

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021921

(43) 공개일자 2020년03월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/26 (2006.01) *C08F 2/22* (2006.01)
C08F 6/16 (2006.01) *C08F 6/18* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 214/26 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7032942
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월21일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년11월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/023666
- (87) 국제공개번호 WO 2019/004059
 국제공개일자 2019년01월03일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2017-124890 2017년06월27일 일본(JP)
- (71) 출원인
 에이지씨 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
- (72) 발명자
 핫토리 유키코
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
 아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
- 고세 다케히로
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
 아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 탄성 공중합체 및 그 제조 방법, 함불소 탄성 공중합체 조성물 그리고 가교 고무 물품****(57) 요약**

금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수한 함불소 탄성 공중합체의 제공. 요오드 원자를 가짐과 함께, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위인 단위 a, 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.) 에 기초하는 단위인 단위 b 및 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위인 단위 c 를 갖고, 금속 함유량이 0.3 질량ppm 이상 20.0 ppm 이하인, 함불소 탄성 공중합체.

(52) CPC특허분류

C08F 214/262 (2013.01)

C08F 214/265 (2013.01)

C08F 6/16 (2013.01)

C08F 6/18 (2013.01)

C08J 3/24 (2013.01)

C08L 27/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

요오드 원자를 가짐과 함께, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위인 단위 a, 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.) 에 기초하는 단위인 단위 b 및 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위인 단위 c 를 갖고, 금속 함유량이 0.3 질량ppm 이상 20.0 ppm 이하인, 함불소 탄성 공중합체.

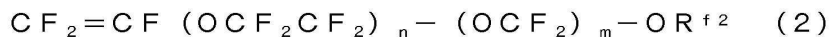
청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단위 b 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 하기 식 (2) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 에틸렌에 기초하는 단위 및 프로필렌에 기초하는 단위에서 선택되는 적어도 1 종인, 함불소 탄성 공중합체.



(단, R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.)

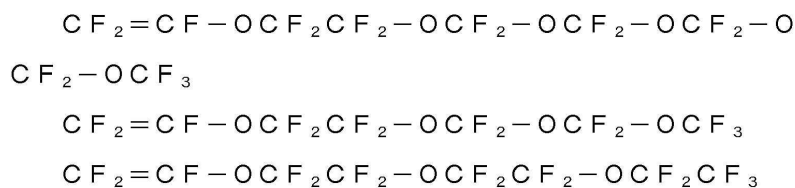


(단, R^{f2} 는, 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알킬기이고, n 은, 0 ~ 3 의 정수이고, m 은, 0 ~ 4 의 정수이고, n + m 은, 1 ~ 7 의 정수이다.)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 단위 b 가, R^{f1} 의 탄소수가 1 ~ 3 인 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 하기 식으로 나타내는 어느 화합물인 상기 식 (2) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위 및 프로필렌에 기초하는 단위에서 선택되는 적어도 1 종인, 함불소 탄성 공중합체.



청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단위 c 가, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물에 기초하는 단위인, 함불소 탄성 공중합체.

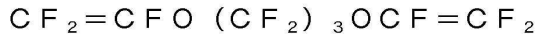


(단, R^{f3} 은, 탄소수 1 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기의 탄소 원자-탄소 원자 사이에 1 개 이상의 에테르성 산소 원자를 갖는 기이다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 단위 c 가, 하기 식으로 나타내는 어느 화합물에 기초하는 단위인, 함불소 탄성 공중합체.



청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체와, 가교제를 포함하는, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체 또는 제 6 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 가교하여 이루어지는, 가교 고무 물품.

청구항 8

라디칼 중합 개시제 및 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물의 존재하에서, 테트라플루오로에틸렌과, 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.) 와, 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체를 유화 중합시켜 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻고, 상기 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체를, 금속 원소를 함유하지 않는 산을 사용하여 응집시키는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체를 제조하는 방법.



단, R^{f4} 는, 탄소수 1 ~ 16 의 폴리플루오로알킬렌기이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 응집 후에, 금속 원소의 함유량이 2 질량ppm 이하인 액상 매체를 사용하여 세정하는, 함불소 탄성 공중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 함불소 탄성 공중합체 및 그 제조 방법, 상기 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 함불소 탄성 공중합체 조성물, 그리고 상기 함불소 탄성 공중합체 또는 상기 함불소 탄성 공중합체 조성물을 가교하여 이루어지는 가교 고무 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 함불소 탄성 공중합체를 가교한 가교 고무 물품은, 내약품성, 내용제성, 내열성 등이 우수한 점에서, 가혹한 환경에서 사용되는 반도체 제조 장치용 시일재로서 바람직하다. 반도체 제조 장치용 시일재에는, 반도체 제품에 영향을 주는 금속 성분을 가능한 한 방출하지 않을 것이 요구된다. 따라서, 반도체 제조 장치용 시일재에는, 금속 원소의 함유량이 적은 것을 사용할 필요가 있다.

[0003] 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체로는, 하기의 것이 제안되어 있다.

[0004] 금속 화합물을 사용하지 않는 유화 중합법에 의해 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻고, 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체를, 금속 원소를 포함하지 않는 산을 사용하여 응집시키고, 응집된 함불소 탄성 공중합체를 비수용성 용매로 세정하여 얻어진 함불소 탄성 공중합체 (특허문헌 1).

[0005] 특허문헌 1 에는, TFE (테트라플루오로에틸렌) 와, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 로 나타내는 PNVE 와, $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 로 나타내는 IM 의 공중합체 (실시예 1, 3), TFE 와 PMVE (퍼플루오로메틸비닐) 의 공중합체

(실시예 2), TFE 와 PMVE 와 IM 의 공중합체 (실시예 4, 5), 또는 TFE 와, PMVE 와, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 으로 나타내는 CNVE 의 공중합체 (실시예 6) 에 있어서, 금속 원소의 함유량을 저감시킨 실시예가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제1999/050319호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1 의 실시예에 기재되어 있는 함불소 탄성 공중합체는 가교성이 떨어지기 때문에, 함불소 탄성 공중합체를 가교하여 얻어지는 가교 고무 물품의 물성이 충분하지 않다.

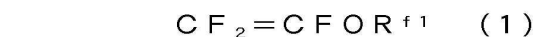
[0008] 본 발명은 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수한 함불소 탄성 공중합체 및 그 제조 방법, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수한 함불소 탄성 공중합체를 사용한 함불소 탄성 공중합체 조성물 그리고 가교 고무 물품을 제공한다.

과제의 해결 수단

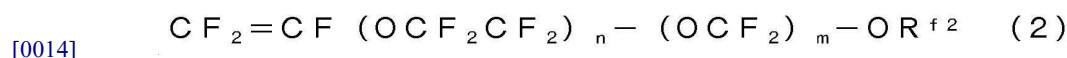
[0009] 본 발명은, 하기의 양태를 갖는다.

[0010] <1> 요오드 원자를 가짐과 함께, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위인 단위 a, 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.) 에 기초하는 단위인 단위 b 및 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위인 단위 c 를 갖고, 금속 함유량이 0.3 질량ppm 이상 20.0 ppm 이하인, 함불소 탄성 공중합체.

[0011] <2> 상기 단위 b 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 하기 식 (2) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 에틸렌에 기초하는 단위 및 프로필렌에 기초하는 단위에서 선택되는 적어도 1 종인, <1> 에 기재된 함불소 탄성 공중합체.

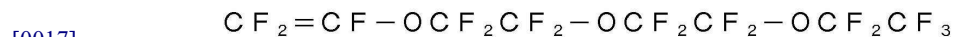
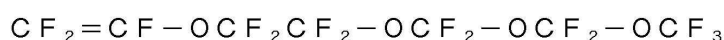
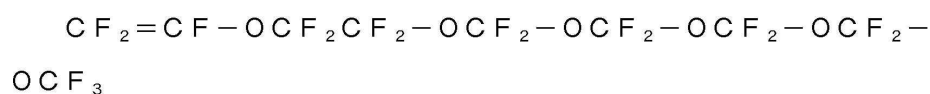


[0013] (단, R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.)



[0015] (단, R^{f2} 는, 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알킬기이고, n 은, 0 ~ 3 의 정수이고, m 은, 0 ~ 4 의 정수이고, n + m 은, 1 ~ 7 의 정수이다.)

[0016] <3> 상기 단위 b 가, R^{f1} 의 탄소수가 1 ~ 3 인 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위, 하기 식으로 나타내는 어느 화합물인 상기 식 (2) 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위 및 프로필렌에 기초하는 단위에서 선택되는 적어도 1 종인, <2> 에 기재된 함불소 탄성 공중합체.



[0018] <4> 상기 단위 c 가, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물에 기초하는 단위인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에

기재된 함불소 탄성 공중합체.



(단, $\text{R}^{\text{f}3}$ 은, 탄소수 1 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기의 탄소 원자-탄소 원자 사이에 1 개 이상의 에테르성 산소 원자를 갖는 기이다.)

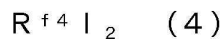
<5> 상기 단위 c 가, 하기 식으로 나타내는 어느 화합물에 기초하는 단위인, <4> 에 기재된 함불소 탄성 공중합체.



<6> 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체와, 가교제를 포함하는, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

<7> 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체 또는 <6> 에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 가교하여 이루어지는, 가교 고무 물품.

<8> 라디칼 중합 개시제 및 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물의 존재하에서, 테트라플루오로에틸렌과, 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.) 와, 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체를 유화 중합시켜 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻고, 상기 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체를, 금속 원소를 함유하지 않는 산을 사용하여 응집시키는, <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체를 제조하는 방법.



단, $\text{R}^{\text{f}4}$ 는, 탄소수 1 ~ 16 의 폴리플루오로알킬렌기이다.

<9> 상기 응집 후에, 금속 원소의 함유량이 2 질량ppm 이하인 액상 매체를 사용하여 세정하는, <8> 에 기재된 함불소 탄성 공중합체의 제조 방법.

발명의 효과

본 발명의 함불소 탄성 공중합체는, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수하다.

본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수하다.

본 발명의 가교 고무 물품은, 금속 원소의 함유량이 적고, 물성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 식 (1) 로 나타내는 화합물을 화합물 (1) 이라고 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물도 마찬가지로 기재한다.

본 명세서에 있어서의 이하의 용어의 의미는, 이하와 같다.

「단량체에 기초하는 단위」는, 단량체 1 분자가 중합하여 직접 형성되는 원자단과, 그 원자단의 일부를 화학 변환하여 얻어지는 원자단의 총칭이다. 본 명세서에 있어서, 단량체에 기초하는 단위를, 간단히 단량체 단위라고도 기재한다.

액상 매체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치를 사용하여, 절대 검량선법에 의해 측정된 29 종류의 금속 원소 (Fe, Na, K, Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi) 의 함유량의 합계값이다.

함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 측정 대상인 함불소 탄성 공중합체를 백금 도가니에 넣고 고온 전기 가열로에서 회화 (灰化) 한 후, 황산백연 (白煙) 처리를 실시하고 회질산에 용해시킨 액에 대하여, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치를 사용하여, 절대 검량선법에 의해 측정된 29 종류의 금속 원소 (Fe,

Na, K, Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi)의 함유량의 합계값이다.

[0037] <함불소 탄성 공중합체>

[0038] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 20.0 질량ppm 이하이고, 10.0 질량ppm 이하가 바람직하고, 5.0 질량ppm 이하가 보다 바람직하다. 금속 원소의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 함불소 탄성 공중합체로 이루어지는 가교 고무 물품을 반도체 제조 장치용 시일재로 했을 때에, 반도체 제품에 영향을 주는 금속 성분의 방출을 충분히 억제할 수 있다. 금속 원소의 함유량의 하한값은 0.3 질량ppm이다. 금속 원소의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교제를 첨가하여 함불소 탄성 공중합체 조성물로 했을 때에, 가교성이 보다 우수함과 함께, 충전제나 보강제의 분산성도 향상된다.

[0039] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체는, 요오드 원자를 가짐과 함께, 단위 a, 단위 b 및 단위 c를 갖는다.

[0040] 단위 a는, 테트라플루오로에틸렌(이하, TFE라고도 기재한다.)에 기초하는 단위(이하, TFE 단위라고도 기재한다.)이다.

[0041] 단위 a의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 35 ~ 75 몰%가 바람직하고, 40 ~ 75 몰%가 보다 바람직하고, 50 ~ 75 몰%가 더욱 바람직하다.

[0042] 단위 b는, 중합성 불포화 결합을 1개 갖는 단량체(단 테트라플루오로에틸렌을 제외한다.)에 기초하는 단위이다.

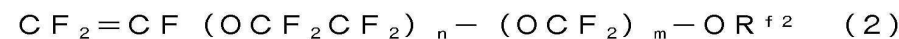
[0043] 단위 b의 구체예로는, 후술하는 화합물(1)에 기초하는 단위(이하, PAVE 단위라고도 기재한다.), 후술하는 화합물(2)에 기초하는 단위(이하, POAVE 단위라고도 기재한다.), 에틸렌에 기초하는 단위, 프로필렌에 기초하는 단위, 불소 원자 및 불소 원자 이외의 할로겐 원자를 갖는 단량체(브로모트리플루오로에틸렌, 요오드트리플루오로에틸렌 등)에 기초하는 단위, 불소 원자 및 니트릴기를 갖는 단량체($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{CN}$, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 등)에 기초하는 단위를 들 수 있다.

[0044] PAVE 단위는 화합물(1)에 기초하는 단위이고, POAVE 단위는 화합물(1)에 기초하는 단위이다.



[0045]

[0046] 단, R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 10의 퍼플루오로알킬기이다.

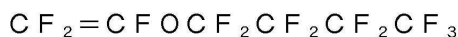
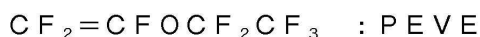


[0047]

[0048] 단, R^{f2} 는, 탄소수 1 ~ 4의 퍼플루오로알킬기이고, n은, 0 ~ 3의 정수이고, m은, 0 ~ 4의 정수이고, n + m은, 1 ~ 7의 정수이다.

[0049] 화합물(1)에 있어서, R^{f1} 인 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. R^{f1} 의 탄소수는, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, 1 ~ 5가 바람직하고, 1 ~ 3이 보다 바람직하다.

[0050] 화합물(1)의 구체예로는, 하기의 것을 들 수 있다. 또한, 식 뒤의 기재는, 그 화합물의 약칭이다.



[0051]

[0052] 화합물(1)로는, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, PMVE, PEVE, PPVE가 바람직하다.

[0053] 화합물(2)에 있어서, R^{f2} 인 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. R^{f2} 의 탄소수는, 1 ~ 3이 바람직하다.

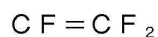
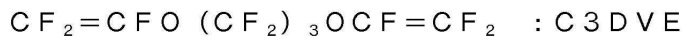
[0054] n이 0일 때, m은 3 또는 4가 바람직하다.

- [0055] n 이 1 일 때, m 은 2 ~ 4 의 정수가 바람직하다.
- [0056] n 이 2 또는 3 일 때, m 은 0 이 바람직하다.
- [0057] n 은, 1 ~ 3 의 정수가 바람직하다.
- [0058] R^{f2} 의 탄소수, n 및 m 이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 저온 특성이 더욱 우수하고, 또, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상된다.
- [0059] 화합물 (2) 의 구체예로는, 하기의 것을 들 수 있다. 또한, 식 뒤의 기재는, 그 화합물의 약칭이다.
- $$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_2-O$$
- CF_3 : C9PEVE
- $$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2-OCF_2-OCF_3$$
- : C7PEV
- E
- $$CF_2=CF-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2-OCF_2CF_3$$
- : EEAV
- E
- $$CF_2=CF-OCF_2-OCF_3$$
- $$CF_2=CF-OCF_2-OCF_2CF_3$$
- $$CF_2=CF-O(CF_2CF(CF_3)O)_2CF_2CF_2CF_3$$
- $$CF_2=CF-OCF_2-OCF_2-OCF_3$$
- [0060]
- [0061] 화합물 (2) 로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 저온 특성이 더욱 우수하고, 또, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, C9PEVE, C7PEVE, EEAVE 가 바람직하다.
- [0062] 단위 b 의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 3 ~ 57 몰% 가 바람직하다.
- [0063] 단위 b 가 PAVE 단위를 포함하는 경우, PAVE 단위의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 3 ~ 57 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0064] 단위 b 가 POAVE 단위를 포함하는 경우, POAVE 단위의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 3 ~ 57 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 8 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0065] 단위 b 가 에틸렌에 기초하는 단위 및 프로필렌에 기초하는 단위의 적어도 일방을 포함하는 경우, 이들 단위의 합계의 비율은 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 3 ~ 57 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 45 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0066] 단위 b 가 불소 원자 및 불소 원자 이외의 할로젠 원자를 갖는 단량체에 기초하는 단위, 그리고 불소 원자 및 니트릴기를 갖는 단량체에 기초하는 단위의 적어도 일방을 포함하는 경우, 이들 단위의 합계의 비율은 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 0.001 ~ 5 몰% 가 바람직하고, 0.001 ~ 3 몰% 가 보다 바람직하고, 0.001 ~ 2 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0067] 단위 c 는, 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위이다.
- [0068] 중합성 불포화 결합으로는, 탄소 원자-탄소 원자 사이의 이중 결합 ($C=C$), 삼중 결합 ($C\equiv C$) 등을 들 수 있고, 이중 결합이 바람직하다. 중합성 불포화 결합의 수는, 2 ~ 6 개가 바람직하고, 2 또는 3 개가 보다 바람직하고, 2 개가 특히 바람직하다.
- [0069] 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체는, 퍼플루오로 화합물인 것이 바람직하다.
- [0070] 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, 화합물 (3) 이 바람직하다.
- $$CF_2=CFOR^{f3}OCF=CF_2 \quad (3)$$
- [0071]

[0072] 단, R^{f3} 은, 탄소수 1 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 25 의 퍼플루오로알킬렌기의 탄소 원자-탄소 원자 사이에 1 개 이상의 에테르성 산소 원자를 갖는 기이다.

[0073] R^{f3} 에 있어서, 퍼플루오로알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. R^{f3} 의 탄소수는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, 3 또는 4 가 바람직하다.

[0074] 화합물 (3) 의 구체예로는, 하기의 것을 들 수 있다. 또한, 식 뒤의 기재는, 그 화합물의 약칭이다.



[0075]

[0076] 화합물 (3) 으로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, C3DVE, C4DVE 가 특히 바람직하다.

[0077] 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위 중, 단위 c 의 비율은 0.01 ~ 1 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 0.5 몰% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 0.3 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0078] 단위 c 의 비율이 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응성이 우수하고, 가교 후의 가교 고무는 인장 강도 및 고온하에서의 압축 영구 변형이 보다 우수하다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 가교 후의 가교 고무로서의 우수한 물성을 유지하면서, 고온하에서 절곡 등의 응력이 가해진 경우의 균열을 보다 저감시킬 수 있다.

[0079] 함불소 탄성 공중합체는 요오드 원자를 갖는다. 함불소 탄성 공중합체는, 고분자 사슬의 말단에 결합되어 있는 요오드 원자를 갖는 것이 바람직하다. 고분자 사슬의 말단이란, 주사슬의 말단 및 분기 사슬의 말단의 양방을 포함하는 개념으로 한다.

[0080] 함불소 탄성 공중합체 중의 요오드 원자는, 후술하는 화합물 (4) 에서 유래하는 요오드 원자를 포함하는 것이 바람직하다. 화합물 (4) 에서 유래하는 요오드 원자는 고분자 사슬의 말단에 도입된다. 또한, 단위 b 인, 불소 원자 및 요오드 원자를 갖는 단량체에 기초하는 단위 중의 요오드 원자를 포함해도 된다.

[0081] 요오드 원자의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체 중, 0.01 ~ 1.5 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 질량% 가 보다 바람직하다. 요오드 원자의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체의 가교성이 더욱 우수하고, 또, 가교 고무 물품의 고무 물성이 더욱 우수하다.

[0082] (작용기전)

[0083] 이상 설명한 본 발명의 함불소 탄성 공중합체에 있어서는, 단위 c 에서 유래하는 분기 사슬을 갖고, 금속 원소의 함유량이 20 질량ppm 이하이기 때문에, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수하다. 그 때문에, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체를 가교하여 얻어지는 가교 고무 물품은, 반도체 제조 장치용 시일재로서 바람직하다.

[0084] <함불소 탄성 공중합체의 제조 방법>

[0085] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체의 제조 방법은, 라디칼 중합 개시제 및 화합물 (4) 의 존재하에서, 단량체 성분을 유화 중합시켜 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻고, 그 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체를, 금속 원소를 함유하지 않는 산을 사용하여 응집시키는 방법이다. 상기 단량체 성분은, TFE 와, 상기 중합성 불포화 결합을 1 개 갖는 단량체 (TFE 를 제외한다.) 와, 상기 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체이다.

[0086]
$$R^{f4} I_2 \quad (4)$$

[0087] 단, R^{f4} 는, 탄소수 1 ~ 16 의 폴리플루오로알킬렌기이다.

[0088] 화합물 (4) 는 연쇄 이동제로서 기능한다. R^{f4} 인 폴리플루오로알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. R^{f4} 로는, 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다.

[0089] 화합물 (4) 로는, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄, 1,6-디요오드퍼플루오로헥산, 1,8-디요오드퍼플루오로옥탄 등을 들 수 있고, 중합 반응성이 우수한 점에서, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄이 바람직하다.

[0090] 화합물 (4) 는, 단량체 성분 100 질량부에 대해, 0.005 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.02 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.05 ~ 2 질량부가 보다 바람직하다.

[0091] 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스는, 유화 중합법에 의해 얻어진다.

[0092] 유화 중합법에 있어서는, 예를 들어, 라디칼 중합 개시제, 유화제 및 화합물 (4) 를 포함하는 수성 매체 중에서, 단량체 성분을 중합시킨다.

[0093] 라디칼 중합 개시제로는, 수용성 개시제가 바람직하다. 수용성 개시제로는, 과황산류 (과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등), 과산화수소, 수용성 유기 과산화물 (디숙신산퍼옥사이드, 디글루타르산퍼옥사이드, tert-부틸하이드록시퍼옥사이드 등), 유기계 개시제 (아조비스이소부틸아미딘이염산염 등), 과황산류 또는 과산화수소와, 아황산수소나트륨, 티오황산나트륨 등의 환원제와의 조합으로 이루어지는 레독스계 개시제, 레독스계 개시제에 소량의 철, 제1철염, 황산은 등을 추가로 공존시킨 계의 무기계 개시제 등을 들 수 있다.

[0094] 라디칼 중합 개시제의 양은, 단량체 성분의 100 질량부에 대해, 0.0001 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.001 ~ 2 질량부가 보다 바람직하다.

[0095] 수성 매체로는, 물, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0096] 수용성 유기 용매로는, tert-부탄올, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있고, 단량체의 중합 속도가 저하되지 않는 점에서, tert-부탄올, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다.

[0097] 수성 매체가 수용성 유기 용매를 포함하면, 단량체의 분산성 및 함불소 탄성 공중합체의 분산성이 우수하고, 또, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 우수하다.

[0098] 수용성 유기 용매의 함유량은, 물의 100 질량부에 대해, 1 ~ 40 질량부가 바람직하고, 3 ~ 30 질량부가 보다 바람직하다.

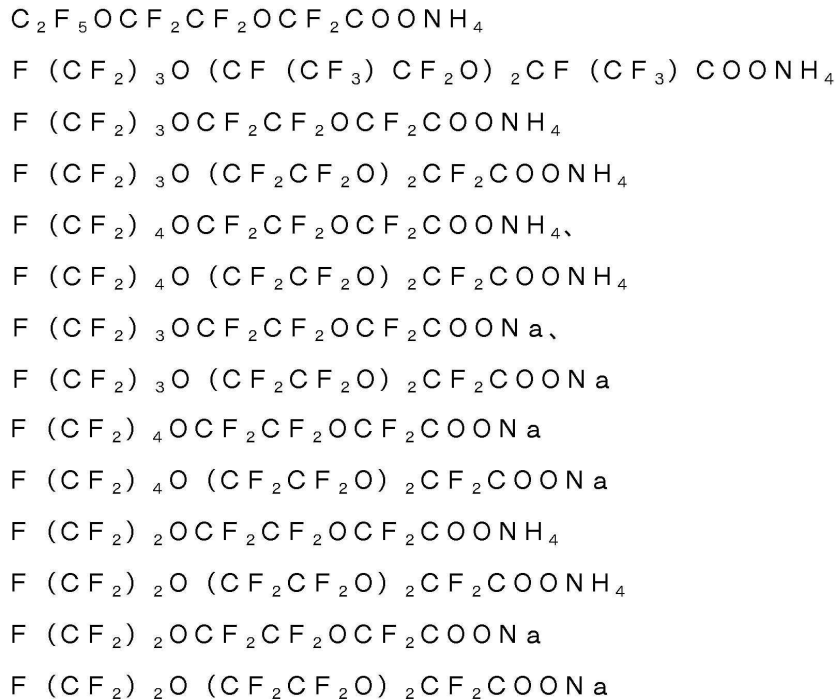
[0099] 유화제로는, 아니온성 유화제, 논이온성 유화제, 카티온성 유화제 등을 들 수 있고, 라텍스의 기계적 및 화학적 안정성이 더욱 우수한 점에서, 아니온성 유화제가 바람직하다.

[0100] 아니온성 유화제로는, 탄화수소계 유화제 (라우릴황산나트륨, 도데실벤젠술포산나트륨 등), 함불소계 유화제 (퍼플루오로옥탄산암모늄, 퍼플루오로옥탄산나트륨, 퍼플루오로헥산산암모늄, 화합물 (5) 등) 등을 들 수 있다.

[0101]
$$F(CF_2)_pO(CF(X)CF_2O)_qCF(Y)COOA \quad (5)$$

[0102] 단, X 및 Y 는, 각각 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 또는 분기형의 퍼플루오로알킬기이고, A 는, 수소 원자, 알칼리 금속 또는 NH_4 이고, p 는, 2 ~ 10 의 정수이고, q 는, 0 ~ 3 의 정수이다.

[0103] 화합물 (5) 로는, 하기의 것을 들 수 있다.



[0104]

[0105] 아니온성 유화제로는, 퍼플루오로옥탄산암모늄, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$, $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$, $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 가 바람직하다.

[0106] 유화제의 양은, 수성 매체의 100 질량부에 대해, 0.01 ~ 15 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량부가 보다 바람직하다.

[0107] 라디칼 중합의 중합 조건은, 단량체 조성, 라디칼 중합 개시제의 분해 온도에 따라 적절히 선택된다.

[0108] 중합 압력은, 0.1 ~ 20 MPa [gauge] 가 바람직하고, 0.3 ~ 10 MPa [gauge] 가 보다 바람직하고, 0.3 ~ 5 MPa [gauge] 가 더욱 바람직하다.

[0109] 중합 온도는, 0 ~ 100 °C 가 바람직하고, 10 ~ 90 °C 가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 °C 가 더욱 바람직하다.

[0110] 중합 시간은, 1 ~ 72 시간이 바람직하고, 1 ~ 24 시간이 보다 바람직하고, 1 ~ 12 시간이 더욱 바람직하다.

[0111] 수성 매체의 pH 의 조정에는, pH 완충제를 사용하는 것이 바람직하다. pH 완충제로는, 무기염류 등을 들 수 있다. 무기염류로는, 인산수소이나트륨, 인산이수소나트륨 등의 인산염, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨 등의 탄산염 등을 들 수 있다. 인산염의 보다 바람직한 구체예로는, 인산수소이나트륨 2 수화물, 인산수소이나트륨 12 수화물 등을 들 수 있다.

[0112] 유화 중합에 사용되는 화합물 (단량체 성분, 중합 개시제, 유화제, 연쇄 이동제, pH 조정제 등. 단, 수성 매체를 제외한다.) 로는, 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체를 얻기 쉬운 점에서, 금속 원소를 갖는 화합물을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0113] 유화 중합에 사용되는 수성 매체는, 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체를 얻기 쉬운 점에서, 금속 원소의 함유량이 2.0 질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 금속 원소의 함유량은, 1.0 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량ppm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 원소의 함유량의 하한값은 0 질량ppb 이다. 수성 매체로는, 초순수가 특히 바람직하다.

[0114] 함불소 탄성 공중합체는, 산에 의한 응집에 의해 라텍스로부터 분리된다.

[0115] 응집 처리에 사용하는 산으로는, 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체를 얻는 점에서, 금속 원소를 갖지 않는 산을 사용한다.

[0116] 금속 원소를 갖지 않는 산으로는, 질산, 황산, 옥살산, 염산, 불산, 트리플루오로아세트산, 브롬화수소산, 요오

트화수소산, 붕산, 포름산, 아세트산, 시트르산, 글루콘산, 락트산 등을 들 수 있다. 금속 원소를 갖지 않는 산으로는, 금속에 대한 부식성이 보다 낮은 점에서, 질산 및 황산이 바람직하고, 최종적으로 얻어지는 함불소 탄성 공중합체에 잔류하는, 산에서 유래하는 음이온의 양이 적어, 가교 고무 물품의 고무 물성을 잘 저하시키지 않는 점에서, 질산이 특히 바람직하다.

- [0117] 산에 의한 응집 처리는, 예를 들어, 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스와, 산을 포함하는 수용액 (이하, 산 수용액이라고도 기재한다.) 을 혼합함으로써 실시된다.
- [0118] 산 수용액 중의 산의 농도는, 0.1 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 30 질량% 가 보다 바람직하고, 1 ~ 10 질량% 가 더욱 바람직하다. 산의 농도가 상기 범위의 하한값 이상이면, 함불소 탄성 공중합체가 응집되기 쉽다. 산의 농도가 상기 범위의 상한값 이하이면, 함불소 탄성 공중합체의 제조에 사용하는 금속제 기기 (응집조, 세정조, 건조기 등) 의 부식이 억제되고, 또, 최종적으로 얻어지는 함불소 탄성 공중합체에 잔류하는, 산에서 유래하는 음이온의 양이 적어, 가교 고무 물품의 고무 물성을 잘 저하시키지 않는다.
- [0119] 산 수용액의 조제에 사용하는 물은, 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체를 얻기 쉬운 점에서, 금속 원소의 함유량이 2.0 질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 금속 원소의 함유량은, 1.0 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량ppm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 원소의 함유량의 하한값은 0 질량ppb 이다. 물로는, 초순수가 특히 바람직하다.
- [0120] 산 수용액의 양은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대해 10 질량부 이상이 바람직하고, 50 ~ 1000 질량부가 보다 바람직하고, 100 ~ 500 질량부가 더욱 바람직하다. 산 수용액의 양이 상기 범위의 하한값 이상이면, 함불소 탄성 공중합체가 응집되기 쉽다. 산 수용액의 양이 상기 범위의 상한값 이하이면, 응집 처리에 의해 발생하는 배수의 양이 억제된다.
- [0121] 응집된 함불소 탄성 공중합체는, 여과 등에 의해 회수된 후, 추가로 액상 매체로 세정해도 된다.
- [0122] 세정에 사용하는 액상 매체로는, 금속 원소의 함유량이 적은 함불소 탄성 공중합체를 얻는 점에서, 금속 원소의 함유량이 2.0 질량ppm 이하인 것을 사용한다. 금속 원소의 함유량은, 1.0 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량ppm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 원소의 함유량의 하한값은 0 질량ppb 이다.
- [0123] 세정에 사용하는 액상 매체로는, 물, 금속 원소를 갖지 않는 산 수용액을 들 수 있다. 금속 원소를 갖지 않는 산 수용액으로는, 질산 수용액 등을 들 수 있다. 산 수용액 중의 산의 농도는, 0.1 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 30 질량% 가 보다 바람직하고, 1 ~ 10 질량% 가 더욱 바람직하다.
- [0124] 금속 원소의 함유량이 0.3 ~ 20.0 질량ppm 인 함불소 탄성 공중합체가 얻어지기 쉬운 점에서는, 물이 바람직하고, 초순수가 보다 바람직하다.
- [0125] 세정된 함불소 탄성 공중합체는, 여과 등에 의해 회수된다. 세정의 횟수는, 1 회여도 되고, 2 회 이상이어도 된다.
- [0126] 세정에 사용하는 액상 매체의 합계량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대해 10 질량부 이상이 바람직하고, 50 ~ 1000 질량부가 보다 바람직하고, 100 ~ 500 질량부가 더욱 바람직하다. 액상 매체의 합계량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 함불소 탄성 공중합체에 잔류하는, 산에서 유래하는 음이온의 양이 적어져, 후단의 건조기 등의 부식이 억제되고, 또, 가교 고무 물품의 고무 물성을 잘 저하시키지 않는다. 액상 매체의 합계량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 세정에 의해 발생하는 배수의 양이 억제된다.
- [0127] 세정된 함불소 탄성 공중합체는, 열에 의한 함불소 탄성 공중합체의 열화를 억제하고, 가교 고무 물품의 고무 물성의 저하를 억제하는 점에서, 100 ℃ 미만의 온도에서 감압 건조 (진공 건조) 시키는 것이 바람직하다.
- [0128] 건조 온도는, 80 ℃ 이하가 바람직하고, 70 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 60 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 건조 온도는, 건조기 내의 분위기의 온도이다.
- [0129] 건조시의 압력은, 50 kPa 이하가 바람직하고, 30 kPa 이하가 보다 바람직하고, 10 kPa 이하가 더욱 바람직하다. 건조시의 압력을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 건조 온도를 낮게 해도 함불소 탄성 공중합체를 충분히 건조시킬 수 있다.
- [0130] 함불소 탄성 공중합체 중의 금속 함유량은, 중합시의 pH 완충제나 라디칼 중합 개시제, 중합에 사용하는 수성 매체, 산에 의한 응집 처리에 있어서의 산 수용액, 함불소 탄성 공중합체의 세정에 사용하는 액상 매체 등으로서, 금속 원소를 포함하는 것을 사용함으로써, 함불소 탄성 공중합체에 포함되는 금속량을 조정할 수 있다.

중합시의 pH 완충제로서, 금속염인 무기염류를 사용함으로써, 함불소 탄성 공중합체의 금속량을 조정하는 것이 바람직하다.

[0131] 건조시킨 후의 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 20.0 질량ppm 이하이고, 10.0 질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 5.0 질량ppm 이하가 더욱 바람직하다. 금속 원소의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 함불소 탄성 공중합체로 이루어지는 가교 고무 물품을 반도체 제조 장치용 시일재로 했을 때에, 반도체 제품에 영향을 주는 금속 성분의 방출을 충분히 억제할 수 있다. 금속 원소의 함유량의 하한값은 0.3 질량ppm 이다. 금속 원소의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 함불소 탄성 공중합체의 가교성이 보다 우수함과 함께, 충전제나 보강재의 분산성도 향상된다.

[0132] (작용기전)

[0133] 이상 설명한 본 발명의 함불소 탄성 공중합체의 제조 방법에 있어서는, 중합성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 함불소 단량체를 포함하는 단량체 성분을 유화 중합시키고, 얻어진 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체를, 금속 원소를 갖지 않는 산을 사용하여 응집시키기 때문에, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수한 함불소 탄성 공중합체가 얻어진다.

[0134] <함불소 탄성 공중합체 조성물>

[0135] 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체와, 가교제를 포함한다. 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에 있어서, 필요에 따라 가교 보조제, 다른 첨가제 등을 포함하고 있어도 된다.

[0136] 가교제로는, 유기 과산화물, 폴리올, 아민, 트리아진 등을 들 수 있고, 가교 고무 물품의 생산성, 내열성, 내약품성이 우수한 점에서, 유기 과산화물이 바람직하다.

[0137] 유기 과산화물로는, 디알킬퍼옥사이드류 (디tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, α, α-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산-3 등), 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤젠, 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, tert-부틸퍼옥시말레산, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트 등을 들 수 있다. 유기 과산화물로는, 디알킬퍼옥사이드류가 바람직하다.

[0138] 가교제의 배합량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대해, 0.3 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.3 ~ 5 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 3 질량부가 더욱 바람직하다. 가교제의 배합량이 상기 범위 내이면, 가교 고무 물품의 강도와 신장의 밸런스가 우수하다.

[0139] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교 보조제를 추가로 포함하는 경우, 가교 효율이 보다 높아진다.

[0140] 가교 보조제로는, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 트리메탈릴이소시아누레이드, 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 트리알릴트리멜리테이트, m-페닐렌디아민비스말레이미드, p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논디옥심, 디프로파르길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, N,N',N'',N'''-테트라알릴테레프탈아미드, 비닐기 함유 실록산 올리고머 (폴리메틸비닐실록산, 폴리메틸페닐비닐실록산 등) 등을 들 수 있다. 가교 보조제로는, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 트리메탈릴이소시아누레이드가 바람직하고, 트리알릴이소시아누레이드가 특히 바람직하다.

[0141] 가교 보조제의 배합량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대해 0.1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 5 질량부가 보다 바람직하다. 가교 보조제의 배합량이 상기 범위 내이면, 가교 고무 물품의 강도와 신장의 밸런스가 우수하다.

[0142] 다른 첨가제로는, 금속 산화물, 안료, 충전제, 보강재, 가공 보조제 등을 들 수 있다.

[0143] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 금속 산화물을 추가로 포함하는 경우, 가교 반응이 신속하게 또한 확실하게 진행된다.

[0144] 금속 산화물로는, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화아연, 산화납 등의 2 가 금속의 산화물을 들 수 있다.

[0145] 금속 산화물의 배합량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대해 0.1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 5

질량부가 보다 바람직하다. 금속 산화물의 배합량이 상기 범위 내이면, 가교 고무 물품의 강도와 신장의 밸런스가 우수하다.

- [0146] 충전제 또는 보강재로는, 카본 블랙, 산화티탄, 이산화규소, 클레이, 탭크, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, TFE/에틸렌 공중합체, TFE/프로필렌 공중합체, TFE/불화비닐리덴 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0147] 가공 보조제로는, 공지된 것을 들 수 있다. 활제로서의 기능을 발현하는 가공 보조제로는, 지방산 금속염 (스테아르산나트륨, 스테아르산칼슘 등), 합성 왁스 (폴리에틸렌 왁스 등), 지방산 에스테르 (글리세린모노올레에이트 등) 등을 들 수 있다.
- [0148] 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 2 개 물, 니더, 뱅버리 믹서 등의 공지된 혼련 장치를 사용하는 혼련 방법에 의해, 함불소 탄성 공중합체, 가교제, 필요에 따라 가교 보조제, 다른 첨가제를 혼련함으로써 얻어진다.
- [0149] <가교 고무 물품>
- [0150] 가교 고무 물품은, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 또는 함불소 탄성 공중합체 조성물을 가교한 것이다.
- [0151] 가교 고무 물품으로는, 가교 고무 시트, O 링, 시트 개스킷, 오일 시일, 다이어프램, V-링, 반도체 제조 장치용 부품, 내약품성 시일재, 도료, 전선 피복재 등을 들 수 있다.
- [0152] 가교 고무 물품은, 금속 원소의 함유량이 적은 점에서, 반도체 제조 장치용 부품으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0153] 가교 고무 물품으로 이루어지는 반도체 제조 장치용 부품으로는, 시일재 (O 링, 각링, 개스킷, 패킹, 오일 시일, 베어링 시일, 립 시일 등), 튜브, 호스, 각종 고무 롤, 다이어프램, 라이닝 등을 들 수 있다.
- [0154] 반도체 제조 장치로는, 에칭 장치 (드라이 에칭 장치, 플라즈마 에칭 장치, 반응성 이온 에칭 장치, 반응성 이온 빔 에칭 장치, 스퍼터 에칭 장치, 이온 빔 에칭 장치, 웨트 에칭 장치, 애싱 장치 등), 세정 장치 (건식 에칭 세정 장치, UV/O₃ 세정 장치, 이온 빔 세정 장치, 레이저 빔 세정 장치, 플라즈마 세정 장치, 가스 에칭 세정 장치, 추출 세정 장치, 속슬랫 추출 세정 장치, 고온 고압 추출 세정 장치, 마이크로웨이브 추출 세정 장치, 초임계 추출 세정 장치 등), 노광 장치 (스테퍼, 코터·디벨로퍼 등), 연마 장치 (CMP 장치 등), 성막 장치 (CVD 장치, 스퍼터링 장치 등), 확산·이온 주입 장치 (산화 확산 장치, 이온 주입 장치 등) 등을 들 수 있다.
- [0155] 가교 고무 물품은, 공지된 방법에 의해, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 또는 함불소 탄성 공중합체 조성물을 적절히 성형하고, 가교함으로써 얻어진다.
- [0156] 가교 방법으로는, 가열에 의한 방법, 전리성 방사선 조사에 의한 방법 등을 들 수 있다.
- [0157] 성형 방법으로는, 사출 성형법, 압출 성형법, 공압출 성형법, 블로 성형법, 압축 성형법, 인플레이션 성형법, 트랜스퍼 성형법, 캘린더 성형법 등을 들 수 있다.
- [0158] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제로서 유기 과산화물을 함유하는 경우, 가열에 의한 가교가 바람직하다.
- [0159] 가열 가교에 의한 가교 고무 물품의 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들어, 열 프레스 성형법을 들 수 있다. 열 프레스 성형법에서는, 가열한 금형을 사용하여, 목적으로 하는 형상을 갖는 금형의 캐비티에 함불소 탄성 공중합체 조성물을 충전하여, 가열하는 것에 의해 성형과 동시에 가교 (열 프레스 가교) 함으로써 가교 고무 물품이 얻어진다. 가열 온도는, 130 ~ 220 °C 가 바람직하고, 140 ~ 200 °C 가 보다 바람직하고, 150 ~ 180 °C 가 더욱 바람직하다.
- [0160] 열 프레스 성형법을 사용하는 경우, 열 프레스 가교 (1 차 가교라고도 기재한다.) 에서 얻어진 가교 고무 물품을, 필요에 따라, 전기, 열풍, 증기 등을 열원으로 하는 오븐 등으로 추가로 가열하여, 가교를 진행시키는 것 (2 차 가교라고도 기재한다.) 도 바람직하다. 2 차 가교시의 온도는, 150 ~ 280 °C 가 바람직하고, 180 ~ 260 °C 가 보다 바람직하고, 200 ~ 250 °C 가 더욱 바람직하다. 2 차 가교 시간은, 1 ~ 48 시간이 바람직하고, 4 ~ 24 시간이 보다 바람직하다. 충분히 2 차 가교함으로써, 가교 고무 물품의 고무 물성이 향상된다. 또, 가교 고무 물품에 포함되는 과산화물의 잔류물이 분해, 휘산되어, 저장된다. 열 프레스 성형법은, 시일재 등의 성형에 적용하는 것이 바람직하다.
- [0161] 전리성 방사선 조사에 의한 방법에 있어서의 전리성 방사선으로는, 전자선, γ 선 등을 들 수 있다. 전리성 방사선 조사에 의해 가교하는 경우에는, 미리 함불소 탄성 공중합체 또는 함불소 탄성 공중합체 조성물을, 목적

으로 하는 형상으로 성형한 후, 전리성 방사선을 조사하여 가교시키는 방법이 바람직하다. 성형 방법으로는, 함불소 탄성 공중합체 혹은 함불소 탄성 공중합체 조성물을 적당한 용매 중에 용해 분산시킨 현탁 용액을 도포하고, 건조시켜 도막으로 하는 방법, 또는 함불소 탄성 공중합체 혹은 함불소 탄성 공중합체 조성물을 압출 성형하고, 호스나 전선의 형상으로 성형하는 방법 등을 들 수 있다. 전리성 방사선의 조사량은, 적절히 설정되며, 1 ~ 300 kGy 가 바람직하고, 10 ~ 200 kGy 가 보다 바람직하다.

[0162] 실시예

[0163] 이하에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

[0164] 예 1, 2 는 실시예이고, 예 3 ~ 5 는 비교예이다.

[0165] <측정, 평가>

[0166] 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 각 단위의 비율은, ^{19}F -NMR 분석, 불소 함유량 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석 으로부터 구하였다.

[0167] 함불소 탄성 공중합체 중의 요오드 원자의 함유량은, 자동 시료 연소 장치 (이온 크로마토그래프용 전처리 장치) (다이아인스트루먼트사 제조, AQF-100) 와 이온 크로마토그래프를 조합한 장치로 정량하였다.

[0168] 초순수에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치 (ICP-MS 7500cs (제품명), Agilent Technologies 사 제조) 를 사용하여, 절대 검량선법에 의해 측정된 29 종류의 금속 원소 (Fe, Na, K, Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi) 의 함유량을 합계하여 구하였다.

[0169] 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 백금 도가니에 넣고 고온 전기 가열로에서 회화한 후, 황산백연 처리를 실시하고 회질산에 용해시킨 액에 대하여, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치 (ICP-MS 7500cs (제품명), Agilent Technologies 사 제조) 를 사용하여, 절대 검량선법에 의해 측정된 29 종류의 금속 원소 (Fe, Na, K, Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi) 의 함유량을 합계하여 구하였다.

[0170] 함불소 탄성 공중합체 함유 성형체에 있어서의 금속 원소의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체 함유 O-링을 100 ml 의 3.4 % 염산에 실온에서 24 시간 침지시킨 액에 대하여, 유도 결합 플라즈마 질량 분석 장치 (Agilent Technologies 사 제조, ICP-MS 7500cs) 를 사용하여, 절대 검량선법에 의해 측정된 29 종류의 금속 원소 (Fe, Na, K, Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, Pb, Bi) 의 함유량을 합계하여 구하였다.

[0171] <함불소 탄성 공중합체의 제조>

[0172] 이하의 예에 있어서, 초순수로, 금속 원소의 함유량이 0.1 질량ppm 인 것을 사용하였다.

[0173] (예 1)

[0174] 앵커 날개를 구비한 내용적 2100 ml 의 스테인리스제 내압 반응기를 탈기한 후, 초순수 804 g, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 의 30 질량% 용액 80.1 g, C3DVE 0.72 g, 인산수소이소트륨·12 수화물의 5 질량% 수용액 1.8 g, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄 0.87 g 을 주입하고, 기상을 질소 치환하였다. 앵커 날개를 사용하여 600 rpm 의 속도로 교반하면서, 내온이 80 ℃ 가 되고 나서 TFE 13 g, PMVE 65 g 을 용기 내에 압입하였다. 반응기 내압은 0.90 MPa [gauge] 였다. 과황산암모늄의 1 질량% 수용액 20 ml 를 첨가하고, 중합을 개시 하였다. 중합 개시 전에 압입하는 단량체 (이하, 초기 단량체라고 기재한다.) 의 첨가비를 몰비로 나타내면, TFE : PMVE : C3DVE = 25 : 75 : 0.19 였다.

[0175] 중합의 진행에 수반하여, 반응기 내압이 0.89 MPa [gauge] 로 저하된 시점에서 TFE 를 압입하고, 반응기 내압을 0.90 MPa [gauge] 로 승압시켰다. 이것을 반복하여, TFE 8 g 을 압입할 때마다 PMVE 7 g 도 압입하였다.

[0176] TFE 의 총 첨가 질량이 80 g 이 된 시점에서, 중합 개시 후에 압입하는 단량체 (이하, 「후첨가 단량체」라고 기재한다.) 의 첨가를 정지시키고, 반응기 내온을 10 ℃ 로 냉각시키고, 중합 반응을 정지시켜, 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻었다. 중합 시간은 185 분간이었다. 또, 후첨가 단량체의 총 첨가 질량은, TFE 가 80 g, PMVE 가 63 g 이고, 이것을 몰비로 환산하면, TFE : PMVE = 65 : 35 였다.

- [0177] 질산 (칸토 화학 주식회사 제조, 특급 그레이드) 을 초순수에 용해시켜 질산의 3 질량% 수용액을 조제하였다. 라텍스를, TFE/퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체 (PFA) 제 용기 내의 질산 수용액에 첨가하여, 함불소 탄성 공중합체를 응집시켰다. 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 질산 수용액의 양은 150 질량부였다.
- [0178] 응집된 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, PFA 제 용기 내의 초순수에 투입하고, 200 rpm 으로 30 분간 교반하여 세정하였다. 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 초순수의 양은 100 질량부였다. 상기 세정을 10 회 반복하였다.
- [0179] 세정한 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 50 °C, 10 kPa 로 감압 건조시켜, 백색의 함불소 탄성 공중합체를 얻었다. 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 각 단위의 몰비는, TFE 단위 : PMVE 단위 : C3DVE 단위 = 65.9 : 34.0 : 0.1 이고, 요오드 원자의 함유량은, 0.15 질량% 였다.
- [0180] 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은 1.0 ppm 이었다.
- [0181] (예 2)
- [0182] 앵커 날개를 구비한 내용적 3200 ml 의 스테인리스제 내압 반응기를 탈기한 후, 초순수 1500 g, 인산수소이나트륨·12 수화물 59 g, 수산화나트륨 0.7 g, tert-부탄올 197 g, 라우릴황산나트륨 9 g, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄 9 g, C3DVE 9.8 g 및 과황산암모늄 6 g 을 첨가하였다. 또한, 100 g 의 초순수에 0.4 g 의 에틸렌디아민사아세트산이나트륨염 2 수화물 (이하, EDTA 라고 기재한다.) 및 0.3 g 의 황산제1철 7 수화물을 용해시킨 수용액을, 반응기에 첨가하였다. 반응기 내의 수성 매체의 pH 는 9.5 였다.
- [0183] 이어서, 25 °C 에서, TFE 와 프로필렌 (이하, P 라고도 기재한다.) 의 혼합 가스 (TFE/P = 88/12 (몰비)) 를, 반응기의 내압이 2.50 MPa [gauge] 가 되도록 압입하였다. 앵커 날개를 300 rpm 으로 회전시키고, 수산화나트륨으로 pH 를 10.0 으로 조정 한 하이드록시메탄술폰산나트륨 2 수화물 (이하, 론갈리트라고 기재한다.) 의 2.5 질량% 수용액 (이하, 론갈리트 2.5 질량% 수용액이라고 기재한다.) 을 반응기에 첨가하고, 중합 반응을 개시하게 하였다. 이후, 론갈리트 2.5 질량% 수용액을 연속적으로 반응기에 첨가하였다.
- [0184] TFE/P 의 혼합 가스의 총 첨가 질량이 1000 g 이 된 시점에서, 론갈리트 2.5 질량% 수용액의 첨가를 정지시키고, 반응기의 내온을 10 °C 까지 냉각시켜 중합 반응을 정지시켜, 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻었다. 론갈리트 2.5 질량% 수용액의 총 첨가 질량은 68 g 이었다. 중합 시간은 6 시간이었다.
- [0185] 라텍스를, 예 1 과 동일한 PFA 제 용기 내의 질산 수용액에 첨가하여, 함불소 탄성 공중합체를 응집시켰다. 단, 질산 수용액의 농도는 10 질량% 수용액으로 하였다. 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 질산 수용액의 양은 150 질량부였다.
- [0186] 응집된 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, PFA 제 용기 내의 초순수에 투입하고, 200 rpm 으로 30 분간 교반하여 세정하였다. 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 초순수의 양은 100 질량부였다. 상기 세정을 10 회 반복하였다.
- [0187] 세정한 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 100 °C 에서 15 시간 건조시켜, 백색의 함불소 탄성 공중합체를 얻었다. 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 각 단량체의 몰비는, TFE 단위 : P 단위 : C3DVE 단위 = 56.0 : 43.9 : 0.1 이고, 요오드 원자의 함유량은, 0.07 질량% 였다.
- [0188] 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은 15.0 ppm 이었다.
- [0189] (예 3)
- [0190] 예 1 에 있어서, 응집된 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 이하의 방법으로 산 수용액에 의한 세정과 초순수에 의한 세정을 실시하였다.
- [0191] 회수한 함불소 탄성 공중합체를, 미리 조제한 산 수용액 (질산의 0.5 질량% 수용액) 에 투입하고, 200 rpm 으로 30 분간 교반하여 세정하였다. 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 산 수용액의 양은 150 질량부였다. 이 세정을 3 회 반복하였다.
- [0192] 이 후, PFA 제 용기 내의 초순수에 투입하고, 200 rpm 으로 30 분간 교반하여 세정하였다. 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 초순수의 양은 100 질량부였다. 이 세정을 7 회 반복하였다.
- [0193] 세정한 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 50 °C, 10 kPa 로 감압 건조시켜, 백색의 함불소 탄성 공

중합체를 얻었다. 함불소 탄성 공중합체의 조성은, 예 1 과 동일하였다. 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은 0.2 ppm 이었다.

[0194]

(예 4)

[0195]

예 1 에 있어서, 라텍스를 응집시킬 때에, 질산 수용액 대신에 황산알루미늄칼륨의 5 질량% 수용액을 사용하였다. 라텍스 중의 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대해 황산알루미늄칼륨 수용액의 양은 150 질량부였다.

[0196]

응집된 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 예 1 과 동일하게 하여 세정하였다.

[0197]

세정한 함불소 탄성 공중합체를 여과에 의해 회수하고, 예 1 과 동일하게 하여 건조시켜, 백색의 함불소 탄성 공중합체를 얻었다. 함불소 탄성 공중합체의 조성은, 예 1 과 동일하였다. 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 금속 원소의 함유량은 120.0 ppm 이었다.

[0198]

(예 5)

[0199]

본 예에서는 단위 c 를 포함하지 않는 함불소 탄성 공중합체를 제조하였다.

[0200]

앵커 날개를 구비한 내용적 2100 ml 의 스테인리스제 내압 반응기를 탈기한 후, 초순수 804 g, $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 의 30 질량% 용액 80.1 g, 인산수소이나트륨·12 수화물의 5 질량% 수용액 1.8 g, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄 0.87 g 을 주입하고, 기상을 질소 치환하였다. 앵커 날개를 사용하여 600 rpm 의 속도로 교반하면서, 내온이 80 ℃ 가 되고 나서 TFE 13 g, PMVE 65 g 을 용기 내에 압입하였다. 반응기 내 압은 0.90 MPa [gauge] 였다. 과황산암모늄의 1 질량% 수용액 20 ml 를 첨가하고, 중합을 개시하였다. 중합 개시 전에 압입하는 단량체 (이하, 초기 단량체라고 기재한다.)의 첨가비를 몰비로 나타내면, TFE : PMVE = 25 : 75 였다.

[0201]

중합의 진행에 수반하여, 반응기 내압이 0.89 MPa [gauge] 로 저하된 시점에서 TFE 를 압입하고, 반응기 내압을 0.90 MPa [gauge] 로 승압시켰다. 이것을 반복하여, TFE 8 g 을 압입할 때마다 PMVE 7 g 도 압입하였다.

[0202]

TFE 의 총 첨가 질량이 80 g 이 된 시점에서, 중합 개시 후에 압입하는 단량체 (이하, 「후첨가 단량체」라고 기재한다.)의 첨가를 정지시키고, 반응기 내온을 10 ℃ 로 냉각시키고, 중합 반응을 정지시켜, 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스를 얻었다. 중합 시간은 180 분간이었다. 또, 후첨가 단량체의 총 첨가 질량은, TFE 가 80 g, PMVE 가 63 g 이고, 이것을 몰비로 환산하면, TFE : PMVE = 65 : 35 였다.

[0203]

예 1 과 동일하게 하여, 라텍스를 응집시키고, 세정하고, 건조시켜, 백색의 함불소 탄성 공중합체를 얻었다. 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 각 단위의 몰비는, TFE 단위 : PMVE 단위 = 68.0/32.0 이고, 금속 원소의 함유량은 1.0 ppm 이었다.

[0204]

<함불소 탄성 공중합체 조성물의 제조>

[0205]

예 1 의 함불소 탄성 공중합체 100 질량부, 카본 블랙 15 질량부, 트리알릴이소시아누레이트 3 질량부, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산 (니치유사 제조, 퍼헥사 (등록 상표) 25B) 1 질량부, 스테아르산칼슘 1 질량부의 비율로, 2 개 롤로 혼련하여, 예 1 의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 얻었다. 예 2 ~ 5 의 함불소 탄성 공중합체에 대해서도, 동일하게 하여 예 2 ~ 5 의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 얻었다.

[0206]

각각의 함불소 공중합체 조성물에 대하여, 가교 특성 측정기 (알파 테크놀로지스사 제조, RPA) 를 사용하여, 가교성의 평가를 실시한 결과, 예 1, 예 2 의 함불소 공중합체 조성물은 양호한 가교를 확인할 수 있었다. 예 3 에 대해서는 가교 특성이 예 1 보다 낮았다.

[0207]

<가교 고무 물품의 제조>

[0208]

예 1 의 함불소 탄성 공중합체 100 질량부, 트리알릴이소시아누레이트 0.5 질량부, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산 (니치유사 제조, 퍼헥사 (등록 상표) 25B) 0.5 질량부의 비율로, 2 개 롤로 혼련하여, 예 1 의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 얻었다. 예 1 의 함불소 탄성 공중합체 조성물에 대하여, 150 ℃ 에서 20 분간의 열 프레스 (1 차 가교) 를 실시한 후, 250 ℃ 의 오븐 내에서 4 시간의 2 차 가교를 실시하여, 예 1 의 함불소 탄성 공중합체 조성물의 가교 고무 O-링 (P-26) 을 얻었다.

[0209]

상기에서 얻어진 가교 고무 O-링에 대하여, ICP-MS 에 의해 금속 원소 함유량을 조사한 결과, 금속 원소 함유량은 합계로 0.6 ppm 이었다.

[0210] 산업상 이용가능성

[0211] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체는, 통상의 고무 제품에 사용할 수 있다. 내식성 고무 도료, 내우레아계 그리스용 시일재 등, 고무 도료, 접착 고무, 호스, 튜브, 캘린더 시트 (롤), 스펀지, 고무 롤, 석유 굴착용 부재, 방열 시트, 용액 가교체, 고무 스펀지, 베어링 시일 (내우레아 그리스 등), 라이닝 (내약품), 자동차용 절연 시트, 전자 기기용 절연 시트, 시계용 고무 밴드, 내시경용 패킹 (내아민), 벨로즈 호스 (캘린더 시트로부터의 가공), 급탕기 패킹/밸브, 방현재 (해양 토목, 선박), 섬유·부직포 (방호복 등), 기반 시일재, 고무 장갑, 1 축 편심 나사 펌프의 스테이터, 우레아 SCR 시스템용 부품, 방진제, 제진제, 실링제, 타재료에 대한 첨가제, 완구의 용도에도 적용할 수 있다.

[0212] 또, 특히, 금속 원소의 함유량이 적고, 가교성이 우수한 점에서, 반도체 제조 장치용 시일재에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0213] 또한, 2017년 6월 27일에 출원된 일본 특허출원 2017-124890호의 명세서, 특허청구범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.