBIC
경화 리올로지 (177℃에서 6 분)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	5.6 (0.5)	35.0 (3.1)	20.3 (1.8)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	109.6 (9.7)	71.2 (6.3)	59.9 (5.3)
Δ 토크 (MH-ML)	9.2	3.2	3.5
22.6 N-cm (2 in-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	0.2	0.3	0.5
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	0.3	0.3	0.5
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	0.4	0.3	0.6
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	10.2 (0.9)	4.5 (0.4)	6.8 (0.6)
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	0.99 (0.088)	1.31 (0.116)	1.80 (0.159)
경화 리올로지 (150℃에서 12 분)			
최소 토크, ML (N-cm (in-lb))	2.3 (0.2)	29.4 (2.6)	20.3 (1.8)
최대 토크, MH (N-cm (in-lb))	118.6 (10.5)	75.7 (6.7)	58.8 (5.2)
Δ 토크 (MH-ML)	10.4	4.1	3.4
22.6 N-cm (2 인치-lb) 상승까지의 시간, ts2 (분)	0.4	0.4	1.7
50% 경화까지의 시간, t'50 (분)	0.5	0.4	1.4
90% 경화까지의 시간, t'90 (분)	0.6	0.6	3.1
탄젠트 델타 ML (N-cm (in-lb))	26.0 (2.3)	4.5 (0.4)	5.6 (0.5)
탄젠트 델타 MH (N-cm (in-lb))	0.87 (0.077)	1.36 (0.12)	2.03 (0.18)

[0151]

[0152] 본 명세서에 인용된 특허, 특허 문서 및 간행물의 전 개시 내용은 마치 각각이 개별적으로 포함되는 것처럼 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다. 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구 범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.