

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <i>C08K 5/14</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년06월14일 (11) 등록번호 10-0589103 (24) 등록일자 2006년06월05일
---	--

(21) 출원번호	10-2000-7009680	(65) 공개번호	10-2001-0041511
(22) 출원일자	2000년09월01일	(43) 공개일자	2001년05월25일
번역문 제출일자	2000년09월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/017868	(87) 국제공개번호	WO 2000/09569
국제출원일자	1999년08월06일	국제공개일자	2000년02월24일

(81) 지정국 국내특허 : 케냐, 대한민국,

 EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 60/095,915 1998년08월10일 미국(US)

(73) 특허권자 듀폰 퍼포먼스 엘라스토머스 엘.엘.씨.
 미합중국 데라웨어 월링톤 벨레뷰 파크웨이 300벨레뷰 파크 코포레이트 센터

(72) 발명자 모르켄,피터,아놀드
 미국 19810 텔라웨어 월링톤 웨일러스 밴드 6

(74) 대리인 장수길
 김영

심사관 : 정진성

(54) 경화성 퍼플루오로엘라스토머 조성물

요약

본 발명은 니트릴 함유 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 갖는 비경화된 퍼플루오르화된 엘라스토머 및 암모니아를 포함하는 경화성 퍼플루오로엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 또한, 암모니아가 기타 경화제의 존재하에 경화 속도 증진제로서 작용하는 경화성 퍼플루오로엘라스토머 조성물이 기재되어 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 암모니아의 존재하에 경화되는 퍼플루오로엘라스토머 조성물에 관한 것이다.

배경기술

퍼플루오로엘라스토머는 현저한 상업적 성공을 거두었으며, 광범위한 분야에 사용되지만, 특히 사용을 위해 고온에 노출될 경우, 심각한 환경 문제에 직면하게 되었으며, 공격적인 화합물이 발생하게 된다. 이러한 중합체는 종종 항공기 엔진을 밀폐시키는데 사용되며, 유정 드릴링 장치 및 고온에서 사용되는 산업용 장비의 부품을 밀봉하는데 종종 사용된다.

퍼플루오로엘라스토머의 현저한 특성은, 이러한 조성물의 중합체 백본의 주요 부분을 구성하는 공중합된 퍼플루오르화된 단량체 단위의 안정도 및 불활성에 크게 기여한다는 점이다. 이러한 단량체로는 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르를 포함한다. 엘라스토머 특성을 충분히 개선시키기 위해, 퍼플루오로엘라스토머는 전형적으로 가교, 즉 가황된다. 이러한 목적을 위해, 적은 백분율의 경화 부위 단량체가 퍼플루오르화된 단량체 단위와 공중합된다. 하나 이상의 니트릴기, 예를 들어, 퍼플루오로-8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐을 함유하는 경화 부위 단량체가 특히 바람직하다. 이러한 조성물은 미국 특허 제 4,281,092호; 제 4,394,489호; 제 5,789,489호 및 제 5,789,509호에 기재되어 있다.

테트라페닐주석을 혼입시키는 경화 시스템은 니트릴 함유 퍼플루오로엘라스토머를 가황시키는데 성공적으로 사용되어 왔지만, 이러한 조성물의 경화 속도는, 특정 경우의 퍼플루오로엘라스토머 물품을 경제적이고 효과적으로 생산하기에는 너무 느리다. 로고세티스(Logothetis) 및 스키미에겔(Schmiegell) 등의 미국 특허 제 5,677,389호에는 퍼플루오로엘라스토머와의 유용하고 다양한 경화시스템에 사용하기 위한 촉진제로서의 암모늄 염의 용도가 기재되어 있다. 암모늄 염을 함유하는 경화성 조성물은 증가된 경화 속도를 나타냈으나, 일부 경우에 특정 암모늄 염 촉진제는 중합체에서의 불용해성으로 인해 효과적이지 못하였다. 게다가, 유기금속 화합물은 비싸다. 따라서, 암모늄 염 촉진제의 사용에 상관없이 또는 유기금속 화합물이 필요하지 않은, 퍼플루오로엘라스토머의 경화 속도를 증가시키기 위한 대안적인 수단을 제공하는 것이 유리하다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은, (1) 테트라플루오로에틸렌, (2) 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 퍼플루오로(알콕시 비닐) 에테르, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 퍼플루오로비닐에테르, 및 (3) 니트릴 함유 플루오르화된 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화된 비닐 에테르로 구성된 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 비경화된 퍼플루오로엘라스토머를 가교시키기에 충분한 시간 동안 퍼플루오로엘라스토머를 암모니아에 노출시키는 것을 포함하는 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 경화 방법에 관한 것이다.

본 발명은 추가로,

A. (1) 테트라플루오로에틸렌, (2) 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 퍼플루오로(알콕시 비닐) 에테르 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 퍼플루오로비닐 에테르, 및 (3) 니트릴 함유 플루오르화된 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화된 비닐 에테르로 구성된 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 비경화된 퍼플루오로엘라스토머, 및

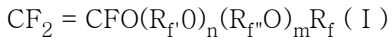
B. 암모니아 및 불활성 지지물상에 흡착된 암모니아로 구성된 군으로부터 선택된 조성물을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 구체예에서, 암모니아 이외의 경화성 물질이 경화성 조성물중에 존재한다.

발명의 상세한 설명

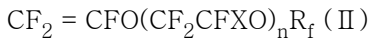
본 발명의 조성물은 엘라스토머성 퍼플루오로중합체(이하 "퍼플루오로엘라스토머"), 즉 경화될 경우, 엘라스토머 특성을 나타내는 사실상 충분하게 플루오르화된 플루오로중합체에 관한 것이다. 퍼플루오로엘라스토머는 중합체가 가교성을 띠게 하는 경향이 있는 니트릴 그룹을 함유한다.

퍼플루오로엘라스토머는 2개 이상의 주요 퍼플루오르화된 단량체의 공중합된 단위를 갖는 중합 조성물이다. 일반적으로, 주요 공단량체중 하나는 퍼플루오로올레핀이며, 다른 하나는 퍼플루오로비닐 에테르이다. 대표적인 퍼플루오르화된 올레핀은 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌을 포함한다. 적합한 퍼플루오르화된 비닐 에테르는 하기 화학식을 갖는다:



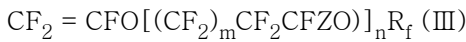
상기 식에서, R_f' 및 R_f'' 은 탄소 원자수가 2 내지 6개인 상이한 선형 또는 분지된 퍼플루오로알킬렌기이며, m 및 n 은 독립적으로 0 내지 10이며, R_f 는 탄소 원자수가 1 내지 6개인 퍼플루오로알킬기이다.

바람직한 부류의 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르는 하기 화학식을 갖는다:



상기 식에서, X 는 F 또는 CF_3 이며, n 은 0 내지 5이며, R_f 는 탄소 원자수가 1 내지 6인 퍼플루오로알킬기이다.

가장 바람직한 부류의 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르는 n 이 0 또는 1이고, R_f 의 탄소 원자수가 1 내지 3개인 에테르를 포함한다. 이러한 퍼플루오르화된 에테르의 예로는 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르 및 퍼플루오로(프로필 비닐)에테르가 있다. 다른 유용한 단량체는 하기 화학식의 화합물을 포함한다:



상기 식에서, R_f 는 탄소 원자수가 1 내지 6인 퍼플루오로알킬기이며, m 은 0 또는 1이며, n 은 0 내지 5이며, Z 는 F 또는 CF_3 이다.

이러한 부류의 바람직한 요소는 R_f 가 C_3F_7 이며, m 은 0이며, n 은 1인 것이다.

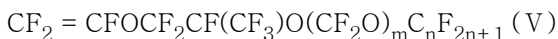
추가 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르 단량체는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:



상기 식에서, m 및 n 은 독립적으로, 1 내지 10이며, p 는 0 내지 3이며, x 는 1 내지 5이다.

이러한 부류의 바람직한 요소는 n 이 0 내지 1이며, m 이 0 내지 1이고, x 는 1인 화합물을 포함한다.

유용한 퍼플루오로(알콕시 비닐)에테르의 예로는 하기 화학식의 단량체를 포함한다:



상기 식에서, n 은 1 내지 5이며, m 은 1 내지 3이고, 바람직하게는 n 은 1이다.

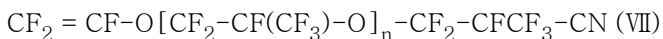
퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르와 퍼플루오로(알콕시 비닐) 에테르의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

바람직한 퍼플루오로엘라스토머는 주요 단량체 단위로서 하나 이상의 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르 및 테트라플루오로에틸렌으로 구성되어 있다. 이러한 공중합체에서, 공중합된 퍼플루오르화된 에테르 단위는 총 중합체의 약 15 내지 60 몰%를 차지한다.

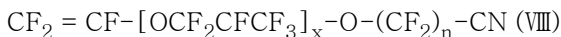
퍼플루오로중합체는 추가로, 일반적으로 0.1 내지 5 몰%의 양으로 하나 이상의 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 함유한다. 바람직하게는 0.3 내지 1.5 몰%이다. 두 유형 이상의 경화 부위 단량체가 존재하지만, 가장 일반적인 경화 부위 단량체가 사용되며, 이는 하나 이상의 니트릴 치환기를 함유한다. 적합한 경화 부위 단량체는 니트릴 함유 플루오르화된 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화된 비닐 에테르를 포함한다. 유용한 니트릴 함유 경화 부위 단량체는 하기에 도시된 화학식의 단량체를 포함한다:



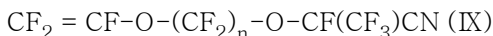
상기 식에서, n은 2 내지 12, 바람직하게는, 2 내지 6이다.



상기 식에서, n은 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2이다.



상기 식에서, x는 1 내지 2이며, n은 1 내지 4이다.



상기 식에서, n은 2 내지 4이다.

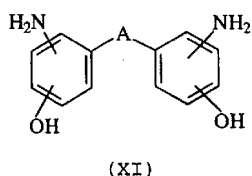
화학식 (VIII)의 단량체가 바람직하다. 특히 바람직한 경화 부위 단량체는 니트릴 기 및 트리플루오로비닐 에테르 기를 갖는 퍼플루오르화된 폴리에테르이다. 가장 바람직한 경화 부위 단량체는 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ (X), 즉 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 또는 8-CNVE이다.

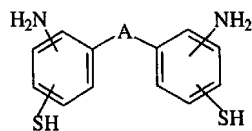
본 발명의 사용에 적합한 퍼플루오로엘라스토머는 중합 동안 다양한 개시제 또는 연쇄 전달제의 사용으로 인한 임의의 다양한 말단기를 함유할 수 있다. 예를 들어, 중합체는 술포네이트기, 술폰산기, 카르복실레이트기, 카르복실산기, 카르복사미드기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로비닐기를 함유할 수 있다.

본 발명의 경화성 조성물의 제 2 성분은 암모니아 또는 불활성 지지물에 흡착된 암모니아이다. 암모니아는 액체(예를 들어, 수성 또는 비수성 용매중의 암모니아 용액) 또는 가스 형태일 수 있다. 불활성 지지물은 가역적으로 암모니아를 흡착시키는 조성물을 의미하며, 퍼플루오로엘라스토머 조성물과 화학적으로 반응하거나 350℃ 이하의 온도에서 퍼플루오로엘라스토머를 화학적으로 분해하지 못한다. 적합한 불활성 지지물의 예로는 분자체, 카본 블랙 및 실리카 겔이 있다. 암모니아는 광범위한 범위의 온도, 즉 300℃ 이하의 통상적인 경화 온도 뿐만 아니라 0℃ 미만 온도에 걸쳐 퍼플루오로엘라스토머에 대한 경화제로서 작용한다. 암모니아가 불활성 지지물상에 흡착되는 바람직한 조성물은 중합체가 첨가제와 화합되는 온도보다 높은 온도, 예를 들어, 25 내지 200℃에서 암모니아를 방출하는 조성물이다.

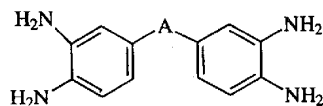
본 발명의 또 다른 구체예에서, 경화성 조성물은 또한, 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킬 수 있는 1종 이상의 다른 성분, 예를 들어, 유기주석 화합물 또는 특정한 아미노기 함유 벤젠 화합물을 포함할 것이다. 적합한 유기주석 화합물은 알릴-, 프로파르길-, 트리페닐- 및 알레닐 주석 경화제를 포함한다. 테트라알킬주석 화합물 또는 테트라아릴주석 화합물은 니트릴-치환된 경화 부위와 함께 사용하기 위한 바람직한 경화제이다. 테트라페닐주석이 특히 바람직하다. 사용된 경화제의 양은 반드시 퍼플루오로엘라스토머의 반응 부위의 유형 및 농도 뿐만 아니라 최종 생성물에 요구되는 가교 정도에 의존적일 것이다. 일반적으로, 약 0.5 내지 10phr의 경화제가 사용될 수 있으며, 1 내지 4phr이 대부분의 목적을 만족시킨다. 니트릴 기는 유기주석과 같은 경화제의 존재하에 삼량체화되어 s-트리아진 고리를 형성하여, 퍼플루오로엘라스토머를 가교시키는 것으로 여겨진다. 이러한 가교제는 275℃를 넘는 온도에서도 열적으로 안정적이다.

니트릴 함유 경화 부위를 함유하는 퍼플루오로엘라스토머에 유용한 바람직한 경화 시스템은 하기 화학식의 비스(아미노페놀), 비스(아미노티오펜올) 및 테트라아민을 사용한다:





(XII)



(XIII)

상기 식에서, A는 SO_2 , O, CO, 탄소 원자수가 1 내지 6개인 알킬, 탄소 원자수가 1 내지 10개인 퍼플루오로알킬, 또는 두 개의 방향족 고리를 연결시키는 탄소-탄소 결합이다. 상기 화학식 (X I) 및 (X II)의 아미노 및 히드록실 기는 기 A에 대한 메타 및 파라 위치에서 교환가능하다. 바람직하게는, 경화제는 2,2-비스[3-아미노-4-히드록시페닐]헥사플루오로프로판; 4,4'-술폰비스(2-아미노페놀); 3,3'-디아미노벤지딘 및 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논으로 구성된 군으로부터 선택되는 화합물이다. 이러한 바람직한 경화제의 첫 번째는 디아미노비스페놀 AF로서 언급될 것이다. 안젤로(Angelo)의 미국 특허 제 3,332,907호에 기재된 경화제가 바람직하다. 디아미노비스페놀 AF는 4,4'-[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸리덴]비스페놀(즉, 비스페놀 AF)를, 바람직하게는 질산칼륨 및 트리플루오로아세트산으로 질화시킨 후, 바람직하게는 용매로서 에탄올을 사용하고, 촉매로서 촉매적 양의 탄소상팔라듐을 사용하여 촉매 수소화시키므로써 제조될 수 있다. 바람직한 부류의 요소중, 특히 바람직한 화합물은 3,3'-디아미노벤지딘이다. 3,3'-디아미노벤지딘의 존재하에 경화된 카르복실화된 퍼플루오로엘라스토머는, 다른 제제의 존재하에 경화된 퍼플루오로엘라스토머와 비교하여 특정 용매에서 용적 팽창에 대한 더 큰 저항성에 의해 입증된 바와 같이, 일반적으로 우수한 용매 저항성을 나타낸다. 경화제의 수준은 목적하는 특성의 가황을 최적화시키도록 선택되어야 한다. 일반적으로, 중합체에 존재하는 모든 경화 부위와 반응하는데 요구되는 양에 비해 약간 초과하는 경화제가 사용된다. 전형적으로, 중합체 100부 당 0.5 내지 5.0 중량부의 경화제가 요구된다. 1.0 내지 2.5부가 바람직한 범위이다.

카본 블랙, 안정화제, 가소제, 윤활제, 충전제 및 퍼플루오로엘라스토머 화합에 전형적으로 사용되는 공정 보조제와 같은 첨가제는 본 발명의 조성물중에 혼입될 수 있으며, 의도된 처리 조건하에 적합한 안정도를 조성물에 제공한다. 특히, 저온 수행능은 퍼플루오로폴리에테르의 혼입에 의해 개선될 수 있다.

조성물의 모듈, 인장 강도, 신장성, 경도, 내마모성, 전도성 및 가공안정성을 조절하기 위한 수단으로서의 카본 블랙 충전제가 사용된다. 퍼플루오로엘라스토머 조성물에서, 작은 입자 크기, 넓은 표면적의 카본 블랙이 충전제로서 선택된다. 일반적으로 선택된 등급은 SAF 카본 블랙, 즉 ASTM D 1765에 따른 제 1 군에서 N 110으로 지정되고, 약 14nm의 전형적인 평균 입자 크기를 갖는 더욱 보강된 블랙이다. 본 발명의 조성물에 유용한 특정 부류의 카본 블랙은 WO 95/22575에 기재되어 있다. 이러한 카본 블랙은 ASTM D 3849에 의해 측정된 바와 같이 약 100nm 내지 약 500nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 실례로는 N-991, N-990, N-908 및 N-907로서 지정된 MT 블랙(중간 열 블랙) 및 큰 입자 크기의 노 블랙을 포함한다. MT 블랙이 바람직하다. 사용할 경우, 1-70phr의 큰 크기 입자 블랙이면 일반적으로 충분하며, 이러한 양은 경화 시간을 저하시키지 않는다.

또한, 또는 대안적으로, 플루오로중합체 충전제가 조성물중에 존재할 수 있다. 일반적으로 퍼플루오로엘라스토머(phr) 100부 당 1 내지 50부의 플루오로중합체 충전제가 사용되며, 바람직하게는 약 5phr 이상으로 존재한다. 플루오로중합체 충전제는 임의로 미세하게 분화되어 용이하게 분산되는 플라스틱 플루오로중합체일 수 있으며, 이는 퍼플루오로엘라스토머 중합체의 구성 및 경화시에 사용되는 높은 온도에서 고체 상태이다. 고체 상태에 의해, 플루오로플라스틱은, 만약 부분적인 결정체일 경우, 퍼플루오로엘라스토머(들)의 처리 온도(들) 보다 높은 결정체 용융 온도를 가질거라는 것을 의미한다. 이러한 미세하게 분해되고 용이하게 분산된 플루오로플라스틱은 일반적으로 미세분말 또는 플루오로첨가제로서 불린다. 미세분말은 대개 부분적으로 결정성인 중합체이다.

본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 미세분말은 테트라플루오로에틸렌(TFE) 중합체로서 공지된 중합체의 군을 기재로 하는 미세분말을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 군은 TFE(PTFE)의 동중중합체, 및 수지를 비용융의 제조가능한(변형된 PTFE)로 유지되도록 하는 하나 이상의 저농도의 공중합가능한 변형 단량체와 TFE의 공중합체를 포함한다. 변형 단량체는 예를 들어, 헥사플루오로프로필렌(HFP), 퍼플루오로(프로필 비닐)에테르(PPVE), 퍼플루오로부틸 에틸렌,

클로로트리플루오로에틸렌, 또는 중합체 분자에 측 기(side group)를 삽입시키는 또 다른 기일 수 있다. 중합체중의 이러한 공중합된 변형체의 농도는 일반적으로, 1 몰% 미만이다. 본 발명에 사용될 수 있는 PTFE 및 변형된 PTFE 수지는 에멀션 중합으로부터 유도된 것 뿐만 아니라 현탁 중합에 의해 유도된 것을 포함한다.

미세분말 제조에 사용된 고분자량의 PTFE는 일반적으로 이온화 방사 처리되어 분자량을 감소시킨다. 이러한 처리는 PTFE가 현탁 중합 공정에 의해 제조되는 경우, 분쇄를 촉진하고, 마손도를 증진시키거나, PTFE가 에멀션 중합 공정에 의해 제조되는 경우, 탈응집을 촉진하고, 마손도를 억제한다. 또한, 쿨스(Kuhls) 등의 미국 특허 제 3,956,000호에 기재된 바와 같이, 에멀션 중합 공정에서 분자량을 적당하게 조절함으로써 TFE를 직접적으로 PTFE 미세분말로 중합하는 것이 또한, 가능하다. 모간(Morgan)의 미국 특허 제 4,879,362호에는 에멀션(분산) 중합 공정에 의해 생성된 비용융적으로 제조 가능하고 비섬유화 변형된 PTFE가 기재되어 있다. 이러한 중합체는 섬유화 대신에 엘라스토머 중합체로의 전단 배합상의 작은 판을 형성한다.

TFE 중합체는 또한, 충분한 농도의 하나 이상의 단량체의 공중합된 단위를 갖는 용융가능하게 하는 중합체를 포함하여, PTFE의 용점 보다 낮게 현저하게 용점을 감소시킨다. 이러한 공중합체는 일반적으로 0.5 내지 60×10^3 Pa.s의 용융 점도를 가지나, 이 범위를 벗어난 점도가 또한 공지되어 있다. 퍼플루오로올레핀 및 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르는 바람직한 공단량체이다. 헥사플루오로프로필렌 및 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르가 가장 바람직하다. FEP(TFE/헥사플루오로프로필렌 공중합체) 및 PFA[TFE/퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르 공중합체]와 같은 용융가능하게 하는 TFE 공중합체가 사용될 수 있으며, 이들은 퍼플루오로엘라스토머 처리 온도에 대해서 용융 온도에 대한 제한을 만족시킨다. 이러한 공중합체는, 입자 크기가 허용가능한 경우, 중합 매질로부터 분리된 분말 형태로 사용될 수 있거나, 더 큰 치수의 스톡(stock)으로 출발하는 적합한 입자 크기로 분쇄될 수 있다.

추가적 바람직한 충전제는 무수물 실리카, 일반적으로 산성 실리카 또는 폼드 실리카이다. 이러한 실리카는 에로실(Aerosil: 등록상표명)로서 테구사 악티엔게젤샤프트(Degussa Aktiengesellschaft)(Frankfurt, Germany)로부터 구입가능하다. 특히 유용한 유형은 에로실 200 실리카이다. 다른 적합한 실리카는 도쿠야마 케이케이(Tokuyama KK)(Tokyo, Japan)로부터 구입가능한 레올로실(Reolosil: 등록상표명) 실리카, 예를 들어, 레올로실 QS13 실리카, 레올로실 QS102 실리카 및 레올로실 QS30 실리카를 포함한다. 100부당 1 내지 25부(phr)의 퍼플루오로엘라스토머가 처리 조건하에 경화된 조성물중의 HF 생성을 감소시키는데 효과적이다. 그러나, 무수성 실리카의 더 높은 농도에서, 고농도의 무수성 실리카를 함유하는 경화된 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 압축 세트 저항성이 악화되고(즉, 증가하여) 높은 압축 세트 및 빈약한 밀봉 특성을 유도하기 때문에 1 내지 7phr 이하를 사용하는 것이 바람직하다. 1phr 미만의 무수성 실리카가 사용되는 경우, 부식 정도는 많은 적용분야에서 허용가능하게 되지 않는다.

본 발명의 공정의 한 구체예에서, 퍼플루오로엘라스토머는 암모니아 증기에 노출된다. 일반적으로, 노출된 필름의 두께는 1mm 미만이다. 이러한 필름은 다양한 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 필름은 용액으로부터 캐스팅되거나 필름으로 건조되는 유액으로부터 형성될 수 있다. 이들은 고형 중합체로부터 압축될 수 있다. 암모니아 증기는 또한, 금속 또는 비금속 기관상의 니트릴 함유 퍼플루오로엘라스토머의 필름과 같은 얇은 코팅에 걸쳐 통과될 수 있다. 암모니아 증기에 노출시키는 동안, 퍼플루오로엘라스토머 필름은 가교되고, 코팅은 부동화되거나 고정된다. 특히 바람직한 구체예는 일반적으로, 0.1 내지 1mm 두께로 박층의 암모니아-경화성 퍼플루오로엘라스토머로 피복된 튜브, 호스 또는 파이프와 같은 물품의 내면의 경화에 관한 것이다. 이 구체예에서, 암모니아 증기는 퍼플루오로엘라스토머의 경화 속도 요건에 따른 압력 및 온도 하에서 라이닝된 물품을 통해 수행된다. 라이닝된 물품은 임의의 다양한 물질, 예를 들어, 엘라스토머, 열가소성 물질, 직물 또는 금속의 형태로 형성될 수 있다. 외면 코팅 또한, 동일한 방식으로 경화될 수 있다.

상기 공정은 O-고리와 같은 두꺼운 물품의 표면을 경화시키는데도 또한 사용될 수 있다. 조성물이 추가적 경화제를 함유할 경우, 두번째 구체예를 이용하는 것이 바람직하다. 노출은 암모니아 가스가 유입된 챔버내의 비경화된 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 위치시키므로써 수행될 수 있다. 대안적으로, 비경화된 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 압출된 후, 암모니아 가스를 함유하는 터널 또는 챔버를 통과할 수 있다. 당업자는 암모니아의 농도 및 노출 시간이 중합체중의 경화 부위 단량체의 수준, 목적하는 가교 정도 및 경화된 조성물의 목적하는 물리적 특성, 예를 들어, 목적하는 압축 세트 저항성의 정도 또는 목적하는 강도 정도에 따라 조절되어야 한다는 것을 인지할 것이다. 일반적으로, 250℃ 이하의 온도는 경화를 수행하는데 유용하며, 25 내지 200℃의 온도가 바람직하다.

낮은 경화 온도의 이점 이외에, 본 발명의 공정은 확산에 의한 경화 이점을 제공한다. 이는 경화제 및 다른 첨가제와의 혼합동안 중합체가 열에 노출되는 것을 방지한다. 전통적인 고무 화합에서, 엘라스토머 및 첨가제는 고무 체분기 또는 내부 혼합기에서 혼합된다. 이러한 공정은 열을 발생시키고, 금형의 완전한 충전 전의 조급한 가황(스코치(scroch)) 또는 비뚤어진 압출물의 형성과 같은 악영향을 초래할 수 있다. 불리한 첨가적 상호작용은 또한, 본 발명의 공정에 의해 최소화된다.

본 발명의 추가적인 구체예에서, 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 불활성 지지물상에 흡착된 암모니아를 포함하는 조성물과 화합된다. 그 후, 화합된 조성물은 50 내지 250℃의 온도하에서 경화된다. 화합은 통상적인 고무 합성 기술, 예를 들어, 두개의 롤 고무 분쇄기 또는 내부 혼합기, 예컨대, 반버리 내부 혼합기(Banbury internal mixer)에 의해 수행될 수 있다. 화합은 일반적으로, 흡착된 암모니아의 탈착 온도 미만, 전형적으로 60℃ 미만에서 달성된다. 경화는 금형내에서 이루어지거나, 중합체가 배출될 수 있다. 바람직하게는, 200℃를 초과하는 온도하에 수시간 동안 공기 또는 질소중의 후 경화가 수행되어 경화를 완전히 발전시킨다.

본 발명의 경화성 조성물은 라미네이트, 가스켓, 튜빙 및 밀봉의 생성에 유용하다. 이러한 물품은 일반적으로, 압력하에 다양한 첨가제와 함께 경화성 조성물의 화합된 제형을 성형시키고, 일부를 경화시킨 후, 후 경화 사이클로 처리하므로써 제조된다. 경화된 조성물은 우수한 열적 안정도 및 화학 내성을 갖는다. 이들은 특히, 반도체 기기의 제조를 위한 밀봉 및 가스켓과 같은 적용분야 및 고온 자동추진 용도를 위한 밀봉에 유용하다.

본 발명은 하기 구체예에 의해 설명될 것이며, 모든 부는 다르게 언급되지 않는 한 중량부이다.

실시예

약 43.0 중량%의 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르, 54.8 중량%의 테트라플루오로에틸렌 및 2.2 중량%의 8-CNVE의 공중합된 단위를 갖는 퍼플루오로엘라스토머 함유 퍼플루오로엘라스토머 유액을 암모늄 퍼설페이트 개시제 및 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 계면활성제를 사용하여 제 5,789,489호에 기재된 공정에 따라 일반적으로 제조하였다. 중합체를 $MgSO_4$ 로 응고시켜 분리하고, 탈이온수로 2회 세척하고, 건조시켰다. 분리 단계 동안 소포제로서 헵타놀을 사용하였다. 그 후, 건조된 중합체를 공기 오븐중에서 300℃에서 1시간 동안 가열하여 카르복실레이트 말단 기를 제거한 후, 이것의 IR 스펙트럼(121℃에서 가압된 필름 상에서)을 기록하여 카르복실레이트의 제거를 확인하였다. IR 스펙트럼은 약 $2370cm^{-1}$ 에서 집중된 두꺼운 밴드의 낮은 저주파 측면상에서 약 $2269cm^{-1}$ 에서 공중합된 8-CNVE의 특징적으로 선명한 니트릴 스트레칭 흡착이 존재함을 나타냈다. 1600 내지 $1750cm^{-1}$ 에서는 사실상 흡착이 나타나지 않았다.

동일한 데카르복실화된 퍼플루오로엘라스토머의 유사한 필름을 121℃에서 압축시키고, 농축된 수산화암모늄 수용액 위의 암모니아 증기에 부유시키고, 실온하에 폐쇄된 컨테이너에서 밤새 방치하였다. 그 후, 필름을 제거하고, 이것의 IR 스펙트럼을 기록하였다. 암모니아에 노출시킨 후, IR 스펙트럼에서 $2265cm^{-1}$ 에서의 니트릴 흡착 밴드는 없었으며, $1654cm^{-1}$ 에서의 강한 밴드 및 $3499cm^{-1}$ 에서의 약한 밴드가 존재하였다. 스펙트로미터에서 건조 질소의 스트림으로 1시간 동안 건조시킬 경우, 필름의 스펙트럼은 3200 내지 $3400cm^{-1}$ 의 집중된 넓은 물 밴드의 감소를 제외하고는 변화하지 않았다. 중합체 필름을 암모니아 처리 후 유동학적 변화의 증거에 대해 시험하였다. 필름의 샘플을 폴딩시키고, 원래 필름이 아래 형성되는 평행한 판 사이의 동일한 고압으로 처리하였다. 이는 실패한 압력하에 중합체를 흐르게 하는 경향이 있으며, 이는 필름이 가교되었다는 것을 나타낸다. 또한, 엘라스토머 필름은 220℃ 미만의 온도하에 재가압될 수 없으며, 이는 우수한 열적 안정도를 갖는 암모니아 유도된 화학 가교의 형성을 나타낸다.

대조군으로서, 동일한 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 제 3 필름을 밀폐된 컨테이너내에서 밤새 실온하에 수증기에 노출시켰다. 이러한 처리는 단지 물의 물리적 흡수 및 흡착으로부터 예상되는 IR 스펙트럼 변화만 초래하였다. 암모니아에 노출된 퍼플루오로엘라스토머의 IR 스펙트럼과 비교하여, 니트릴 흡착은 변화되지 않았으며, 1600 내지 $1750cm^{-1}$ 범위에서 뚜렷한 흡착은 나타나지 않았으며, 사실상 스펙트럼 차이는 단지 3200 내지 $3400cm^{-1}$ 에 집중된 넓은 물 밴드의 존재에 있다. 중합체 필름은 121℃에서 용이하게 재가압가능하며, 이는 수증기에 노출되도 가교되지 않는다는 것을 의미한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

A. (1) 테트라플루오로에틸렌, (2) 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 퍼플루오로(알콕시 비닐) 에테르 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 퍼플루오로비닐 에테르, 및 (3) 니트릴 함유 플루오르화된 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화된 비닐 에테르로 구성된 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 비경화된 퍼플루오로엘라스토머, 및

B. 불활성 지지물상에 흡착된 암모니아

를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 유기주석 화합물, 비스(아미노페놀) 화합물, 비스(아미노티오페놀) 화합물 및 테트라아민으로 구성된 군 으로부터 선택되는, (C) 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킬 수 있는 화합물을 더 포함하는 조성물.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킬 수 있는 화합물이 테트라페닐주석인 조성물.

청구항 12.

제 9 항에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킬 수 있는 화합물이 디아미노비스페놀 AF인 조성물.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킬 수 있는 화합물이 3,3'-디아미노벤지딘인 조성물.