



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월12일  
(11) 등록번호 10-1999877  
(24) 등록일자 2019년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 27/12 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)  
C08J 7/04 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7025670  
(22) 출원일자(국제) 2013년02월14일  
심사청구일자 2018년01월31일  
(85) 번역문제출일자 2014년09월15일  
(65) 공개번호 10-2014-0133579  
(43) 공개일자 2014년11월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/026091  
(87) 국제공개번호 WO 2013/123156  
국제공개일자 2013년08월22일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-030813 2012년02월15일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2011012212 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터  
(72) 발명자  
우사미 노리유키  
일본 158-8583 도쿄 세타가야-쿠 다마가와다이 2  
-초메 33-1  
(74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 가교결합성 플루오르화 탄성중합체 및 저융점 PTFE를 포함하는 플루오로중합체 조성물

(57) 요약

퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체, 융점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 가교결합체 또는 가교결합 촉진제 또는 이들의 조합을 함유하는 플루오로중합체 조성물이 제공된다. 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는 성형 물품이 또한 제공된다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

플루오로중합체 조성물로서,

퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위, 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체;

융점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌; 및

가교결합제 또는 가교결합 촉진제, 또는 이들의 조합

을 포함하고,

여기서 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 중합체는

테트라플루오로에틸렌 단위, 헥사플루오로프로필렌 단위, 및 비닐리덴 플루오라이드 단위로 이루어진 군으로부터 선택된 10 몰% 이상 99.7 몰% 이하의 적어도 하나의 유형의 단량체 단위; 및

0.3 몰% 이상 90 몰% 이하의 적어도 하나의 퍼플루오로비닐 에테르 단위

를 함유하는, 플루오로중합체 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리테트라플루오로에틸렌은 수평균 분자량이 600 이상 4000 이하인, 플루오로중합체 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 100 질량부에 대해 0.1 질량부 이상 60 질량부 이하의 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는, 플루오로중합체 조성물.

#### 청구항 4

성형 물품으로서,

제1항에 따른 플루오로중합체 조성물의 경화된 재료를 포함하고, 경화된 재료의 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는, 성형 물품.

#### 청구항 5

성형 물품의 제조 방법으로서,

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 플루오로중합체 조성물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 융점보다 낮은 온도에서 열처리함으로써 경화된 재료를 형성하는 단계; 및

경화된 재료를 폴리테트라플루오로에틸렌의 융점보다 높은 온도에서 열처리함으로써 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는 성형 물품을 형성하는 단계

를 포함하는, 성형 물품의 제조 방법.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오로중합체 조성물에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 플루오로중합체는, 그의 탁월한 내열성, 내유성, 내후성, 낮은 연료 투과성(fuel permeability), 및 높은 압축 영구 변형 저항성(compression permanent strain resistance)으로 인해, 자동차 시장, 산업 시장, 및 전기 및 전자 시장에서 패킹, 개스킷, O-링 등과 같은 다양한 유형의 실링 부재(sealing member)로 사용된다. 그러나, 금속, 플라스틱, 고무, 세라믹 등과 같은 기재에 점착 또는 접착되는 문제가 자주 있다. 다시 말하면, 플루오로중합체 부재가 장기간 동안 이들 기재와 접촉하면, 이는 플루오로중합체의 점착 또는 접착을 야기할 수 있는 문제가 있다.

[0003] 예를 들어, 반도체 제조 공정에서 사용되는 실링 부재는, 새로운 구성요소로 대체될 때, 점착 또는 접착을 통해, 발생되는 미세한 단편(분말)으로 인해 반도체 구성요소를 오염시킬 수 있거나 또는 열화된 낡은 시일(seal) 재료 단편의 부서짐 또는 떼어짐으로 인해 장비에 손상을 야기할 수 있는 가능성이 있다. 더욱이, 자주 개폐되는 실링 부재 (예컨대, 전자기 밸브)의 경우, 점착 또는 접착 - 이는 개폐될 때 아마도 고장을 유발할 것임 - 으로 인해 장비는 적절히 작동하는 것을 멈출 수 있다.

[0004] 하드 디스크 드라이브용 스톱퍼(stopper)의 경우, 유사하게는 스톱퍼와 아암(arm) 사이의 점착에 의해 오동작(malfunction)이 야기된다는 문제가 있다. 예를 들어, 점착 및 접착으로 인해 아암은 적절히 기능하지 않을 것이며, 하드 디스크 드라이브 등에 데이터를 쓰거나 읽는 것에 관해 문제가 있을 것이다. 따라서, 시일들과 다른 기재들 사이에 접촉이 있는 많은 응용에서는, 탁월한 실링 특성 외에도, 기재에 관하여 저점착성 또는 무점착성 (본 발명에서는 "저/무 점착성"으로도 지칭됨) 및 저점착성 또는 무점착성 (본 발명에서는 "저/무 점착성"으로도 지칭됨)에 대한 강한 요구가 있다. 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 달성하기 위하여 많은 방법이 제안되어 왔다.

[0005] 통상적으로, 오일 (예를 들어, 실리콘 오일)의 첨가가 다양한 유형의 기재에 대한 점착 및 접착을 감소시키는 방법으로서 일반적으로 공지되어 있다. 그러나, 이러한 추가적인 오일은 열등한 물리적 특성을 야기하고, 표면으로 누설되는 오일은 점착성이며, 일부 경우에 고무 표면에 대한 오염의 원인이 될 수 있다. 더욱이, 이러한 추가적인 오일은 생성된 가스 및 그의 변성된 침착물로 인해 하드 디스크 드라이브 등과 같은 전자 장치의 오동작 또는 부적절한 기능을 야기할 수 있다.

[0006] 일본 특허 출원 공개 제S63-291930호 (특허 문헌 1)는 불소 함유 탄성중합체 성형 물품을 개질하는 방법을 개시하는데, 이 방법에서는 불소 함유 탄성중합체의 가황처리된 성형 부품의 표면이 폴리하이드록시 화합물의 존재 하에서 2차 가황처리를 거친다. 일본 특허 출원 공개 제H01-131255호 (특허 문헌 2)는, 가황제와 가교결합시키고, 이어서 표면으로부터 침투된 가교결합제를 사용하여 성형체의 표면으로부터 내측 부분을 향해 가교결합시킴으로써 제조된, 표면 개질된 탄성중합체의 가황처리된 성형체를 개시한다. 일본 특허 출원 공개 제H10-87863호 (특허 문헌 3)는 가황처리된 불소 고무 재료를 위한 표면 처리 용액을 개시하는데, 이 표면 처리 용액은 용매 중에 가교결합제, 알칼리, 및 오늄 염을 함유하며, 여기서 가교결합제는 다이티올 화합물이다. 일본 특허 출원 공개 제S61-81437호 (특허 문헌 4)는 가황처리된 불소 고무 성형 물품을 위한 표면 처리 방법을 개시하는데, 이 방법에서는 가황처리된 불소 고무 성형 물품의 표면이 아민 또는 아민 염으로 처리된다. 일본 특허 출원 공개 제H1-190447호 (특허 문헌 5)는 아민 또는 아민 염을 사용하여 사전결정된 양의 비스아미데이트 또는 알킬우레아 화합물을 함유하는 가황처리된 불소 고무 재료를 표면 처리하기 위한 무점착성 처리 방법을 개시한다.

[0007] 일본 특허 출원 공개 제S59-71336호 (특허 문헌 6)는 성형 고무 재료를 위한 표면 처리 방법을 개시하는데, 이 방법에서는 성형 고무 재료의 표면이 질소 플라스마로 처리된다. 일본 특허 출원 공개 제2003-286357호 (특허 문헌 7)는 불소 고무 성형체를 위한 무점착성 처리 방법을 개시하는데, 이 방법에서는 포화 플루오로카본 가스의 비평형 플라스마가 불소 고무 또는 불소 고무 조성물로 제조된 가교결합 또는 비가교결합된 성형체 상에 조사된다. 일본 특허 출원 공개 제2005-82654호 (특허 문헌 8)는 불소 고무 성형체를 위한 무점착성 방법을 개시하는데, 이 방법에서 불소 고무 성형체는 사전결정된 압력을 갖고 올레핀 플루오라이드를 함유하거나 알칸 플루오라이드를 함유하는 비평형 플라스마로 조사되며, 여기서 탄소 원자수에 대한 불소 원자수의 비는 2 이하이다.

[0008] 일본 특허 출원 공개 제H01-141909호 (특허 문헌 9)는 중합체를 위한 표면 처리제를 개시하는데, 이 표면 처리제는 사전결정된 양의 규소 작용성 실릴 아이소시아네이트 및 사전결정된 양의 경화 폴리에스테르를 함유한다. 일본 특허 출원 공개 제H01-301725호 (특허 문헌 10)는 무점착성 불소 고무 조성물을 개시하는데, 여기서는 불소 고무-실리콘 반응 층이 가황처리된 불소 고무 표면 상에 형성된다.

- [0009] 일본 특허 출원 공개 제2005-206627호 (특허 문헌 11)는 금속 무점착성 퍼플루오로탄성중합체 성형체를 개시하는데, 여기서는 퍼플루오로탄성중합체 가교결합된 성형체가 비정질 불소 수지로 코팅된다.
- [0010] 일본 특허 출원 공개 제H2-261850호 (특허 문헌 12)는 사전결정된 양의 불소 수지 분말, 사전결정된 양의 유기 용매, 및 가황제가 불소 고무 내로 블렌딩되고, 이어서 불소 고무 블렌드가 열처리된 다음 성형되는 방법을 개시한다.
- [0011] 일본 특허 출원 공개 제H01-60640호 (특허 문헌 13)는 무점착성 불소 고무 조성물을 개시하는데, 여기서는 사전결정된 비스아미데이트 또는 알킬 우레아 화합물이 불소 고무에 첨가된다.
- [0012] 일본 특허 출원 공개 제2006-143977호 (특허 문헌 14)는 불소 고무 조성물을 제안하는데, 여기서는 사전결정된 양의 바륨 스테아레이트가 폴리올 가황처리된 불소 고무에 첨가된다.
- [0013] 일본 특허 출원 공개 제H06-16892호 (특허 문헌 15)는 저점착성 불소 고무의 제조 방법을 개시하는데, 이 방법에서는 산화방지 효과를 갖는 사전결정된 양의 노화방지제(anti-aging agent)가 불소 고무 블렌드에 첨가되고, 이어서 가황처리되고 성형된다.
- [0014] 일본 특허 출원 공개 제2007-284608호 (특허 문헌 16)는 무점착성 저마찰 불소 고무 조성물을 개시하는데, 여기서는 사전결정된 양의 산화아연 및 산화마그네슘이 산 수용체(acid acceptor)로서 3원 불소 고무에 첨가된다.
- [0015] 일본 특허 출원 공개 제2011-12212호 (특허 문헌 17)는 불소 고무 성형 물품을 위한 제조 방법을 개시하는데, 이 방법은 (I) (A) 테트라플루오로에틸렌/프로필렌 공중합체를 함유하는 불소 고무와 (B) 불소 수지를, 불소 수지 (B)의 용점 이상에서 혼련(knead)함으로써 가교결합성 불소 고무 조성물을 얻는 단계인 혼련 단계, (II) 가교결합성 불소 고무 조성물을 성형하고, 이어서 가교결합함으로써 가교결합된 성형 물품을 얻는 단계인 성형 및 가교결합 단계, 및 (III) 가교결합된 성형 물품을 불소 수지 (B)의 용점 이상의 온도에서 열처리함으로써 불소 고무 성형 물품을 얻는 단계인 열처리 단계를 포함한다.

### 발명의 내용

- [0016] 플루오로탄성중합체 가교결합제 용액을 사용하는 처리는 사용된 용매에 의한 가황처리된 플루오로탄성중합체 재료의 팽윤으로 인한 치수 정밀도 변동, 얻어진 저점착성 또는 무점착성의 변동, 추가의 복잡한 공정, 및 유기 용매의 사용으로 인한 안전성 및 환경적 이슈(issue)와 같은 문제를 일으킨다. 더욱이, 플라즈마 처리는 얻어진 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성의 변동에 관한 문제를 가지며, 실링 특성이 저하된다. 더욱이, 특수 처리 장비가 또한 필요하게 된다.
- [0017] 반응성 수지를 사용하는 표면 코팅은 코팅 층의 박리 또는 그에 의해 야기되는 저점착성 또는 무점착성의 감소를 방지하지 못한다.
- [0018] 플루오로탄성중합체의 특성을 유지할 수 있는 낮은 수준으로의 불소 수지의 첨가는 고무 기재에 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 용이하게 제공하지 못한다. 더욱이, 대량의 불소 수지의 첨가는 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 제공할 수 있지만, 물리적 특성의 저하에 관한 문제가 있다.
- [0019] 유기 윤활제 또는 산화방지제의 첨가는 가황처리된 고무의 물리적 특성의 저하를 방지하지 못한다. 더욱이, 사용 동안 블룸(bloom)(고무의 표면으로의 유기 윤활제 및 산화방지제의 삼출)에 관한 문제가 있으며, 삼출되어 나온 이들 입자에 의해 고무 표면 및 주변 장비의 오염이 야기될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 목적은 플루오로중합체가 원래 가진 탁월한 실링 특성 및 물리적 특성의 열화 없이 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 제공하는 플루오로중합체 조성물을 제공하는 것이다. 더욱이, 본 발명의 목적은 강한 발수성 및 발유성뿐만 아니라 낮은 마찰 특성을 갖는 표면을 제공할 수 있는 플루오로중합체 조성물을 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시 형태는 플루오로중합체 조성물을 제공하는데, 본 조성물은
- [0022] 퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위, 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체;
- [0023] 용점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌; 및
- [0024] 가교결합제 또는 가교결합 촉진제, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 유리하게 제공할 수

있는 플루오로중합체 조성물이 제공된다. 더욱이, 본 발명의 다른 실시 형태에서, 이러한 종류의 플루오로중합체 조성물의 경화된 재료를 포함하는 성형 물품이 제공되는데, 이는 유리한 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 갖는다.

## 해결하려는 과제

## 과제의 해결 수단

## 발명의 효과

## 도면의 간단한 설명

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 실시 형태 및 그의 상세한 내용이 하기에 설명된다. 본 발명의 다른 특성, 목적, 이점 등이 하기의 내용 및 첨부된 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 본 발명의 다양한 실시 형태 및 요소에 관한 내용은 달리 명백히 기재되지 않는 한 둘 이상의 태양 또는 요소의 임의의 조합을 포함하고자 하는 것이다.
- [0027] 플루오로중합체 조성물
- [0028] 본 발명의 일 실시 형태는 플루오로중합체 조성물을 제공하는데, 본 조성물은 퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체, 용점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 가교결합체 또는 가교결합 촉진제 또는 이들의 조합을 함유한다. 이러한 유형의 플루오로중합체 조성물을 사용함으로써, 폴리테트라플루오로에틸렌 층이 표면 상에 형성되고, 다양한 기재에 대해 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 갖고, 높은 발수성 및 발유성뿐만 아니라 낮은 마찰 특성을 갖는 경화된 재료가 형성될 수 있다.
- [0029] 퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체 (이하, "플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체" 또는 간단히 "중합체"로 지칭됨)는 전형적으로 탄성중합체일 수 있다.
- [0030] 퍼플루오로올레핀 단위는 화학식  $CF_2=CF-R_f$  (여기서,  $R_f$ 는 C1 내지 C8 퍼플루오로알킬을 나타냄)로 표현된 퍼플루오로올레핀으로부터 유도된 단량체 단위일 수 있다. 이들 단량체 단위는 제조 용이성 및 획득 용이성의 관점에서 바람직하다. 퍼플루오로올레핀 단위의 바람직한 예에는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 단위 및 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 단위가 포함된다.
- [0031] 부분 플루오르화 올레핀 단위는 탄성중합체의 연성을 제공하고, 저온 특성을 제공하고, 가교결합점 (crosslinking point)에서의 성형에 기여하는 것 등을 수행한다. 부분 플루오르화 올레핀 단위는 퍼플루오로올레핀 이외의 퍼할로젠화 올레핀 (예컨대, 클로로트라이플루오로에틸렌 (CTFE)), 수소화 부분 플루오르화 단량체 (예컨대, 비닐리덴 플루오라이드 (VDF)) 등일 수 있다.
- [0032] 제조 용이성 및 획득 용이성의 관점에서 바람직한 다른 실시 형태에서, 부분 플루오르화 올레핀 단위는 화학식  $CX_2=CX-R$  (여기서, X는 독립적으로 수소 또는 불소를 나타내고, R은 수소, 불소, 또는 C1 내지 C8 알킬을 나타내지만; 적어도 하나의 수소 원자 및 적어도 하나의 불소 원자가 분자 내에 존재함)로 표현된 부분 플루오르화 올레핀으로 제조된다.
- [0033] 바람직한 일 실시 형태에서, 부분 플루오르화 올레핀 단위는 비닐리덴 플루오라이드 단위이다.
- [0034] 중합체는 상기 언급된 퍼플루오로올레핀 단위 및 부분 플루오르화 올레핀 단위 외에도 다른 단량체 단위를 포함할 수 있다. 구체적인 예에는 퍼플루오로비닐 에테르로부터 유도되는 단량체 단위, 부분 플루오르화 비닐 에테르로부터 유도되는 단량체 단위, 수소화된 그러나 할로젠화되지 않은 단량체로부터 유도된 단량체 단위 (예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센 등과 같은 올레핀) 등이 포함된다. 퍼플루오로비닐 에테르의 예에



는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 (예를 들어,  $CF_2=CFOCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_3$  등), 퍼플루오로 모노- 또는 폴리-알콕시알킬 비닐 에테르 (예를 들어,  $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$  등) 등이 포함된다.

- [0035] 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 대략 5 몰% 이상 대략 100 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 15 몰% 이상 대략 85 몰% 이하의 퍼플루오르화 단량체 단위를 함유한다. 용어 퍼플루오르화 단량체 단위는 퍼플루오로올레핀 단위, 퍼플루오로비닐 에테르 단위 등을 포함한다. 중합체 내의 퍼플루오르화 단량체 단위의 함량이 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로 대략 5 몰% 이상이면, 내유성, 내용매성, 및 내화학성의 관점에서 유리할 뿐만 아니라 내열성, 내후성, 내오존성, 내광성 (내자외선성 등), 가요성, 난연성 등을 제공할 것이다. 퍼플루오르화 단량체 단위 함량은 대략 100 몰%일 수 있지만, 그 함량이, 예를 들어 대략 90 몰% 이하라면, 예를 들어 부분 플루오르화 올레핀 단위가 조합하여 사용되는 경우, 탄성중합체로서의 연성 제공, 저온 특성 제공, 가교결합점 형성 등의 효과가 더 현저해질 것이다.
- [0036] 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 대략 5 몰% 이상 대략 95 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 15 몰% 이상 대략 85 몰% 이하의 퍼플루오로올레핀 단위를 함유한다. 중합체 내의 퍼플루오로올레핀 단위의 함량이 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로 대략 5 몰% 이상이면, 내유성, 내용매성, 및 내화학성의 관점에서 유리할 뿐만 아니라 내열성, 내후성, 내오존성, 내광성 (내자외선성 등), 가요성, 난연성 등 제공할 것지만, 연성 등을 제공한다는 관점에서 대략 95 몰% 이하의 함량이 바람직하다.
- [0037] 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 대략 5 몰% 이상 대략 95 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 15 몰% 이상 대략 85 몰% 이하의 부분 플루오르화 올레핀 단위를 함유한다. 중합체 내의 부분 플루오르화 올레핀 단위의 함량이 대략 5 몰% 이상이면, 연성, 저온 특성, 충분한 가교결합점의 형성 등의 이점이 달성될 수 있다. 반면에, 중합체 내의 부분 플루오르화 올레핀 단위의 함량이 대략 95 몰% 이하이면, 내유성, 내용매성, 및 내화학성뿐만 아니라 내열성, 내후성, 내오존성 등의 관점에서 유리할 것이다.
- [0038] 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 퍼플루오로올레핀 단위 및 부분 플루오르화 올레핀 단위를 함유한다. 이 경우에, 중합체 내의 퍼플루오로올레핀 단위 및 부분 플루오르화 올레핀 단위의 바람직한 함량은 각각의 단량체 단위에 대해 전술한 바와 같다.
- [0039] 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 대략 5 몰% 이상 대략 95 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 90 몰% 이하의 퍼플루오로비닐 에테르 단위 (바람직하게는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위)를 함유한다. 중합체 내의 퍼플루오로비닐 에테르 단위의 함량이 대략 5 몰% 이상이면, 저온 특성, 연성 등의 관점에서 이점이 있을 것이고; 그 함량이 대략 95 몰% 이하이면, 내열성, 가격 등의 관점에서 이점이 있을 것이다.
- [0040] 더 바람직한 일 실시 형태에서, 중합체는 대략 1 몰% 이상 대략 99 몰% 이하, 또는 대략 5 몰% 이상 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 60 몰% 이하의 테트라플루오로에틸렌 단위, 헥사플루오로프로필렌 단위, 퍼플루오로비닐 에테르 단위, 또는 이들의 둘 이상의 유형의 조합 (이들은 퍼플루오르화 단량체 단위로 지칭됨), 및 대략 0 몰% 이상 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 5 몰% 이상 대략 85 몰% 이하, 또는 대략 10 몰% 이상 대략 80 몰% 이하의 비닐리덴 플루오라이드 단위를 함유한다.
- [0041] 바람직한 일 실시 형태에서, 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 중합체는 (1) 테트라플루오로에틸렌 단위, 헥사플루오로프로필렌 단위, 및 비닐리덴 플루오라이드 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는, 대략 10 몰% 이상 대략 100 몰% 이하의 하나 이상의 유형의 단량체 단위, 및 (2) 퍼플루오로비닐 에테르 단위 및 올레핀 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는, 대략 0 몰% 이상 대략 90 몰% 이하의 하나 이상의 유형의 단량체 단위를 함유한다. 상기 언급된 조성물은 필요에 따라 연성 및 저온 특성 중 하나 또는 둘 모두의 제어를 가능하게 한다는 관점에서 유리하다. 중합체가 퍼플루오로비닐 에테르 단위를 함유하는 경우, 연성 및 저온 특성의 관점에서 유리하다. 중합체가 올레핀 단위를 함유하는 경우, 연성의 관점에서 유리하다.
- [0042] 바람직한 일 실시 형태에서, 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 중합체는 대략 10 몰% 이상 99.7 몰% 이하의 상기 언급된 (1)의 단량체 단위, 및 대략 0.3 몰% 이상 대략 90 몰% 이하의 상기 언급된 (2)의 단량체 단위를 함유한다.

- [0043] (2)의 단량체 단위에서의 퍼플루오로비닐 에테르 단위 및 올레핀 단위는 퍼플루오로비닐 에테르 단위 및 올레핀 단위의 바람직한 구체적인 예로서 앞서 기술된 단위일 수 있다. 특히 바람직한 퍼플루오로비닐 에테르 단위에는 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르 단위, 퍼플루오로 프로폭시펜 메틸 비닐 에테르 단위, 및  $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$  등이 포함된다. 이들 단위는 연성 및 저온 특성의 관점에서 유리하다. 더욱이, 특히 바람직한 올레핀 단위에는 에틸렌, 프로필렌 등이 포함된다. 이들 단위는 고무 탄성 및 아민에 대한 저항성 등을 제공한다는 관점에서 이익이다.
- [0044] (2)의 단량체 단위에 사용되는 퍼플루오로비닐 에테르 단위의 양은, 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 바람직하게는 대략 1 몰% 이상 또는 대략 3 몰% 이상, 그리고 바람직하게는 대략 95 몰% 이하, 또는 대략 90 몰% 이하, 또는 대략 80 몰% 이하이다. (2)의 단량체 단위에 사용되는 올레핀 단위의 양은, 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 바람직하게는 대략 1 몰% 이상, 또는 대략 3 몰% 이상, 또는 대략 5 몰% 이상, 그리고 바람직하게는 대략 90 몰% 이하 또는 대략 70 몰% 이하이다.
- [0045] 중합체의 바람직한 구체적인 예에는 헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌/비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르/에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체, 헥사플루오로프로필렌/에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드/프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체 등이 포함된다.
- [0046] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체의 불소 함량은 바람직하게는 대략 30 질량% 이상 대략 76 질량% 이하, 또는 대략 40 질량% 이상 대략 75 질량% 이하, 또는 대략 45 질량% 이상 대략 74 질량% 이하이다. 대략 30 질량% 이상의 불소 함량은 플루오로중합체에 대해 유리한 이점, 예를 들어 내화학적, 내유성, 및 내열성을 달성한다는 관점에서 유리하다. 예를 들어, 불소를 함유하는 단량체의 불소 함량의 이론적 상한(upper limit)은 테트라플루오로에틸렌 단위 및 헥사플루오로프로필렌 단위의 경우에 대해 대략 76 질량%이다. 예를 들어, 대략 75 질량% 이상의 불소 함량은 탄성중합체로서의 연성, 저온 특성 등의 관점에서 유리하다.
- [0047] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체로서 시판 제품이 사용될 수 있다. 더욱이, 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제와 사전 블렌딩된 시판 중합체 블렌드가 또한 사용될 수 있다. 시판 제품의 예에는 FC-2181, FC-2120, FC-2121, FC-2122, FC-2123, FC-2144, FC-2170, FC-2174, FC-2176, FC-2177, FC-2179, FLS-2530, FE-5610, FE-5620, FE-5621, FE-5640, FE-5641, FE-5660, FC-2211, FC-2145, FC-2230, FC-2178, 및 FC-2260 (모든 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체)(스미토모 쓰리엠(Sumitomo 3M)(일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함), FT-2320, FT-2350, FE-5730, FE-5840, FE-5831, FT-2430, FT-2481, FLS-2650, FPO-3740, 및 FPO-3741 (모든 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체)(스미토모 쓰리엠(일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함), BRE-7231 (비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체)(스미토모 쓰리엠(일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함), LTFE-6400 (비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체), PFE60X, PFE80X, PFE90X, PFE131T, PFE133TB, 및 PFE81T (모든 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체)(쓰리엠(미국 미네소타주 소재)으로부터 입수가가능함) 등이 포함된다.
- [0048] 추가 중합체
- [0049] 플루오로중합체 조성물은, 전술한 바와 같은 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체 외에도, 플루오르화 올레핀 단위를 포함하지 않는 하나 또는 둘 이상의 유형의 추가 중합체를 포함할 수 있다. 추가 중합체는 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 추가 중합체는 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체와 블렌딩될 수 있다.
- [0050] 일반적으로, 추가 중합체의 중합체 단위는 상기 언급된 다양한 유형의 단량체 단위 중에서 플루오르화 올레핀 단위 (예컨대, 퍼플루오로올레핀 단위 및 부분 플루오르화 올레핀 단위) 이외의 중합체 단위이다.
- [0051] 예를 들어, 추가 중합체는 본 발명에 사용되는 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제와 배합함으로써 본 발명의 플루오로중합체 조성물에 원하는 특성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 퍼옥사이드 경화제 및 퍼옥사이드 경화에 적합한 추가 중합체와 배합함으로써 플루오로중합체 조성물의 물리적 안정성 (예를 들어, 저온 특성)이 개선될 수 있다. 이러한 유형의 추가 중합체를 사용함으로써 경제적 효과와 함께, 얻어진 플루오로중합체 조성물의 열적 안정성과 물리적 안정성 사이에 균형이 달성될 수 있다.

- [0052] 추가 중합체가 사용된다면, 플루오로중합체 조성물 내에 함유될 때, 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체의 질량비는 플루오르화 올레핀 단위를 포함하는 중합체와 추가 중합체의 전체 (이하, 중합체 성분으로도 지칭됨)에 대해 바람직하게는 대략 20 질량% 이상 또는 대략 40 질량% 이상이다. 마찬가지로 이러한 경우에도, 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 갖는 경화된 재료를 형성할 수 있는 플루오로중합체 조성물이 달성될 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 플루오로중합체 조성물을 함유하는 중합체 성분은 단순히 플루오르화 올레핀 단위만을 함유하는 중합체이다.
- [0053] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체 및 선택적인 추가 중합체는 통상적으로 공지된 방법을 사용하여 생성될 수 있다. 예를 들어, 중합 공정은 수성 에멀전 중합 또는 유기 용매 중에서의 용액 중합을 사용하여 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있다. 둘 이상의 유형의 중합체의 블렌드를 생성할 때, 둘 이상의 중합체의 라텍스가 선택된 비율로 블렌딩되고, 이어서 그 블렌드가 응집되고 건조된다. 대안적으로, 이들 중합체는 기계적 믹서 (예컨대, 롤러 밀, 혼련기 등) 내에서 함께 블렌딩될 수 있다.
- [0054] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체 및 선택적인 추가 중합체 내의 말단 기의 유형 및 양은 특정되지 않는다. 예를 들어, 중합체는 과황산암모늄 또는 금속 과황산염 (나트륨 염, 칼륨 염 등)/아황산염 시스템 등으로부터 생성된  $\text{SO}_3^-$  말단 기를 함유할 수 있다. 더욱이, 중합체는 중합 개시제 시스템, 예컨대 과황산암모늄 또는 금속 과황산염 (나트륨 염, 칼륨 염 등)에 의해 생성된  $\text{COO}^-$  말단 기를 함유할 수 있다. 더욱이, 중합체는, 예를 들어 플루오로설포네이트 중합 개시제 시스템 또는 유기 퍼옥사이드를 사용함으로써 생성된 "중성"(neutral) 말단 기를 함유할 수 있다. 말단 기의 수는 선택적인 사슬 전달제를 사용함으로써 크게 감소될 수 있다. 필요하다면,  $\text{SO}_3^-$  및  $\text{COO}^-$ 와 같은 강한 극성 말단 기의 존재가, 예를 들어 가공성을 개선하기 위하여 최소한으로 억제될 수 있다. 더욱이, 필요하다면,  $\text{COO}^-$  또는 다른 불안정한 말단 기의 양이, 일반적으로 공지된 2차 공정 (예컨대, 탈카르복실화, 2차 플루오르화 등)에 의해 감소될 수 있다. 더욱이, 요오드가 중합체 분자의 분자 말단에 결합된 중합체는 사슬 전달제로서 플루오로알킬 요오다이드와 배합함으로써 얻어질 수 있으며, 이러한 유형의 중합체가 또한 허용가능하다.
- [0055] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체 및 선택적인 추가 중합체는 경화 부위를 함유할 수 있다. 경화 부위는 할로젠, 질소 함유 경화 부위 단량체에 의해 유도된 공중합체 부위 등일 수 있다. 질소 함유 경화 부위 단량체는 질소 함유 경화 부위 (또는, 다시 말해서, 질소를 함유하고 경화 반응에 기여하는 성분 모이어티 (moiety))를 함유하는 단량체이다. 따라서, 질소 함유 경화 부위는 중합체의 경화 특성에 기여한다. 질소 함유 경화 부위는 니트릴, 이미네이트, 아미딘, 아미드, 이미드, 또는 아민-옥사이드 기 등일 수 있다. 바람직한 일 실시 형태에서, 질소 함유 경화 부위 단량체는 부분 또는 완전 플루오르화된다.
- [0056] 한편, 할로젠은 퍼옥사이드 경화 반응에 기여한다. 할로젠은 중합체 성분의 분자 사슬 내에 및/또는 말단 부위에 존재할 수 있다. 할로젠은 전형적으로 브롬 또는 요오드이다. 중합체 성분의 분자 사슬 내의 부위에 할로젠을 도입하는 방법은 바람직하게는 공중합이다. 할로젠의 도입은, 중합체 성분을 포함하는 단량체 단위가 하기의 단량체 단위를 포함하는 경우 달성될 수 있다: 브로모- 또는 요오도-플루오로올레핀, 예컨대 브로모다이플루오로에틸렌, 브로모트라이플루오로에틸렌, 요오도트라이플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-다이플루오로에틸렌, 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 등; 브로모- 또는 요오도-플루오로비닐 에테르, 예컨대  $\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  등; 및 플루오르화되지 않은 브로모- 또는 요오도-올레핀, 예컨대 비닐 브로마이드 및 4-브로모-1 부텐 등.
- [0057] 경화 부위는 중합체 성분의 분자 사슬 상의 말단 부위일 수 있다. 예를 들어, 할로젠은 사슬 전달제 또는 중합 개시제를 사용함으로써 말단 위치에 도입될 수 있다. 일반적으로, 중합체를 제조할 때, 적절한 사슬 전달제가 반응 매질 내에 도입되거나, 그렇지 않으면 적절한 중합 개시제와 함께 도입함으로써 경화 부위가 말단 부위에 도입된다. 예를 들어, 퍼옥사이드 경화 반응에 적합한 할로젠 (예컨대, 요오드)을 분자 말단에 도입하는 방법은 사슬 전달제로서 상기 언급된 플루오로알킬 요오다이드를 사용하여 중합시키는 방법일 수 있다. 구체적으로, 중합체 말단 상에 요오드를 함유하는 중합체는  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$  등을 사용함으로써 얻어질 수 있다. 플루오로알킬 요오다이드는 모든 수소가 불소로 치환된 퍼플루오로알킬 요오다이드일 수 있거나, 또는 수소를 일부 함유할 수 있다. 더욱이, 1개, 2개, 또는 그 초과 요오드가 허용가능하다. 마찬가지로 이러한 경우에도, 퍼옥사이드 경화 부위로서 요오드 및/또는 브롬을 함유하는 상기 언급된 단량체를 사용함으로써 공중합이 가능하다.



- [0058] 중합체 성분은 둘 이상의 유형의 경화 부위의 조합을 가질 수 있다. 예를 들어, 질소 함유 경화 부위, 예컨대 니트릴 기 함유 경화 부위와 함께, 피옥사이드 경화 반응에 기여할 수 있는 할로젠을 함유하는 중합체 성분을 포함하는 것이 유용하다.
- [0059] 경화 부위의 총량은 바람직하게는 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위 내에 있지만, 그 양은 바람직하게는 대략 0.01 몰% 이상 대략 20 몰% 이하, 또는 대략 0.1 몰% 이상 대략 10 몰% 이하이다.
- [0060] 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체 및 선택적인 추가 중합체의 무니 점도(Mooney viscosity)(ML 1+10, 100℃)는 특별히 제한되지 않지만, 경화된 재료의 유리한 물리적 특성 등을 달성한다는 관점에서 바람직하게는 대략 1 이상이며, 미경화 재료의 가공성(예를 들어, 혼련 특성, 경화 동안의 유동 특성, 압출 특성 등)의 관점에서 바람직하게는 대략 300 이하이며, 대략 3 이상 대략 280 이하, 또는 대략 5 이상 대략 250 이하일 수 있다. 무니 점도는 (JIS K6300에 따라) 무니 점도계를 사용하여 측정된 값이다.
- [0061] 플루오로중합체 조성물은 융점이 대략 200℃ 이상 대략 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하, "저융점 PTFE"로도 지칭됨)을 함유한다. 본 발명의 일 실시 형태에 따른 플루오로중합체 조성물은 융점이 상기 언급된 특정 범위 내에 있는 저융점 PTFE를 함유한다. 저융점 PTFE는 플루오로중합체 조성물로부터 제조된 경화된 재료를 성형할 때 복잡한 작업을 필요로 하지 않고도 경화된 재료의 표면으로 이동되도록 할 수 있다. 이러한 경화된 재료를 포함하는 성형 물품은 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 가지며, 이에 따라 유리한 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 가질 것이다. 더욱이, 저융점 PTFE는 전술한 바와 같이 경화된 재료의 표면으로 이동할 수 있으며, 이에 따라 소량을 사용하여 유리한 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성이 달성될 수 있다. 다시 말해서, 점착성을 방지하기 위해 통상적으로 사용되는 바와 같이, (전형적으로 융점이 대략 327℃인) PTFE의 목적을 달성하기 위하여 대량의 PTFE의 첨가가 필요하지는 않다. 따라서, 본 발명의 실시 형태에 따르면, 플루오로중합체 조성물을 사용하여 성형된 성형 물품에, 플루오로중합체의 원래의 특성의 손실 없이, 발수성, 발유성, 및 낮은 마찰 특성이 제공되면서 점착성 및 접착성이 감소된다.
- [0062] 더욱이, PTFE는 단지 탄소 및 불소만을 함유하고, 다양한 기재와의 상호작용 또는 반응을 유도할 수 있는 작용기를 본질적으로는 함유하지 않으며, 이에 따라 점착성 및 접착성을 감소시키는 효과가 월등하다.
- [0063] 저융점 PTFE의 융점은, 유리하게는 이동을 달성하고, 성형 물품 상에 충분한 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 형성하고, 탈착(desorption)을 방지하면서 유리하게는 중합체 성분의 원래의 특성을 유지한다는 관점에서, 대략 200℃ 이상이다. 더욱이, 중합체 성분의 열분해를 통한 원래의 특성의 손실을 억제하고 저융점 PTFE의 증발을 억제한다는 관점에서, 융점은 대략 300℃ 이하이다. 본 발명에서, 융점은 DSC, DTA 등과 같은 시차 열 분석 동안 흡열 피크 온도(endothermic peak temperature)에 대해 얻어진 값이거나, JIS K6220-1, 2 (2001년판)에 따라 시각적 평가 (이하, "시각적 방법"으로도 지칭됨)에 의해 측정된 용융 온도(온도 범위로서 측정됨)이다. 더욱이, 본 발명에서, 특정 융점 범위를 갖는 물질이 기술되는 경우, 상기 언급된 측정 방법 중 적어도 하나에 의해 얻어진 융점 값은 특정 융점 범위 내에 포함된 물질임을 나타낸다.
- [0064] 바람직한 일 실시 형태에서, 저융점 PTFE는 수평균 분자량이 대략 600 이상 대략 4000 이하이다. 경화된 재료의 성형시 열로 인한 저융점 PTFE의 증발 또는 분해를 방지한다는 관점에서 대략 600 이상의 수평균 분자량이 유리하고, 저융점 PTFE 이동이 경화된 재료의 표면 쪽으로 유리하게는 진행될 것이라는 관점에서 대략 4000 이하의 수평균 분자량이 유리하다. 수평균 분자량은 DI-MS (direct introduction mass spectrometry, 직접 도입 질량 분석)를 사용하여 측정된 값이다.
- [0065] 플루오로중합체 조성물 내의 저융점 PTFE의 양은, 중합체 성분 (또는 다시 말해서, 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체와 선택적인 추가 중합체의 전체) 100 질량부를 기준으로, 바람직하게는 대략 0.05 질량부 이상 또는 대략 0.1 질량부 이상이고, 바람직하게는 대략 60 질량부 이하, 또는 대략 40 질량부 이하, 또는 대략 10 질량부 이하이다. 저융점 PTFE의 양이 대략 0.05 질량부 이상 또는 대략 0.1 질량부 이상이면, 유리한 저점착성 또는 무점착성 및 저점착성 또는 무점착성을 달성한다는 관점에서 이점이 있고; 그 양이 대략 60 질량부 이하이면, 중합체 성분의 원래의 물리적 특성을 유리하게 유지한다는 관점에서 이점이 있다.
- [0066] 저융점 PTFE의 바람직한 시판 제품의 예에는 세프랄 루브(CEFRAL LUBE) V (센트럴 글라스(Central Glass)로부터 입수가 가능함, 시각적 방법을 사용하여 융점이 200 내지 280℃임)가 포함된다.
- [0067] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 플루오로중합체 조성물은 가교결합제, 가교결합 촉진제, 또는 이들의 조합을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 가교결합제 및 공-가교결합제의 조합이 사용될 수 있다. 가교결합제, 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라, 선택적인 공-가교결합제의 유형 및 양은 플루오로중합체를 가교결합시키는 능력을

갖는 다양한 화합물로부터, 중합체 성분의 조성에 기초하여 당업자에 의해 적절하게 선택될 수 있지만, 적합한 예가 하기에 기재된다.

[0068] 가교결합체의 첨가량은, 중합체 성분 (또는 다시 말해서, 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체와 선택적인 추가 중합체의 전체) 100 질량부를 기준으로, 바람직하게는 대략 0.05 질량부 이상 또는 대략 0.1 질량부 이상 대략 20 질량부 이하, 또는 대략 0.2 질량부 이상 대략 10 질량부 이하이다. 가교결합이 유리하게 진행될 것이고 원하는 물리적 특성을 갖는 경화된 재료가 얻어질 것이라는 관점에서뿐만 아니라 가교결합 속도가 원하는 수준일 것이라는 관점에서 0.05 질량부 이상의 첨가량이 유리하고, 가교결합 밀도가 원하는 수준으로 제어된다는 관점에서 그리고 과도한 가교결합 속도가 방지될 수 있다는 관점에서 20 질량부 이하의 첨가량이 유리하다. 가교결합체 및 공-가교결합체가 조합하여 사용된다면, 가교결합체 및 공-가교결합체의 전체 첨가량은 상기 언급된 범위 내에 있을 수 있다. 더욱이, 경화 부위에 따라, 가교결합체가 사용되지 않는 경우가 있다. 예를 들어, 니트릴 기 (시아노 기)가 경화 부위인 경우, 니트릴 기는 가교결합 촉진제만을 사용하여 함께 반응할 수 있으며 가교결합되어 트리아진 고리 등을 형성할 수 있다.

[0069] 가교결합 촉진제는 개별적으로 또는 가교결합체와 조합하여 사용될 수 있다. 가교결합 촉진제의 첨가량은, 중합체 성분 100 질량부를 기준으로, 바람직하게는 대략 0.01 질량부 이상 또는 대략 0.05 질량부 이상 대략 20 질량부 이하, 또는 대략 0.1 질량부 이상 대략 15 질량부 이하이다. 충분한 가교결합 촉진 효과가 얻어질 것이고 원하는 물리적 특성을 갖는 경화된 재료가 얻어질 것이라는 관점에서뿐만 아니라 가교결합 속도가 원하는 수준일 것이라는 관점에서 0.01 질량부 이상의 첨가량이 유리하고, 가교결합 밀도가 원하는 수준으로 제어된다는 관점에서 그리고 과도한 가교결합 속도가 방지될 수 있다는 관점에서 20 질량부 이하의 첨가량이 유리하다.

[0070] 더욱이, 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체의 필요량이 선택되는 특정 성분들에 의해 영향을 받게 될 가능성이 있다. 예를 들어, 충전제를 함유하지 않는 유사한 조성에 비하여, 선택되는 충전제의 유형 및/또는 양에 따라 경화가 가속되거나 방해될 수 있는 가능성이 있으며, 이에 따라 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제의 양뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체의 양을 적절하게 조정해야 할 필요가 있을 것이다. 이러한 유형의 조정은 당업자에게 일반적으로 공지되어 있다.

[0071] 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제의 유형뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체의 유형은 중합체 성분의 조성에 의해 제어된다. 더욱이, 상이한 가교결합체가 조합하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 경화 부위를 갖는 제1 중합체 및 경화 부위를 갖지 않는 제2 중합체를 함유하는 블렌드가 사용되는 경우, 제1 선택된 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 임의의 선택적인 공-가교결합체의 유효량을 사용하여 제1 중합체를 가교결합시키고, 제2 선택된 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 임의의 선택적인 공-가교결합체의 유효량을 사용하여 제2 중합체를 가교결합시킨다. 제1 및 제2 선택된 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체는 일 유형의 가교결합 화합물이거나 둘 이상의 유형의 가교결합 화합물의 조합일 수 있다. 더욱이, 제1 및 제2 선택된 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체는 동일한 성분일 수 있거나 또는 상이한 화합물일 수 있다. 다시 말해서, 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체의 복수의 유형 중 적어도 하나의 유형은 중합체의 적어도 하나의 유형에 대해 가교결합 효과를 가져야 한다.

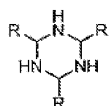
[0072] 가교결합체의 예에는 폴리올 화합물, 폴리티올 화합물, 폴리아민 화합물, 아미딘 화합물, 비스아미노페놀 화합물, 옥심 화합물, 유기금속 화합물, 암모니아 생성 화합물, 퍼옥사이드 화합물 등이 포함된다. 더욱이, 공-가교결합체가 가교결합체의 일부로서 사용될 수 있다. 공-가교결합체의 예에는 시아누레이트 화합물, 다가불포화 화합물, 비닐 화합물, 비스올레핀 화합물 등이 포함된다.

[0073] 이들 중, 바람직한 가교결합체의 예에는 폴리올 화합물, 폴리아민 화합물, 아미딘 화합물, 비스아미노페놀 화합물, 옥심 화합물, 유기금속 화합물, 암모니아 생성 화합물, 퍼옥사이드 화합물 등이 포함된다.

[0074] 일반적으로, 중합체의 유형에 따라, 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체를 선택하는 데 있어서 예는 제한되지 않지만, 전형적인 예가 하기에 제시되어 있다. 예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드 시스템 (2원 시스템 또는 3원 시스템)의 경우, 폴리올 화합물, 폴리아민 화합물, 폴리티오렌 화합물, 퍼옥사이드 화합물 등이 바람직하다. 저온 유형 비닐리덴 플루오라이드 시스템의 경우, 퍼옥사이드 화합물이 바람직하다. 테트라플루오로에틸렌-프로필렌 불소 고무 (2원) 시스템의 경우, 퍼옥사이드 화합물 등이 바람직하다. 테트라플루오로에틸렌-프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 불소 고무 (3원) 시스템의 경우, 퍼옥사이드 화합물, 폴리올 화합물, 폴리아민 화합물, 폴리티올 화합물 등이 바람직하다. 퍼플루오로탄성중합체 시스템의 경우, 퍼옥사이드 화합물, 유기금속 화합물, 아미딘 화합물, 비스아미노페놀 화합물, 옥심 화합물, 암모니아 생성

화합물 등이 바람직하다.

- [0075] 바람직한 공-가교결합체의 예에는 비닐 화합물, 시아누레이트 화합물, 다가불포화 화합물 등이 포함된다.
- [0076] 바람직한 폴리올 화합물의 예에는 2,2-비스(4-하이드록시페닐) 헥사플루오로프로판, 4,4'-다이하이드록시 다이페닐 설펜, 4,4'-다이아이소프로필리덴 다이페놀 등이 포함된다.
- [0077] 바람직한 폴리티올 화합물의 예에는 2-다이부틸 아미노-4,6-다이메르캅토-s-트라이아진, 2,4,6-트라이메르캅토-s-트라이아진 등이 포함된다.
- [0078] 바람직한 폴리아민 화합물의 예에는 헥사메틸렌 다이아민 카르바메이트, N,N'-다이신나릴리덴-1,6-헥산다이아민, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실아민) 카르보네이트 등이 포함된다.
- [0079] 바람직한 아미딘 화합물의 예에는 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔의 p-톨루엔 설펜네이트 염 등이 포함된다.
- [0080] 바람직한 비스아미노페놀 화합물의 예에는 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)-헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-페닐아미노) 페닐] 헥사플루오로프로판 등이 포함된다.
- [0081] 바람직한 옥심 화합물의 예에는 비스아미노 옥심, 비스아미드 옥심 등이 포함된다.
- [0082] 유기금속 화합물의 바람직한 예에는 비소, 안티몬, 또는 주석을 함유하는 화합물, 예컨대 알릴-주석, 프로파르길-주석, 트라이페닐-주석, 알레닐-주석, 및 테트라페닐-주석뿐만 아니라 트라이페닐 주석 하이드록사이드 등이 포함된다.
- [0083] 암모니아 생성 화합물의 바람직한 예에는 주위 조건 하에서는 고체 또는 액체이지만 경화 조건 하에서는 암모니아를 생성하는 화합물이 포함된다. 바람직한 예에는 헥사메틸렌 테트라아민 (유포트로핀), 다이시안다이아미드, 및 화학식  $A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$  (여기서,  $A^{w+}$ 는 금속 양이온, 예컨대  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cu^+$ , 또는  $Ni^{2+}$ 를 나타내고; w는 금속 양이온의 원자가와 동가이고;  $Y^{w-}$ 는 반대 이온, 전형적으로는 할로젠, 설페이트, 니트레이트, 아세테이트 등을 나타내고; x는 1 내지 대략 7의 정수를 나타냄)에 따른 형태를 갖는 금속 함유 화합물이 포함된다.
- [0084] 다른 암모니아 생성 화합물의 예에는 치환 또는 비치환된 트라이아진 유도체, 예를 들어 하기 화학식에 따른 화합물이 포함된다:
- [0085] [화학식 1]



- [0086]
- [0087] (여기서, R은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 대략 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬, 아릴, 또는 아르알킬 기를 나타냄). 유용한 트라이아진 유도체의 구체적인 예에는 헥사하이드로-1,3,5-s-트라이아진 및 아세트알데하이드 암모니아 삼량체가 포함된다.
- [0088] 바람직한 피옥사이드 화합물은 일반적으로 경화 온도에서 자유 라디칼을 생성하는 것들이다. 다이알킬 피옥사이드 및 비스(다이-알킬 피옥사이드)가 특히 바람직한데, 그 이유는 이들 화합물이 50°C 초과 온도에서 분해되기 때문이다. 많은 경우에, 피옥사이드 산소 원자를 갖는 3차 탄소 원자를 함유하는 다이-tert-부틸 피옥사이드가 바람직하다. 이러한 유형의 가장 유용한 피옥사이드의 예에는 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸피옥시)헥센-3 및 2,5-다이메틸-2,5-다이(tert-부틸피옥시)헥산이 포함된다. 이러한 유형의 화합물로서 선택될 수 있는 다른 피옥사이드에는 다이쿠밀 피옥사이드, 다이벤조일 피옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, α, α'-비스(t-부틸피옥시-다이아이소프로필벤젠), 다이[1,3-다이메틸-3-(t-부틸피옥시)-부틸]카르보네이트 등이 포함된다. 일반적으로, 중합체 성분 100 질량부에 대해 대략 1 내지 대략 3 질량부의 피옥사이드가 사용된다.
- [0089] 비닐 화합물은 피옥사이드 가교결합체와 조합하여 공-가교결합체로서 유리한 가교결합에 기여한다. 일반적으로, 유리한 비닐 화합물의 예에는 일반 화학식  $CH_2=CHR_fCH=CH_2$  (여기서,  $R_f$ 는  $C_1$  내지  $C_8$  직쇄 또는 분지형의 적어도 부분 플루오르화된 알킬렌, 사이클로알킬렌, 또는 옥시알킬렌을 나타냄)로 표현되는 화합물이 포함된다. 더욱이, 상기 화학식에서, 하나 또는 복수의 수소 원자는 할로젠 원자, 예컨대 불소로 치환될 수 있다.

유사하게는,  $\text{CH}_2=\text{CHR}_f-$  (여기서,  $\text{R}_f$ 는 상기에 정의된 바와 같음)의 측쇄를 갖는 중합체 및 상기 화학식 내의 하나 또는 복수의 수소 원자가 할로젠 원자, 예컨대 불소로 치환된 중합체가 또한 유용하다.

[0090] 또한, 시아누레이트 화합물이 퍼옥사이드 가교결합체와 조합하여 공-가교결합체로서 유리한 가교결합에 기여한다. 시아누레이트 화합물의 예에는 트라이알릴 시아누레이트, 트라이알릴 아이소시아누레이트, 트라이(메틸알릴)아이소시아누레이트, 트라이(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아누레이트, 트라이비닐 아이소시아누레이트 등이 포함된다. 특히 유용한 시아누레이트 화합물에는 트라이알릴 아이소시아누레이트 및 트라이(메틸알릴)아이소시아누레이트가 포함된다.

[0091] 다가불포화 화합물은 퍼옥사이드 가교결합체와 조합하여 공-가교결합체로서 작용함으로써 유리한 경화에 기여한다. 다가불포화 화합물의 예에는 2가 금속 아크릴레이트, 2가 금속 메타크릴레이트,  $\text{N,N}'$ -m-페닐렌다이말레이미드, 트라이알릴 트라이멜리테이트 등이 포함된다. 특히 유용한 다가불포화 화합물에는 아연 아크릴레이트 및 아연 메타크릴레이트가 포함된다.

[0092] 가교결합 촉진제의 예에는 유기 오늄 화합물, 설펜 화합물, 설폭사이드 화합물 등이 포함된다. 이들 중, 바람직한 예는 유기 오늄 화합물이다.

[0093] 유기 오늄 화합물은 바람직하게는 폴리올 가교결합체, 폴리티올 가교결합체 등과 배합되며, 바람직한 예에는 4차 암모늄 염, 4차 포스포늄 염, 옥소늄 염, 설포늄 염 등이 포함된다. 더 구체적인 예에는 트라이페닐벤질 포스포늄 클로라이드, 8-벤질-1,8-다이아자바이사이클로 [5,4,0]-7-운데세늄 클로라이드 등이 포함된다.

[0094] 기타 성분

[0095] 플루오로중합체 조성물은 또한 상기 언급된 성분들에 더하여 다양한 첨가제를 함유할 수 있다. 첨가제의 예에는 사용되는 가교결합체 및/또는 가교결합 촉진제와 유리하게 배합되는 가교결합 보조제 및/또는 가교결합 촉진 보조제, 충전제 (예컨대, 카본 블랙, 아연화(flower of zinc), 실리카, 규조토, 실리케이트 화합물 (점토, 활석, 월라스토나이트 등), 탄산칼슘, 산화티타늄, 침전 황산바륨, 산화알루미늄, 운모, 산화철, 산화크롬, 플루오로중합체 충전제 등), 가스제, 윤활제 (흑연, 이황화몰리브덴 등), 이형제 (지방산 에스테르, 지방산 아미드, 지방산 금속, 저분자량 폴리에틸렌 등), 착색제 (시아닌 그린 등), 및 플루오로중합체 조성물을 배합할 때 일반적으로 사용되는 가공 보조제 등이 포함된다. 그러나, 이들 첨가제는 바람직하게는 의도된 사용 조건 하에서 충분히 안정하다.

[0096] 더욱이, 카본 블랙은 인장 응력, 인장 강도, 신율, 경도, 내마모성, 도전율(conductivity), 가공성 등과 같은 플루오로중합체 조성물 특성들 사이의 균형을 달성하기 위해 사용될 수 있다. 바람직한 예에는 제품 번호 N-991, N-990, N-908, 및 N-907 (미디엄 서멀 블랙(medium thermal black))의 MT 블랙; FEF N-550; 및 큰 직경의 퍼니스 블랙(furnace black) 등이 포함된다. 카본 블랙이 사용되는 경우, 그 양은 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체와 추가 중합체의 총량 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 대략 0.1 내지 대략 70 질량부(phr)이다. 이러한 범위는 큰 입자의 퍼니스 블랙이 사용되는 경우에 특히 바람직하다.

[0097] 플루오로중합체 조성물은 또한 하나 또는 복수의 유형의 산 수용체를 함유할 수 있다. 그러나, (반도체 응용과 같이) 추출가능한 금속 화합물의 존재가 바람직하지 않다면, 무기 산 수용체의 사용은 최소화되어야 하며, 바람직하게는 이들은 전혀 사용되지 않아야 한다. 예를 들어, 무기 산 수용체를 사용하지 않는 제형을 갖는 경화 조성물이 반도체 소자를 제조하기 위한 실링 재료 및 개스킷, 물, 고온수 등과 접촉하는 실링 재료, 및 자동차 응용과 같은 고온 분야를 위한 실링 재료에 특히 유용하다.

[0098] 일반적으로 사용되는 산 수용체의 예에는 산화아연, 수산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 하이드로탈사이트, 이산화규소 (실리카), 산화납 등이 포함된다. 이들 화합물은 일반적으로 HF 및 다른 산과 결합하기 위해 사용된다. 아마도 이들 산은, 플루오로중합체 조성물을 사용하여 성형 물품의 성형시 경화 공정 동안 직면할 수 있는 고온에서 또는 플루오로중합체 등의 기능을 나타내는 온도에서 생성될 것이다.

[0099] 플루오로중합체 조성물은 제형 성분들, 또는 다시 말해서 플루오르화 올레핀 단위를 함유하는 중합체, 선택적인 추가 중합체, 저융점 PTFE, 가교결합체 및/또는 가교결합된 촉진제뿐만 아니라 선택적인 공-가교결합체 및 선택적인 다른 유형의 첨가제를 배합함으로써 생성될 수 있다. 더 구체적으로는, 필요량의 저융점 PTFE, 필요량의 가교결합체 및/또는 가교결합된 촉진제뿐만 아니라 필요량의 선택적인 첨가제를 중합체 성분에 첨가하고, 이어서 플루오로중합체 조성물의 제형 성분들을 임의의 일반적인 고무 혼합 장치를 사용하여 충분히 블렌딩, 또는 다시 말해서 배합한다. 이러한 장치의 예에는 밀봉형 믹서(sealed mixer)(예컨대, 혼련기 및 뱅버리 믹서



(Banbury mixer)), 롤러 밀, 및 다른 단순 혼합 장치가 포함된다. 전형적으로, 혼합 동안의 혼합 온도는 바람직하게는 대략 120℃를 초과하지 않는다. 혼합 동안, 다른 성분들을 바람직하게는 중합체 성분 중에 균일하게 분산시킨다.

[0100] 플루오로중합체 조성물의 경화된 재료를 포함하는 성형 물품

[0101] 본 발명의 다른 실시 형태는 본 발명에 따른 플루오로중합체 조성물의 경화된 재료를 포함하는 성형 물품을 제공하며, 이러한 성형 물품은 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는다. 본 발명의 플루오로중합체 조성물은 O-링, 개스킷, 튜브, 시트류, 필름, 실링 재료 등과 같은 성형 물품을 제조하기에 유용하다.

[0102] 본 발명의 다른 실시 형태는 성형 물품의 제조 방법을 제공하는데, 본 방법은 용점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌 (또는 다시 말해서, 본 발명의 저융점 PTFE)의 용점보다 낮은 온도에서 플루오로중합체 조성물을 열처리함으로써 경화된 재료를 형성하는 단계, 및 이어서 경화된 재료를 폴리테트라플루오로에틸렌의 용점보다 높은 온도에서 열처리함으로써 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는 성형 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0103] 이러한 방법을 위한 전형적인 절차가 하기에 제시되어 있다. 본 발명에서, 어구 "저융점 PTFE의 용점보다 높은 온도"는 (온도 범위로서 측정된) 시각적 방법을 이용한 용융 온도의 최소값 또는 시차 열 분석에 의해 결정된 흡열 피크 온도 중 어느 하나로부터 임의적으로 선택된 기준 온도(reference temperature)보다 높은 온도를 지칭한다는 것을 알아야 한다. 더욱이, 어구 "저융점 PTFE의 용점보다 낮은 온도"는 상기에 정의된 기준 온도보다 낮은 온도를 지칭한다.

[0104] 먼저, 저융점 PTFE의 용점보다 낮은 온도에서 플루오로중합체 조성물을 (본 발명에서는 예비 경화로 지칭되는) 열처리를 함으로써 경화된 재료를 형성한다. 구체적으로는, (예를 들어, 압력 하에서) 전술한 바와 같은 플루오로중합체 조성물의 제형 성분들을 배합함으로써 얻어진 혼합물을 가열 및 성형함으로써 경화된 재료를 형성한다. 이 혼합물을 (예를 들어, 필름, 튜브, 또는 호스의 형상으로) 압출하거나 또는 (예를 들어, 시트 또는 O-링 형상으로) 성형함으로써 가공 및 성형한다. 예비 경화는 적절한 압력에서 원하는 기간 동안 혼합물을 경화 시키기에 충분한 온도에서 통상적으로 수행된다. 예비 경화 온도는 바람직하게는 대략 95℃ 이상 대략 230℃ 이하, 또는 대략 150℃ 이상 대략 205℃ 이하이다. 예비 경화 시간은 바람직하게는 대략 1분 이상 대략 15시간 이하, 또는 대략 5분 이상 대략 30분 이하이다. 통상적으로, 대략 700 kPa 내지 대략 21,000 kPa의 압력이 주형 내에서 혼합물에 가해진다. 주형은 먼저 이형제로 코팅되고, 이어서 소성될 수 있다.

[0105] 저융점 PTFE에 대한 기준 온도와 기준 온도보다 낮은 예비 경화 온도 사이의 온도차는 바람직하게는 대략 5℃ 이상 대략 200℃ 이하, 또는 대략 5℃ 이상 대략 180℃ 이하, 또는 대략 5℃ 이상 대략 160℃ 이하이다. 상기 언급된 온도차가 대략 5℃ 이상이면, 저융점 PTFE의 용융이 유리하게 방지될 수 있으며, 저융점 PTFE가 균일하게 분산된 경화된 재료가 형성될 수 있다. 반면에, 온도차가 대략 200℃ 미만이면, 배합된 재료의 유동성이 유리하게 유지될 수 있으며, 따라서 원하는 형상을 갖는 경화된 재료가 용이하게 형성될 수 있다.

[0106] 예비 경화에 의해 얻어진 경화된 재료는 저융점 PTFE의 용점보다 높은 온도에서 (본 발명에서는 2차 경화로 지칭되는) 열처리를 수행한다. 그럼으로써, 저융점 PTFE가 용융된다. 더욱이, 저융점 PTFE는 그의 저 표면 에너지로 인해 경화된 재료의 표면으로 이동하고, 표면 상에 얇은 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 형성한다. 그 결과, 저점착성 또는 무점착성 및 저접착성 또는 무점착성뿐만 아니라 높은 발수성 및 발유성과 낮은 마찰 특성을 갖는 성형 물품이 형성될 수 있다. 2차 경화는 예비 경화에 의해 얻어진 경화된 재료의 경화를 완료하기에 충분한 온도에서 그리고 충분한 시간 동안 가열 오븐 내에서 수행된다. 2차 경화를 위한 온도는 조성물 내의 성분들 (특히 중합체 성분들)의 유형에 기초하여 적절하게 선택된다. 예를 들어, 2차 경화는 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 이하, 또는 대략 230℃ 이상 대략 260℃ 이하, 또는 대략 230℃인 온도에서 수행될 수 있다. 이 온도는 2차 경화 동안의 시간 중 적어도 일부의 시간 동안 저융점 PTFE의 용점을 초과해야 한다. 2차 경화를 위한 시간은 바람직하게는 대략 1시간 이상 대략 48시간 이하, 또는 대략 2시간 이상 대략 24시간 이하, 또는 대략 4시간 이상, 및 대략 24시간 이하이지만, 일반적으로 이 시간은 성형 물품의 의도된 단면 두께가 증가함에 따라 증가한다. 두꺼운 성형 물품의 2차 경화 동안의 온도는 통상적으로 하한 온도로부터 목표 최대 온도까지 점진적으로 증가된다. 사용되는 최대 온도는 바람직하게는 상한이 대략 300℃이며, 이 온도는 바람직하게는 대략 4시간 이상 동안 유지된다. 통상적으로, 가교결합이 완료되고, 경화된 재료 내에 존재하는 휘발성 성분들은 2차 경화에 의해 증발 제거될 수 있다.

[0107] 예비 경화 및 2차 경화는 별개의 공정으로서 수행될 수 있거나, 하나의 연속 공정으로서 수행될 수 있다. 예비



경화 후에 얻어진 경화된 재료는, 저융점 PTFE가 낮은 유동성을 갖고 성형 물품의 표면으로 선택적으로 이동할 때까지 2차 경화 동안 경화될 수 있다. 따라서, 이 경화된 재료는 이른바 반경화된 상태에 있을 수 있다.

[0108] 저융점 PTFE에 대한 기준 온도와 이 기준 온도보다 높은 2차 경화 온도 사이의 온도차는 바람직하게는 대략 5℃ 이상 대략 150℃ 이하, 또는 대략 5℃ 이상 대략 120℃ 이하, 또는 대략 5℃ 이상 대략 100℃ 이하이다. 온도차가 대략 5℃ 이상이면, 저융점 PTFE는 용이하게 용융될 것이고, 저융점 PTFE는 성형 물품의 표면으로 이동할 것이다. 따라서, 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는 성형 물품이 용이하게 형성될 수 있다. 반면에, 온도차가 대략 150℃ 미만이면, 제형 성분들의 분해 및 열화가 방지될 수 있다.

[0109] 원하는 성형 물품을 달성하기 위해서 2차 경화를 위한 온도 프로파일이 적절하게 설계될 수 있으며, 그 공정에서 복수의 온도 설정이 사용될 수 있다. 예를 들어, 퍼플루오로탄성중합체로 제조된 중합체 성분을 함유하는 조성물인 경우를 위한 2차 경화에 유리한 사이클의 일 예는 질소 가스 환경에서의 하기의 6-단계 처리 조건을 포함한다. 예비 공정으로부터 얻어진 경화된 재료를 먼저 6시간에 걸쳐 25℃로부터 200℃까지 가열하고, 이어서 16시간 동안 200℃에서 유지하고, 이어서 2시간에 걸쳐 200℃로부터 250℃까지 가열하고, 이어서 8시간 동안 250℃에서 유지하고, 이어서 2시간에 걸쳐 250℃로부터 300℃까지 가열하고, 이어서 16시간 동안 300℃에서 유지한다. 마지막으로, 오븐의 가열을 정지하고, 경화된 재료를 주위 온도로 되돌린다.

[0110] 2차 경화에 의해 얻어진 성형 물품을 전형적으로 완전히 경화시키고, 휘발성 성분들을 유리하게 제거한다. 그러나, 추가로 휘발성 성분들을 경화 및/또는 제거하기 위해 추가의 경화 공정이 수행될 수 있다.

[0111] 전술한 본 발명의 실시 형태에 따른 방법은 성형 물품의 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 형성함으로써 저접착성 또는 무접착성 및 저접착성 또는 무접착성을 갖는 성형 물품을 제공할 수 있다. 더욱이, 이러한 폴리테트라플루오로에틸렌 층은 경화된 재료의 내부로부터의 이동에 의해 형성되므로 용이하게 형성되며, 예를 들어 코팅 등에 의해 형성되는 표면 층과는 달리, 이 층은 용이하게 탈착되지 않을 것이며, 이에 따라 성형 물품의 유리한 물리적 특성이 유지될 수 있다는 이점을 갖는다.

[0112] 본 발명의 실시 형태의 성형 물품의 경우, 표면 상의 폴리테트라플루오로에틸렌 층의 존재는 물 등을 사용하여 접촉각을 측정함으로써 또는 표면 부분의 적외선 스펙트럼 분석에 의해 용이하게 확인된다.

[0113] 실시에

[0114] 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 하기에 추가로 설명하지만, 본 발명은 이들 예로 제한되지 않는다.

[0115] 각각의 측정은 하기에 기술된 바와 같이 수행된다.

[0116] MDR (moving die rheometer, 무빙 다이 레오미터) 경화 특성

[0117] JIS K6300-2 2001에 따라 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies)의 공정 분석기를 사용하여 미경화 샘플을 시험하였다. 편평한 부분 또는 최대 토크를 얻을 수 없는 경우에는 최고 토크 (MH) 및 최소 토크 (ML) 둘 모두를 사전결정된 기간 동안 측정하였다. 더욱이, 토크가  $ML + 0.1 (MH - ML)$  ("10% 경화 시간")과 동일한 값에 도달할 때까지의 시간 및 토크가  $ML + 0.9 (MH - ML)$  ("90% 경화 시간")과 동일한 값에 도달할 때까지의 시간을 또한 측정하였다.

[0118] 물리적 특성

[0119] 듀로(Duro) A 경도

[0120] JIS K6253 2006에 따라 유형 A-2 쇼어 경도계를 사용하여 듀로 A 경도를 측정하였다.

[0121] 인장 강도, 파단신율, 및 100% 인장 응력

[0122] 경화된 재료의 시트로부터 다이를 사용하여 JIS K 6251 (1993)에 기술된 바와 같이 #3 덤벨(dumbbell)의 형상으로 절단해 낸 시험 시편을, JIS K6251 (1993)에 따라 인장 강도, 파단신율, 및 100% 인장 응력에 대해 시험하였다. 이들 결과를 기록하는 데 사용된 단위는 % 및 MPa이다.

[0123] 압축 영구 변형

[0124] 경화된 재료의 디스크 형상 샘플(직경: 대략 29 mm, 두께: 12.5 mm)을 JIS K6262 2006에 따라 표에 나타낸 온도 및 시간에 대해 측정하였다. 이들 결과는 원래의 압축 변형의 백분율(25%)로서 기록되어 있다.

[0125] 점착성 (파단 인장 강도)

- [0126] 경화된 재료의 시트를 9.8 kPa의 압력 (6 cm × 2.5 cm, 1.5 kg 하중)에서 2-부타논으로 탈지(degreased)된 크롬 도금 강판 상에 압축 접합시키고, 1시간 동안 150℃에서 오븐 내에 그대로 두었다. 다음으로, 샘플을 3시간 동안 실온에서 냉각시켰다. 냉각시키는 동안 그 압력을 유지하였다. 다음으로, 하중을 제거하고, JIS K6251 1993에 따라 50 mm/min의 인장 속도로 파단 인장 강도를 측정하였다.
- [0127] 접촉각
- [0128] JIS R3257에 따라 고체-액체 계면 분석기 (교와 인터페이스 사이언스(Kyowa Interface Science)에 의해 제조된 드롭마스터(DropMaster) 700)를 사용하여 액적법(droplet method)에 의해 접촉각을 측정하였다.
- [0129] 융점
- [0130] 융점은 JIS K6220-1 및 2 (2001)에 따른 기존의 융점 방법(melting point method)에 따라 저분자량 폴리테트라플루오로에틸렌을 측정함으로써 또는 시차 열 분석 장치(DTA (시차 열 분석) 또는 DSC (시차 주사 열량) 측정)에 의해 측정된 값이었다.
- [0131] 수평균 분자량
- [0132] 저분자량 폴리테트라플루오로에틸렌의 수평균 분자량은 DI-MS (직접 도입 질량 분석) 장치에 의해 또는 융점 방법에 의해 측정된 값이었다.
- [0133] 예시적인 실시 형태는 하기의 것들을 포함한다:
- [0134] 실시 형태 1.
- [0135] 퍼플루오로올레핀 단위 또는 부분 플루오르화 올레핀 단위, 또는 이들의 조합을 함유하는 중합체;
- [0136] 융점이 200℃ 이상 300℃ 이하인 폴리테트라플루오로에틸렌; 및
- [0137] 가교결합제 또는 가교결합 촉진제, 또는 이들의 조합을 포함하는, 플루오로중합체 조성물.
- [0138] 실시 형태 2.
- [0139] 폴리테트라플루오로에틸렌은 수평균 분자량이 600 이상 4000 이하인, 실시 형태 1에 따른 플루오로중합체 조성물.
- [0140] 실시 형태 3.
- [0141] 중합체 100 질량부에 대해 0.1 질량부 이상 60 질량부 이하의 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 플루오로중합체 조성물.
- [0142] 실시 형태 4.
- [0143] 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 중합체는
- [0144] 테트라플루오로에틸렌 단위, 헥사플루오로프로필렌 단위, 및 비닐리덴 플루오라이드 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 10 몰% 이상 100 몰% 이하의 적어도 하나의 유형의 단량체 단위를 함유하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 플루오로중합체 조성물.
- [0145] 실시 형태 5.
- [0146] 전체 단량체 단위 100 몰%를 기준으로, 중합체는
- [0147] 테트라플루오로에틸렌 단위, 헥사플루오로프로필렌 단위, 및 비닐리덴 플루오라이드 단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 10 몰% 이상 99.7 몰% 이하의 적어도 하나의 유형의 단량체 단위; 및
- [0148] 퍼플루오로비닐 에테르 단위 및 올레핀 단위로부터 선택되는 0.3 몰% 이상 90 몰% 이하의 적어도 하나의 유형의 단량체 단위를 함유하는, 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 따른 플루오로중합체 조성물.
- [0149] 실시 형태 6.
- [0150] 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태에 따른 플루오로중합체 조성물의 경화된 재료를 포함하고, 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는, 성형 물품.
- [0151] 실시 형태 7.

- [0152] 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태에 따른 플루오로중합체 조성물을 폴리테트라플루오로에틸렌의 융점보다 낮은 온도에서 열처리함으로써 경화된 재료를 형성하는 단계; 및
- [0153] 경화된 재료를 폴리테트라플루오로에틸렌의 융점보다 높은 온도에서 열처리함으로써 표면 상에 폴리테트라플루오로에틸렌 층을 갖는 성형 물품을 형성하는 단계를 포함하는, 성형 물품의 제조 방법.
- [0154] 실시예 1
- [0155] 하기와 같이 함으로써 미경화 고무 화합물 시트를 형성하였다, 즉 20 질량부의 탄소 충전제 (엠티카본(MTCarbon)(캔카르브(Cancarb)로부터 입수가능함)), 6 질량부의 수산화칼슘 (칼렘(Calem), 오미 케미칼 인더스트리(Ohmi Chemical Industry)로부터 입수가능함), 3 질량부의 산화마그네슘 (쿄와마그(Kyowamag) 150, 쿄와 케미칼(Kyowa Chemical)로부터 입수가능함), 및 4 질량부의 저융점 PTFE (세프랄 루브 V, 센트럴 글라스로부터 입수가능함, 수평균 분자량이 700 내지 4,000 (DI-MS, 카탈로그 값)이며, 이때 융점은 200 내지 280℃ (시각적 방법, 카탈로그 값)의 넓은 범위에 있고, 시차 열 분석에 의해 결정된 융점 피크 (측정치)는 272℃임)를 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체 (비닐리덴 플루오라이드 단위/헥사플루오로프로필렌 단위 = 대략 80/대략 20 (몰비))(FC-2181, 내부 폴리를 가교결합체 및 오늄 염 가교결합 촉진제를 가짐, 스미토모 쓰리엠 (일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가능함)에 고무 밀(mill)을 사용하여 첨가하고, 이어서 혼련하여 상기 미경화 고무 화합물 시트를 형성하였다. 다음으로, 샘플을 170℃에서 10분 동안 성형 기계 내에서 프레스 경화 (예비 경화)시키고, 이어서 230℃에서 가열 오븐 내에서 24시간 동안 경화 (2차 경화)시켜서, 경화된 재료를 얻었다. 이 경화된 재료는 본 발명에 따른 성형 물품의 일 예이다.
- [0156] 미경화 고무 화합물 시트의 MDR 경화 특성과, 경화된 재료의 물리적 특성, 점착성, 및 물 및 n-헥사데칸과의 접촉각이 표 1에 제시되어 있다.
- [0157] 경화된 재료의 점착 강도 (파단 인장 강도)는 0이었으며, 따라서 샘플은 무점착성 및 무점착성으로 월등하였다.
- [0158] 경화된 재료의 물 접촉각은 114° 였다. 이는 PTFE의 물에 대해 일반적으로 허용되는 접촉각에 상당한다. 접촉각에 대한 이 값은 경화된 재료의 표면 상에 형성된 PTFE 층에 의해 기인하였다.
- [0159] 비교예 1
- [0160] PTFE를 함유하지 않은 플루오로탄성중합체 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다. 이 예에서, 점착성은 실시예 1보다 높았다.
- [0161] 비교예 2
- [0162] 세프랄 루브 V를 세프랄 루브 1 (센트럴 글라스로부터 입수가능한 PTFE, 수평균 분자량 4,600 내지 14,800 (융점 방법, 카탈로그 값, 미국 특허 제3067262호에 따른 융점과 분자량 사이의 관계, 분자량 =  $200 / (685 (1 / \text{융점 } (^{\circ} \text{K}) - 1 / 600))$ , 그리고 융점은 305 내지 320℃임 (DTA 방법))로 계산됨)로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다. 이 예는 더 높은 점착성을 나타내었다. 더욱이, 물 접촉각은 실시예보다 낮았다.
- [0163] 비교예 3
- [0164] TF9205 (스미토모 쓰리엠으로부터 입수가능한 PTFE, 수평균 분자량은 수십만이고, 융점은 대략 327℃임 (DSC 방법))를 세프랄 루브 V 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 시험을 수행하였다. 이 예 또한 더 높은 점착성을 나타내었다. 더욱이, 물 접촉각은 실시예 1보다 낮았다.
- [0165] 비교예 4
- [0166] 저분자량 폴리에틸렌 (폴리(Poly) AC-6A, 하니웰 인터내셔널(Honeywell international)로부터 입수가능함, 적점(dropping point) 106℃)을 세프랄 루브 V 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다. 이 예 또한 더 높은 점착성을 나타내었다. 더욱이, 물 접촉각은 실시예 1보다 낮았다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
플루오로중합체 조성물 (질량부)					
플루오로탄성중합체 (*1)	100	100	100	100	100
애틀 카본	20	20	20	20	20
수산화칼슘	6	6	6	6	6
산화마그네슘	3	3	3	3	3
저융점 PTFE (*2)	4				
PTFE (*3)			4		
PTFE (*4)				4	
저분자량 폴리에틸렌 (*5)					4
MDR 경화 특성 (170℃/10 분)					
최소 토크 (dNm)	1.8	1.8	1.9	1.9	1.7
최대 토크 (dNm)	15.7	16.0	16.3	17.0	14.7
10% 경화 시간 (분)	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0
90% 경화 시간 (분)	5.2	5.5	5.6	5.1	5.2
일반 특성					
경도 (듀로 A)	66	65	65	66	70
인장 강도 (MPa)	12.4	14.2	10.5	13.5	12.8
파단신율 (%)	290	280	240	290	290
100% 인장 응력 (MPa)	2.7	2.9	3.1	3.1	3.4
압축 영구 변형 (200℃/70 시간)					
디스크판, 25% 압축 (%)	14	12	11	11	14
점착성					
파단 인장 강도 (N)	0 (자연 박리)	48	43	49	47
접촉각 (°)					
물	114	103	107	106	104
n-헥사데칸	62	56	55	57	59
*1 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 공중합체					
*2 융점: 200 내지 280℃					
*3 융점: 305 내지 320℃					
*4 융점: 305 내지 327℃					
*5 융점: 106℃					

[0167]

[0168]

실시예 2 내지 실시예 4와 비교예 5 내지 비교예 7

[0169]

표 2에 제시된 성분 제형 및 조건을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다. 미경화 고무 화합물 시트의 MDR 경화 특성과 경화된 재료의 물리적 특성 및 점착성이 표 2에 제시되어 있다.

표 2

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
<b>플루오로중합체 조성물 (질량부)</b>						
플루오로탄성중합체 (*1)	100			100		
플루오로탄성중합체 (*2)		100			100	
플루오로탄성중합체 (*3)			100			100
엠티 카본	20	20	40	20	20	40
퍼헥사(Perhexa) 25B-40	3		3	3		3
TAIC	2.5		1.8	2.5		1.8
아연화	3		5	3		5
산화마그네슘		9			9	
저융점 PTFE (*4)	4	4	4			
<b>MDR 경화 특성</b>						
(170℃/10 분)						
최소 토크 (dNm)	1.7	1.2	4.2	1.7	1.2	4.4
최대 토크 (dNm)	12.7	9.2	13.6	13.1	9.4	14.4
10% 경화 시간 (분)	0.8	2.6	0.6	0.8	2.5	0.6
90% 경화 시간 (분)	5.4	6.6	3.9	5.1	6.4	4.0
<b>일반 특성 1 (에비 경화 (프레스): 170℃/10 분, 2 차 경화 (가열 오븐): 230℃/24 시간)</b>						
경도 (듀로 A)	67	65	64	67	64	64
인장 강도 (MPa)	16.0	16.1	11.5	17.4	16.5	12.3
파단신율 (%)	270	250	190	260	230	180
100% 인장 응력 (MPa)	3.4	3.3	4.5	3.9	3.8	4.9
<b>일반 특성 1 (에비 경화 (프레스): 170℃/10 분, 2 차 경화 (가열 오븐): 260℃/24 시간)</b>						
경도 (듀로 A)	67	65	63	68	64	64
인장 강도 (MPa)	15.4	13.2	10.9	16.5	13.0	11.1
파단신율 (%)	290	240	200	290	240	190
100% 인장 응력 (MPa)	3.2	3.3	3.8	3.6	3.6	4.1
<b>압축 영구 변형 (200℃/70 시간) --- 2 차 경화, 230℃/24 시간</b>						
디스크판, 25% 압축 (%)	37	34	21	32	35	18
<b>점착성</b>						
파단 인장 강도 (N)						
2 차 경화: 230℃/24 시간	0 (자연 박리)	9	22	51	49	41
2 차 경화: 260℃/24 시간	0 (자연 박리)	0 (자연 박리)	0 (자연 박리)	40	47	59
*1 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 (경화 부위 단량체를 포함함)						
*2 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/프로필렌 공중합체 (내부 가교결합제, 가교결합 촉진제)						
*3 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체 (경화 부위 단량체를 포함함)						
*4 융점: 200℃ 내지 280℃						

[0170]

[0171] 표 2에 제시된 제형 성분들에 대한 설명이 하기에 나타나 있다.

[0172] - 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 (경화 부위 단량체를 함유함)(FLS-2650, 스미토모 쓰리엠 (일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함)

[0173] - 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/프로필렌 공중합체 (내부 가교결합제 및 가교결합 촉진제를 함유함)(BRE-7231, 스미토모 쓰리엠 (일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함)

[0174] - 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체 (경화 부위 단량체를 함유함)(LTFE-6400, 스미토모 쓰리엠 (일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함)

[0175] - 엠티 카본 (실시예 1에 기술된 것과 같은 것)

[0176] - 퍼헥사 25B-40 (가교결합제)(2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸페옥시) 헥산 (순도 40%), 엔오에프 코포레이션 (NOF Corp)으로 입수가가능함)

[0177] - TAIC (공-가교결합제)(트라이알릴 아이소시아누레이트, 니폰 카세이(Nippon Kasei)로부터 입수가가능함)



[0178] - 아연화 (특수 번호 1, 사카에 케미칼(Sakae Chemical)로부터 입수가가능함)

[0179] - 산화마그네슘 (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0180] - 저융점 PTFE (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0181] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2 내지 실시예 4에서, 2차 경화를 230℃에서 수행했을 때, 경화된 재료의 접착 강도는 비교예 5 내지 비교예 7보다 낮았다. 더욱이, 2차 경화를 260℃에서 수행했을 때, 모든 값은 0이기 때문에, 탁월한 무점착성 및 무점착성을 명백히 나타내었다.

[0182] 실시예 5 내지 실시예 8과 비교예 8

[0183] 표 3에 제시된 성분 제형 및 조건을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다. 미경화 고무 화합물 시트의 MDR 경화 특성과 경화된 재료의 물리적 특성 및 점착성이 표 3에 제시되어 있다.

표 3

	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 8
플루오로중합체 조성물 (질량부)					
퍼플루오로탄성중합체 (*1)	100	100	100	100	100
앤티 카본	20	20	20	20	20
아미덴 가교결합제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
메탄올	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
저융점 PTFE (*2)	0.1	0.5	2	4	0
MDR 경화 특성 (165℃/30 분)					
최소 토크 (dNm)	1.8	20	2.0	2.5	2.2
최대 토크 (dNm)	16.8	14.5	16.1	16.3	16.4
10% 경화 시간 (분)	1.3	0.7	0.8	0.9	1.0
90% 경화 시간 (분)	12.2	15.3	15.1	14.9	15.1
일반 특성 1 (예비 경화 (프레스): 165℃/30 분, 2차 경화 (가열 오븐): 단계적으로 경화됨 (*3))					
경도 (듀로 A)	75	79	76	77	75
인장 강도 (MPa)	16.5	19.0	16.4	18.9	19.6
파단신율 (%)	130	140	120	130	130
100% 인장 응력 (MPa)	10.7	10.9	11.5	11.5	12.4
점착성					
파단 인장 강도 (N)	26	0 (자연 박리)	0 (자연 박리)	0 (자연 박리)	50

\*1 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체 (경화 부위 단량체를 포함함)

\*2 융점: 200 내지 280℃

\*3 2차 경화 조건: 1 시간에 걸쳐 실온으로부터 150℃까지 가열함; 7 시간 동안 150℃에서 유지함; 2 시간에 걸쳐 150℃로부터 300℃까지 가열함; 4 시간 동안 300℃에서 유지함; 2 시간에 걸쳐 300℃로부터 실온까지 점진적으로 온도를 감소시킴.

[0184] - 저융점 PTFE (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0185] 표 3에 제시된 제형 성분들에 대한 설명이 하기에 나타나 있다.

[0186] - 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로비닐 에테르 공중합체 (경화 부위 단량체를 함유함)(PFE-191TZ, 쓰리엠 (미국 미네소타주 소재)으로부터 입수가가능함)

[0187] - 앤티 카본 (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0188] - 아미덴 가교결합제 (PFE-300C, 쓰리엠 (미국 미네소타주 소재)으로부터 입수가가능함)

[0189] - 저융점 PTFE (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0190] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 5 내지 실시예 8에서, 경화된 재료의 점착 강도는 비교예 8보다 훨씬 더 낮았으며, 무점착성 및 무점착성은 비교예 8과 비교하여 명백히 월등하였다.

[0191] 비교예 9 및 비교예 10

[0192] 표 4에 제시된 성분 제형 및 조건을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방식으로 시험을 수행하였다.

미경화 고무 화합물 시트의 MDR 경화 특성과 경화된 재료의 물리적 특성 및 점착성이 표 4에 제시되어 있다.

표 4

	비교예 9	비교예 10
플루오로중합체 조성물 (질량부)		
플루오로탄성중합체 (*1)	100	100
애틀 카본	20	5
퍼헥사 25B-40	3	3
TAIC	2.5	2.5
아연화	3	3
에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체	4	43
MDR 경화 특성 (170℃/10 분)		
최소 토크 (dNm)	1.7	2.8
최대 토크 (dNm)	11.4	18.1
10% 경화 시간 (분)	0.8	0.9
90% 경화 시간 (분)	5.4	5.3
일반 특성 1 (예비 경화 (프레스): 170℃/10 분; 2 차 경화 (가열 오븐): 230℃/10 분)		
경도 (듀로 A)	68	78
인장 강도 (MPa)	12.4	12.3
파단신율 (%)	220	220
100% 인장 응력 (MPa)	3.9	7.8
일반 특성 2 (예비 경화 (프레스): 170℃/10 분; 2 차 경화 (가열 오븐): 단계적으로 경화된 *3))		
경도 (듀로 A)	68	77
인장 강도 (MPa)	13.3	15.3
파단신율 (%)	250	270
100% 인장 응력 (MPa)	3.7	7.7
압축 영구 변형 (200℃/70 시간) --- 2 차 경화: 230℃/24 시간		
디스크판, 25% 압축 (%)	35	56
점착성		
파단 인장 강도 (N)		
2 차 경화: 230℃/24 시간	62	33
단계적으로 2 차 경화 (*3)	33	0 (자연 박리)
*1 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 (경화 부위 단량체를 포함함)		
*2 용점: 266 ℃		
*3 2 차 경화 조건: 230℃/2 시간; 이어서, 275℃ / 4 시간; 이어서, 230℃ / 2 시간		

[0193]

[0194]

표 4에 제시된 제형 성분들에 대한 설명이 하기에 나타나 있다.

[0195]

- 비닐리덴 플루오라이드/테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 (경화 부위 단량체를 포함함) (표 2에 대해 기재된 것과 같음)

[0196]

- 애틀 카본 (실시에 1에 기술된 것과 같은 것)

[0197]

- 퍼헥사 25B-40 (표 2에 대해 기술된 것과 같은 것)

[0198]

- TAIC (표 2에 대해 기술된 것과 같은 것)

[0199]

- 아연화 (표 2에 대해 기술된 것과 같은 것)

[0200]

- 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE6235Z, 용점 266℃ (DSC 방법), 스미토모 쓰리엠 (일본 도쿄도 세타가야쿠 소재)으로부터 입수가가능함)

[0201]

표 4에 나타난 바와 같이, 경화된 재료의 점착 강도는 비교예 9에 대해 더 높았는데, 여기서 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 공중합체의 양이 상대적으로 낮았으며; 압축 영구 변형은 비교예 10에서 더 높았는데, 여기서 이 공중합체의 양이 상대적으로 높았다. 다시 말해서, 비교예 9 및 비교예 10 둘 모두에서, 플루오로탄성중합체의 물리적 특성을 유지하면서 유리한 무점착성 및 무점착성을 갖는 경화된 재료를 얻을 수 없었다.

[0202]

본 발명은 전자기 밸브, 제어 밸브, 가스 개폐 밸브, 가스 시일, 물 제어 밸브 등과 같은 다양한 유형의 밸브뿐만 아니라, 오일 시일, 개스킷, O-링, 전자기기용 패킹 재료, 하드 디스크 드라이브용 충격 흡수 스톱퍼, 연료 캡 개스킷, 오일 레벨 게이지 등에도 유리하게 적용될 수 있다.