



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월20일
 (11) 등록번호 10-0988958
 (24) 등록일자 2010년10월13일

(51) Int. Cl.
C08F 214/18 (2006.01) *C08F 214/26* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2004-7017551
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월30일
 심사청구일자 2008년04월23일
 (85) 번역문제출일자 2004년11월01일
 (65) 공개번호 10-2005-0007362
 (43) 공개일자 2005년01월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/013363
 (87) 국제공개번호 WO 2003/093334
 국제공개일자 2003년11월13일
 (30) 우선권주장
 60/377,546 2002년05월02일 미국(US)
 10/404,368 2003년04월01일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP0365053 A
 EP0208314 A
 US0469404 A

(73) 특허권자
 듀폰 퍼포먼스 엘라스토머스 엘.엘.씨.
 미합중국 데라웨이 윌밍톤 벨레뷰 파크웨이 300벨
 레뷰 파크 코포레이트 센터
 (72) 발명자
 슈미젤, 윌터, 웨르너
 미국 19807 텔라웨어주 윌밍톤 헤슬렛 웨이 7
 (74) 대리인
 장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 변종진

(54) 경화성 내염기성 플루오로엘라스토머

(57) 요약

(1) 에틸렌 단위 10 내지 40 몰%, (2) 테트라플루오로에틸렌 단위 32 내지 60 몰%, (3) 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 단위 20 내지 40 몰%, 및 (4) i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%를 포함하는 실질적으로 비정질의 내염기성 플루오로엘라스토머에 관한 것이다. 이 플루오로엘라스토머는 폴리히드록시 경화제로 가황될 수 있다. 생성되는 가황 플루오로엘라스토머는 아민, 강 염기 및 황화수소 내성이고, 양호한 저온 및 고온 특성의 조합을 가지며, 오일 팽윤 내성이다.

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌 10 내지 40 몰%; 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 20 내지 40 몰%; 테트라플루오로에틸렌 32 내지 60 몰%; 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%의 공중합된 단위를 포함하며, 다만 퍼플루오로 에테르가 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)인 경우 경화 부위 단량체는 브롬 또는 요오드 원자를 함유하지 않을 수 있는 특수 플루오로엘라스토머.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

A) 에틸렌 10 내지 40 몰%; 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 20 내지 40 몰%; 테트라플루오로에틸렌 32 내지 60 몰%; 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%의 공중합된 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머,

B) 플루오로엘라스토머 100 부 당 폴리히드록시 경화제 0.1 내지 10 중량부;

C) 플루오로엘라스토머 100 부 당 산 수용체 1 내지 20 중량부; 및

D) 플루오로엘라스토머 100 부 당 가황 촉진제 0.1 내지 10 중량부

를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

A) 에틸렌 10 내지 40 몰%; 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 20 내지 40 몰%; 테트라플루오로에틸렌 32 내지 60 몰%; 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%의 공중합된 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머;

B) i) 비스페놀의 4급 암모늄염, ii) 비스페놀의 4급 포스포늄염 및 iii) 비스페놀의 3급 술포늄염으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물; 및

C) 산 수용체

를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 1) 에틸렌, 2) 퍼플루오로 에테르, 예를 들면 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르) 또는 퍼플루오로(알킬 또는 알콕시 알케닐 에테르), 3) 테트라플루오로에틸렌, 및 4) i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함하는, 폴리히드록시 경화성 플루오로엘라스토머에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 에틸렌(E), 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)(PAVE), 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 및 경화 부위 단량체의 공중합체로부터 제조된 내염기성 특수 플루오로엘라스토머가 당 업계에 공지되어 있다(미국 특허 제4,694,045호). 강염기 내성인 것 외에도, 이들 플루오로엘라스토머는 고온 및 저온 모두에서 양호한 실링 특성을 갖고, 오일 중에서 저 팽윤을 나타낸다.

[0003] 인장 강도, 연신율 및 압축영구변형과 같은 물리적 성질을 완전히 개발하기 위해서는, 엘라스토머는 경화되어야, 즉 가교결합되어야 한다. 플루오로엘라스토머의 경우, 이것은 일반적으로 미경화 중합체(즉, 플루오로엘라스토머 검)를 다관능성 경화제와 혼합하고, 생성된 혼합물을 가열시켜, 경화제와 중합체 주쇄 또는 측쇄를 따른 활성 부위와의 화학 반응을 촉진시킴으로써 달성된다. 이들 화학 반응의 결과로서 생성된 사슬간 연결은 입체적인 그물구조를 갖는 가교결합된 중합체 조성물을 형성시키게 된다. 플루오로엘라스토머의 경우에 일반적으로 사용되는 경화제로는 2관능성 친핵성 반응물질, 예를 들면 폴리히드록시 화합물 또는 디아민을 들 수 있다. 별법으로는, 유기 퍼옥시드 및 불포화 가교조제(coagent), 예를 들면 다관능성 이소시아누레이트를 포함하는 퍼옥시드 경화제가 사용될 수 있다.

[0004] 미국 특허 제4,694,045호는 E/PAVE/TFE 특수 플루오로엘라스토머 내로 혼입될 수 있는 몇몇 경화 부위 단량체들을 개시한다. 이들은 브롬화 또는 요오드화 알파-올레핀, 및 각종 할로젠화 비닐 에테르를 포함한다. 상기 플루오로엘라스토머들은 과산화물 또는 주석 화합물로 경화될 수 있지만, 폴리히드록시 경화제로는 경화될 수 없다. 그러나, 많은 최종 용도 분야에서 이러한 유형의 가교결합체에 의해 부여되는 개선된 이형 특성 및 우수한 (즉, 더 낮은) 내압축영구변형 때문에 E/PAVE/TFE 플루오로엘라스토머를 폴리히드록시 화합물로 경화시킬 수 있는 것이 유리하다.

[0005] 따라서, 알칼리액 및 오일 팽윤에 대한 내성을 갖고 폴리히드록시 경화제로 용이하게 가교결합되어 양호한 인장 특성 및 압축영구변형 내성을 갖는 경화된 용품을 형성하는 개선된 특수 E/PAVE/TFE 플루오로엘라스토머를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0006] <발명의 요약>

[0007] 놀랍게도, i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부

위 단량체의 에틸렌/퍼플루오로 에테르/테트라플루오로에틸렌 공중합체 내로의 혼입은 이들 플루오로엘라스토머의 알칼리액 또는 오일에 대한 내성을 상당히 감소시키지 않고, 그리고 이들 플루오로엘라스토머의 저온 및 고온 실링능을 상당히 변화시키지 않고서도 이들 특수 플루오로엘라스토머의 폴리히드록시 경화를 개선시킨다는 것을 발견하였다. 얻어진 경화된 플루오로엘라스토머 용품은 우수한 압축영구변형 내성 및 인장 특성을 갖는다.

[0008] 따라서, 본 발명의 한 면은 에틸렌 10 내지 40 몰%; 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 20 내지 40 몰%; 테트라플루오로에틸렌 32 내지 60 몰%; 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%의 공중합된 단위를 포함하는 특수 플루오로엘라스토머이다 (단, 퍼플루오로 에테르가 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)이면 경화 부위 단량체는 브롬 또는 요오드 원자를 함유하지 않을 수도 있다).

[0009] 본 발명의 다른 면은

[0010] A) 에틸렌 10 내지 40 몰%; 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르 20 내지 40 몰%; 테트라플루오로에틸렌 32 내지 60 몰%; 및 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체 0.1 내지 15 몰%;

[0011] B) 플루오로엘라스토머 100 부 당 폴리히드록시 경화제 0.1 내지 20 중량부;

[0012] C) 플루오로엘라스토머 100 부 당 산 수용체 1 내지 30 중량부; 및

[0013] D) 플루오로엘라스토머 100 부 당 가황 촉진제 0.1 내지 20 부

[0014] 를 포함하는 경화성 플루오로엘라스토머 조성물에 관한 것이다. 폴리히드록시 경화제 및 가황 촉진제는 별도의 성분으로서 또는 경화제 및 촉진제의 염으로서 존재할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명의 플루오로엘라스토머는 1) 에틸렌(E), 2) 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)(PAVE), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르, 3) 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 및 4) i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 포함한다 (단, 퍼플루오로 에테르가 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)이면 경화 부위 단량체는 브롬 또는 요오드 원자를 함유하지 않을 수 있다).

[0016] 본 발명의 플루오로엘라스토머에는 소량(즉, 총 약 20 몰% 미만)의 다른 공중합성 단량체들이 존재할 수 있다. 상기 단량체의 예는 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 프로필렌, 이소부텐, 및 브롬- 또는 요오드-함유 경화 부위 단량체, 예를 들면 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2$ Br; 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌; 브로모-트리플루오로에틸렌; 4-브로모-1,1,2-트리플루오로부텐-1; 2-브로모퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르; 3-브로모퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르; 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1을 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다. 별법으로는, 브롬 또는 요오드 경화 부위는 중합 동안 요오드화 또는 브롬화 연쇄전달제, 예를 들면 메틸렌 요오다이드 또는 1,4-디요오도퍼플루오로-부탄의 사용에 의해 플루오로엘라스토머 중합체 사슬 말단에 도입될 수 있다. 브롬화 또는 요오드화 기의 존재는 본 발명의 플루오로엘라스토머가 폴리히드록시 경화제 외에 유기 퍼옥시드에 의해 경화될 수 있게 한다.

[0017] 일반적으로 본 발명의 플루오로엘라스토머는 공중합된 단량체의 총 몰을 기준하여 10 내지 40(바람직하게는 20 내지 40) 몰%의 에틸렌의 공중합된 단위를 포함한다. 보다 적은 양의 에틸렌은 플루오로엘라스토머의 저온 실링 성능에 나쁜 영향을 미치는 반면, 보다 많은 양의 에틸렌은 플루오로엘라스토머의 내염기성 및 내오일팽윤성 특성에 나쁜 영향을 미친다.

[0018] 본 발명의 플루오로엘라스토머는 대표적으로는 공중합된 단량체의 총 몰을 기준하여 20 내지 40(바람직하게는 20 내지 30) 몰%의, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르) 및 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼플루오로 에테르의 공중합된 단위를 포함한다. 보다 적은 양의 퍼플루오로 에테르는 본 발명의 플루오로엘라스토머의 저온 실링 성능에 부정적으로 영향을 미치는 반면, 보다 많은 양의 퍼플루오로 에테르는 중합체의 제조 비용이 보다 비싸지게 만든다.

[0019] 단량체로서 사용하기 적합한 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)는 하기 화학식(I)의 것을 포함한다:

화학식 I

[0020] $CF_2=CFO(R_f \cdot O)_n(R_f \cdot O)_m R_f$

[0021] 상기 식 중, R_f 및 $R_f \cdot$ 는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 상이한 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기이고, m 및 n 은 독립적으로 0-10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이다.

[0022] 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)의 바람직한 군은 하기 화학식(II)의 조성을 포함한다:

화학식 II

[0023] $CF_2=CFO(CF_2CFXO)_n R_f$

[0024] 상기 식 중, X 는 F 또는 CF_3 이고, n 은 0-5이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이다.

[0025] 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)의 가장 바람직한 군은 n 이 0 또는 1이고, R_f 가 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 에테르를 포함한다. 이러한 퍼플루오르화 에테르의 예로는 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)(PPVE)를 포함한다. 다른 유용한 단량체는 하기 화학식(III)의 화합물을 포함한다:

화학식 III

[0026] $CF_2=CFO[(CF_2)_m CF_2 CFZO]_n R_f$

[0027] 상기 식 중, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기이고, $m = 0$ 또는 1, $n = 0-5$, 및 $Z = F$ 또는 CF_3 이다. 이 군의 바람직한 구성원은 R_f 가 C_3F_7 이고, $m = 0$ 및 $n = 1$ 인 것이다.

[0028] 추가의 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)단량체는 하기 화학식(IV)의 화합물을 포함한다:

화학식 IV

[0029] $CF_2=CFO[(CF_2CF(CF_3)O)_n (CF_2CF_2CF_2O)_m (CF_2)_p]C_x F_{2x+1}$

[0030] 상기 식 중, m 및 n 은 독립적으로 0-10이고, $p = 0-3$, 및 $x = 1-5$ 이다. 이 군의 바람직한 구성원은 $n = 0-1$, $m = 0-1$, 및 $x = 1$ 인 화합물을 포함한다.

[0031] 유용한 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)의 추가의 예로는 하기 화학식(V)를 포함한다:

화학식 V

[0032] $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_m C_n F_{2n+1}$

[0033] 상기 식 중, $n = 1-5$, $m = 1-3$ 이고, 바람직하게는 $n = 1$ 이다.

[0034] 단량체로서 사용하기 적합한 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르)는 하기 화학식(VI)의 것을 포함한다:

화학식 VI

[0035] $R_f O(CF_2)_n CF=CF_2$

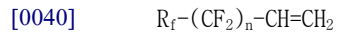
[0036] 상기 식 중, R_f 는 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 및 가장 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화된 직쇄 또는 분지쇄 지방족기이고, n 은 1 내지 4의 정수이다. 구체적인 예로는 퍼플루오로(프로폭시알릴 에테르) 및 퍼플루오로(프로폭시부테닐 에테르)를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0037] 퍼플루오로(알콕시 알케닐 에테르)는 화학식 (VI) 중의 R_f 가 지방족 사슬 중에 1개 이상의 옥사(oxa)기를 포함한다는 점에서 퍼플루오로(알킬 알케닐 에테르)와는 상이하다. 구체적인 예로는 퍼플루오로(메톡시에톡시알릴 에테르)를 들 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0038] 본 발명의 플루오로엘라스토머에는 또한 공중합된 단량체의 총 몰을 기준하여 32 내지 60(바람직하게는 40 내지 50) 몰%의 테트라플루오로에틸렌의 공중합된 단위가 함유된다. 보다 적은 양의 TFE는 내오일팽윤성에 나쁜 영향을 미치는 반면, 보다 많은 양의 TFE는 결정성을 도입시킬 수 있어서, 연신율 및 내압축영구변형과 같은 엘라스토머 특성에 부정적으로 영향을 미친다.

[0039] 본 발명의 플루오로엘라스토머는 또한 0.1 내지 15(바람직하게는 2 내지 10, 가장 바람직하게는 2 내지 6) 몰%의(공중합된 단량체 총 몰을 기준으로 함) 경화 부위 단량체의 공중합된 단위를 함유한다. 경화 부위 단량체는 i) 퍼플루오로알킬 에틸렌 및 ii) 퍼플루오로알콕시 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. "퍼플루오로알킬 에틸렌"은 하기 화학식 VII의 올레핀을 의미한다.

화학식 VII



[0041] 상기 식에서, R_f 는 1 내지 7(바람직하게는 1 내지 4)개의 탄소 원자를 함유하는 퍼플루오르화 알킬기이고 n 은 1 내지 6(바람직하게는 1 내지 4)의 정수이며, 퍼플루오로알킬 에틸렌 내의 총 탄소 원자 수는 10 미만(바람직하게는 7 미만)이다. 임의적으로, 하나 이상의 탄소 원자 상의 불소 원자는 염소, 브롬 또는 요오드 원자로 치환될 수 있다(단, 플루오로엘라스토머에 도입된 퍼플루오로 에테르가 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르)라면, 경화 부위 단량체는 불소 또는 요오드 원자를 함유하지 않을 수 있다).

[0042] "퍼플루오로알콕시 에틸렌"은 R_f 가 사슬에 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 퍼플루오르화 알콕시기인 것을 제외하고 상기 퍼플루오로알킬 에틸렌과 동일한 화학식(VII)의 올레핀을 의미한다. 퍼플루오로알킬 및 퍼플루오로알콕시 에틸렌의 구체적인 예는 $CF_3CF_2CH=CH_2$, $CF_3(CF_2)_3CH=CH_2$, $BrCF_2CF_2CH=CH_2$ 및 $CF_3CF_2OCF_2CF_2CH=CH_2$ 를 포함하나 이에 한정되지는 않는다.

[0043] 폴리히드록시 경화 방법 동안, 플루오로엘라스토머 중합체 사슬 내의 테트라플루오로에틸렌 단위에 인접하게 위치한 경화 부위 단량체의 일부 공중합된 단위들은, 데히드로플루오르화되어 불포화(즉, C-C 이중 결합) 부위를 형성한다. 이들 불포화 부위는 이어서 폴리히드록시 경화제와 반응하여 가교결합을 형성하는 데에 이용될 수 있다. 이들 경화 부위 단량체 중 하나의 0.1 몰% 미만의 단위를 함유하는 플루오로엘라스토머는 대부분의 최종 용도에 바람직한 인장 특성을 갖는 경화된 용품을 생성하기에 충분한 수의 가교결합을 형성하지 못한다. 15 몰% 초과인 이들 경화 부위 단량체를 함유하는 i) 플루오로엘라스토머는 중합이 느려지고, ii) 플루오로엘라스토머의 내염기성이 감소되기 때문에 바람직하지 못하다.

[0044] 본 발명의 플루오로엘라스토머는 일반적으로 유리 라디칼 유화 또는 현탁 중합에 의해 제조된다. 바람직하게는, 중합을 당 업계에 공지된 연속식, 배치식 또는 반-배치식 유화 방법으로 수행한다. 생성되는 플루오로엘라스토머 라텍스는 일반적으로 전해질의 첨가에 의해 응고된다. 침전된 중합체를 물로 세척한 후, 예를 들면 공기 오븐 중에서 건조시켜 실질적으로 건조한 플루오로엘라스토머 겔을 생성시킨다.

[0045] 본 발명의 반-배치식 유화 중합 방법에서는, 바람직한 조성물의 기체상 단량체 혼합물(초기 단량체 충전물)을 수용액을 포함하는 반응기 내로 도입시킨다. 일반적으로, 수용액의 pH는 제조되는 플루오로엘라스토머의 유형에 따라, 1 내지 8(바람직하게는 3-7)로 조절된다. 또한, 초기 수용액은 플루오로엘라스토머 라텍스 입자 형성을 촉진시키고, 따라서 중합 과정을 가속시키기 위하여, 핵제, 예를 들면 미리 제조된 플루오로엘라스토머 종자 중합체(seed polymer)를 함유할 수 있다.

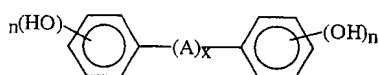
[0046] 초기 단량체 충전물은 일정량의 TFE, E, 퍼플루오로 에테르 및 경화 부위 단량체를 함유한다. 초기 충전물 중에 함유된 단량체 혼합물의 양은 0.5 내지 10 MPa의 반응기 압력을 생성시킬 수 있도록 설정된다.

[0047] 단량체 혼합물을 수성 매질 중에 분산시키고, 임의적으로는 연쇄전달제를 이 시점에서 대표적으로는 기계식 교반으로 반응 혼합물을 교반하면서 첨가할 수도 있다.

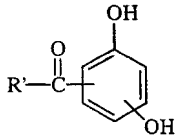
[0048] 반-배치식 반응 혼합물의 온도를 25 내지 130°C, 바람직하게는 50 내지 100°C 범위에서 유지시킨다. 개시제 가열에 의해 분해되거나 또는 환원제와 반응할 때 중합이 시작되고 생성된 라디칼은 분산된 단량체와 반응한다.

[0049] 조절된 온도에서 일정한 반응기 압력을 유지하기 위하여 추가량의 기체상 주 단량체 및 경화 부위 단량체(증가분 공급물)를 중합 전반에 걸쳐 조절된 속도로 첨가한다. 중합 압력은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 6.2 MPa의 범위로 조절된다.

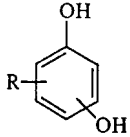
- [0050] 2 내지 30 시간 범위의 중합 시간이 반-배치식 중합 방법에 대표적으로 사용된다.
- [0051] 적합한 연속식 유화 중합 방법은 하기하는 방식에서 반-배치식 방법과 상이하다. 연속식 방법에서는, 기체상 단량체 및 다른 성분, 예를 들면 수용성 단량체, 연쇄 전달제, 완충제, 염기, 중합 개시제, 계면활성제 등의 용액을 일정한 속도로 별도의 스트림으로 반응기에 공급한다. 연속식 방법의 반응 혼합물의 온도를 25 내지 130 °C, 바람직하게는 80 내지 120 °C 범위에서 유지시킨다.
- [0052] 본 발명의 경화성 조성물은 일반적으로 본 발명의 플루오로엘라스토머, 폴리히드록시 경화제, 산 수용체 및 4) 가황(또는 경화) 촉진제를 함유한다. 그러나 본 발명의 경화 조성물은 1) 에틸렌, 2) 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)와 같은 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 3) 테트라플루오로에틸렌 및 4) 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1과 같은 브롬 또는 요오드 함유 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알콕시 에틸렌 경화 부위 단량체의 공중합 단위를 포함하는 플루오로엘라스토머를 또한 함유할 수 있다. 이전에는 후자의 플루오로엘라스토머는 유리 라디칼 (예컨대 퍼옥시드) 경화 공정에 의해서만 경화되는 것으로 생각되었다. 이제는 놀랍게도 이들 중합체가 폴리히드록시 경화제에 의해서도 경화될 수 있음이 발견되었다.
- [0053] 브롬 또는 요오드 원자 경화 부위를 함유하는 플루오로엘라스토머의 경우, 본 발명의 경화성 조성물은 임의적으로는 유기 퍼옥시드 및 다관능성 경화 가교조제를 함유할 수 있다. 후자의 조성물로부터 제조된 경화된 용품은 폴리히드록시 및 퍼옥시드 경화계에 기인한 가교결합을 함유하여, 때로는 당 업계에서 이중 경화 (dual cure)된 엘라스토머로 언급된다.
- [0054] 본 발명의 경화 조성물은 양 유형의 엘라스토머의 바람직한 특성을 갖는 경화 조성물을 생산하기 위해 임의로 1 종 이상의 내염기성 특수 플루오로엘라스토머 (각각 서로 상이함)를 함유할 수 있다. "내염기성 플루오로엘라스토머"는 비닐리덴 플루오라이드의 공중합 단위 5 중량% 이하를 함유하는 엘라스토머를 의미한다 (바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 단위를 함유하지 않는다). 예를 들어, 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌 및 3,3,3-트리플루오로프로필렌의 공중합체와 에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르), 테트라플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1의 공중합체가 (통상적인 엘라스토머 블렌딩 기법으로) 블렌딩될 수 있다. 생성된 블렌드는 폴리히드록시 경화제와 공동 경화 (co-cure)될 수 있거나 또는 폴리히드록시 경화제 및 유기 퍼옥시드/가교조제 경화계 시스템 모두와 이중 경화될 수 있다. 블렌드 내의 각 엘라스토머의 상대량 및 블렌드가 공동 경화 또는 이중 경화되는지에 따라, 유리 전이 온도, 경화 속도, 경화 상태, 인장 특성 및 이형 가공성 따위의 특성이 특정의 최종 용도에 맞게 맞춰질 수 있다.
- [0055] 본 발명의 경화성 조성물은 플루오로엘라스토머 100부 당 폴리히드록시 가교결합제 0.1 내지 20 중량부(바람직하게는 1-3부)를 함유한다. 대표적인 폴리히드록시 가교결합제는 디-, 트리- 및 테트라히드록시벤젠, 나프탈렌 및 안트라센, 및 하기 화학식의 비스페놀을 포함한다.



- [0056]
- [0057] 상기 식 중, A는 1 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 이관능성 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼, 또는 티오, 옥시, 카르보닐, 술피닐 또는 술폰일 라디칼이며, A는 임의적으로는 1개 이상의 염소 또는 불소 원자로 치환될 수 있고, x는 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고, 폴리히드록시 화합물의 임의의 방향족 고리는 임의적으로는 1개 이상의 염소 또는 불소 원자, 아미노기, -CHO기, 또는 카르복실 또는 아실 라디칼로 치환될 수 있다. 페놀레이트 염은 또한 활성 가교결합제, 예를 들면 비스페놀 AF의 이칼륨염이다. 바람직한 폴리히드록시 화합물은 헥사플루오로이소프로필렌-비스(4-히드록시-벤젠)(즉, 비스페놀 AF); 4,4'-이소프로필렌 디페놀(즉, 비스페놀 A); 4,4'-디히드록시디페닐 술폰; 및 디아미노비스페놀 AF를 포함한다. 상기 나타낸 비스페놀 화학식을 살펴보면, A가 알킬렌일 때에는 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 클로로에틸렌, 플루오로에틸렌, 디플루오로에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 트리부틸리덴, 헵타클로로부틸리덴, 헵타플루오로부틸리덴, 펜틸리덴, 헥실리덴 및 1,1-시클로헥실리덴일 수 있다. A가 시클로알킬렌 라디칼일 때에는 예를 들면 1,4-시클로헥실렌, 2-클로로-1,4-시클로헥실렌, 시클로펜틸렌, 또는 2-플루오로-1,4-시클로헥실렌일 수 있다. 추가로, A는 아릴렌 라디칼, 예를 들면 m-페닐렌, p-페닐렌, o-페닐렌, 메틸페닐렌, 디메틸페닐렌, 1,4-나프틸렌, 3-플루오로-1,4-나프틸렌, 및 2,6-나프틸렌일 수 있다. 하기 화학식의 폴리히드록시페놀도 또한 효과적인 가교결합제로서 작용한다:



또는



[0058]

[0059]

상기 식 중, R은 H 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이고, R'은 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다. 상기 화합물의 예로는 히드로퀴논, 카테콜, 레조르시놀, 2-메틸레조르시놀, 5-메틸-레조르시놀, 2-메틸히드로퀴논, 2,5-디메틸히드로퀴논, 2-t-부틸-히드로퀴논; 및 1,5-디히드록시나프탈렌 및 2,6-디히드록시나프탈렌과 같은 화합물을 들 수 있다.

[0060]

추가로 폴리히드록시 경화제는 비스페놀 음이온의 알칼리 금속염, 비스페놀 음이온의 4급 암모늄염, 비스페놀 음이온의 3급 술포늄염 및 비스페놀 음이온의 4급 포스포늄염, 예를 들면, 비스페놀 A 및 비스페놀 AF의 염을 포함한다. 구체적인 예로는 비스페놀 AF의 디소듐염, 비스페놀 AF의 디포타슘염, 비스페놀 AF의 모노소듐 모노포타슘염 및 비스페놀 AF의 벤질트리페닐포스포늄염을 들 수 있다.

[0061]

비스페놀 음이온의 4급 암모늄 및 포스포늄염 및 그의 제조는 미국 특허 제4,957,975호 및 제5,648,429호에서 논의된다. 화학식 $R_1R_2R_3R_4N^+$ (여기서, R_1-R_4 는 C_1-C_8 알킬기이고, R_1-R_4 중 3개 이상이 C_3 또는 C_4 알킬기임)의 4급 암모늄 이온을 갖는 비스페놀 AF 염(1:1 몰비)이 바람직하다. 이들 바람직한 조성물의 구체적인 예로는 테트라프로필 암모늄-, 메틸트리부틸암모늄- 및 테트라부틸암모늄 비스페놀 AF의 1:1 몰비 염을 들 수 있다. 이 염은 각종 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면 비스페놀 AF의 메탄올계 용액을 4급 암모늄염의 메탄올계 용액과 혼합할 수 있으며, 이어서 pH를 소듐 메톡시드로 상승시켜 무기 나트륨염이 침전되도록 한다. 별법으로는, 비스페놀 AF의 메탄올계 용액을 먼저 물 당량의 염기(예를 들면, 소듐 메톡시드)로 중화시킬 수 있다. 이어서 4급 암모늄 염을 첨가하고 무기염을 침전시킨다. 여과 후, 테트라알킬암모늄/BPAF 염이 메탄올의 증발에 의해 용액으로부터 분리될 수 있다. 경화제/촉진제 염을 제조하기 위한 다른 방법에서는, 테트라알킬암모늄 히드록시드의 메탄올계 용액을 4급 암모늄염의 용액 대신에 사용하여, 무기염의 침전을 제거하여 메탄올의 증발 전에 이것을 제거할 필요성을 없앨 수 있다.

[0062]

또한, 유도된 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 모노- 또는 디에스테르, 및 트리메틸실릴 에테르가 유용한 가교결합제이다. 상기 조성물의 예로는 페놀의 디에스테르, 예를 들면 비스페놀 AF의 디아세테이트, 술포닐 디페놀의 디아세테이트, 및 히드로퀴논의 디아세테이트를 들 수 있다.

[0063]

본 발명의 경화성 조성물은 또한 플루오로엘라스토머 100부 당 산 수용체 1 내지 30 중량부(바람직하게는 1 내지 7 부)를 함유한다. 산 수용체는 대표적으로는 강 유기 염기, 예를 들면 프로톤 스펀지(Proton Sponge)(등록 상표)[알드리히 (Aldrich)로부터 입수가 가능함] 또는 옥시란, 또는 무기 염기, 예를 들면 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 이들 후자의 것들 중 2개 이상의 혼합물이다. 유용한 산 수용체인 금속 산화물 또는 수산화물은 수산화칼슘, 산화마그네슘, 산화납, 및 산화갈슘을 포함한다. 수산화칼슘 및 산화마그네슘이 바람직하다.

[0064]

본 발명의 경화성 조성물에 사용될 수 있는 가황 촉진제는 3급 술포늄염, 예를 들면 $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl]^-$ 및 $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)]^+[CH_3CO_2]^-$, 및 화학식 $R_5R_6R_7R_8Y^+X^-$ (여기서, Y는 인, 질소, 비소 또는 안티몬이고; R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 개별적으로 C_1-C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 및 이들의 염소, 불소, 브롬, 시아노, -OR 및 -COOR 치환된 유사체이며, 이 때 R은 C_1-C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐이고, X는 할라이드, 히드록시드, 술페이트, 술포아이트, 카보네이트, 펜타클로로티오페놀레이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로실리케이트, 헥사플루오로포스페이트, 디메틸 포스페이트, 및 C_1-C_{20} 알킬, 아릴, 아랄킬 및 알케닐 카르복실레이트 및 디카르복실레이트 임)의 4급 암모늄, 포스포늄, 아르소늄 및 스티보늄염을 포함한다. 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트리페닐포스포늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 히드록젠 술페이트, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필

암모늄 히드록시드, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 트리부틸알릴포스포늄 클로라이드, 트리부틸-2-메톡시프로필 포스포늄 클로라이드, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 및 벤질디페닐(디메틸아미노) 포스포늄 클로라이드가 특히 바람직하다. 다른 유용한 촉진제로는 메틸트리옥틸암모늄 클로라이드, 메틸트리부틸암모늄 클로라이드, 테트라프로필암모늄 클로라이드, 벤질트리옥틸포스포늄 브로마이드, 벤질트리옥틸포스포늄 클로라이드, 메틸트리옥틸포스포늄 아세테이트, 테트라옥틸포스포늄 브로마이드, 메틸트리페닐아르소늄 테트라플루오로보레이트, 테트라페닐스티보늄 브로마이드, 4-클로로벤질트리페닐 포스포늄 클로라이드, 8-벤질-1,8-디아자비시클로 (5.4.0)-7-운데세노늄 클로라이드, 디페닐메틸트리페닐포스포늄 클로라이드, 알릴트리페닐포스포늄 클로라이드, 테트라부틸포스포늄 브로마이드, m-트리플루오로메틸-벤질트리옥틸포스포늄 클로라이드 및 미국 특허 제5,591,804호, 제4,912,171호, 제4,882,390호, 제4,259,463호, 제4,250,278호 및 제3,876,654호에 기재된 다른 4급 화합물을 들 수 있다. 사용되는 촉진제의 양은 플루오로엘라스토머 100 부 당 0.1 내지 20 중량부이다. 바람직하게는, 플루오로엘라스토머 100부 당 촉진제 0.5 내지 3.0부가 사용된다.

[0065] 임의적으로는, 본 발명의 경화성 조성물은 유기 퍼옥시드 및 다관능성(즉, 다불포화된) 가교조제 화합물의 혼합물 형태의 제2 경화제를 함유할 수 있다. 플루오로엘라스토머에 특히 효과적인 경화제인 유기 퍼옥시드의 예로는 50℃ 이상의 온도에서 분해되는 디알킬 퍼옥시드 또는 비스(디알킬 퍼옥시드)를 들 수 있다. 많은 경우, 퍼옥시 산소에 부착된 3급 탄소 원자를 갖는 디-t-부틸퍼옥시드를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 이들 중에서 특히, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산이 가장 유용하다. 다른 퍼옥시드는 디쿠밀 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼벤조에이트 및 디[1,3-디메틸-3-(t-부틸-퍼옥시)부틸]카보네이트와 같은 화합물로부터 선택될 수 있다. 상기 퍼옥시드와 협동하여 경화제를 제공하는 다관능성 가교조제는 메타크릴레이트, 알릴 화합물, 디비닐 화합물 및 폴리부타디엔을 포함한다. 가교조제의 구체적인 예로는 하기 화합물들 중 1종 이상을 들 수 있다: 트리알릴 시아누레이드; 트리알릴 이소시아누레이드; 트리스(디알릴아민-s-트리아진); 트리알릴 포스파이트; 헥사알릴 포스포르아미드, N,N-디알릴 아크릴아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 테레프탈아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 말론아미드; 트리비닐 이소시아누레이드; 2,4,6-트리비닐메틸트리실록산; 및 트리(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아누레이드. 퍼옥시드 경화제가 본 발명의 화합물 중에 존재하는 경우, 유기 퍼옥시드는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.2 내지 7 중량부(바람직하게는 1 내지 3부)의 양으로 있고, 가교조제는 플루오로엘라스토머 100 부 당 0.1 내지 10(바람직하게는 2 내지 5) 중량부의 양으로 존재한다.

[0066] 본 발명의 경화성 조성물은 엘라스토머 배합 및 가공처리에 일반적으로 사용되는 다른 첨가제들을 함유할 수 있다. 이들은 경화제의 첨가 전, 이와 동시에 또는 첨가 후에 조성물 내로 도입될 수 있다. 대표적인 첨가제로는 충전제, 가소제, 가공조제, 항산화제, 안료 등을 들 수 있다. 첨가되는 상기 성분의 양은 경화된 조성물이 적용되는 구체적인 최종 사용 분야에 의존하게 된다. 충전제, 예를 들면 카본 블랙, 점토, 황산바륨, 탄산칼슘, 규산마그네슘 및 플루오로중합체는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 5 내지 100 중량부의 양으로 첨가된다. 사용되는 가소제의 양은 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.5 내지 5.0 중량부이다. 대표적인 가소제는 에스테르, 예를 들면 디옥틸 프탈레이트 및 디부틸 세바케이트를 포함한다. 가공조제는 일반적으로 플루오로엘라스토머 100부 당 0.1 내지 2.0 중량부의 양으로 사용된다. 적합한 가공조제는 조성물의 가공처리를 돕는, 옥타데실아민, 테트라메틸렌 술폰, p-클로로페닐 술폰, 및 왁스, 예를 들면 카르나우바 왁스를 포함한다.

[0067] 플루오로엘라스토머, 폴리히드록시 경화제, 산 수용체, 촉진제 및 임의의 다른 성분들은 일반적으로 내부 믹서 또는 고무 밀에 의해 본 발명의 경화성 조성물 내로 혼입된다. 이어서 생성되는 조성물은 조형화(예를 들면, 성형 또는 압출) 및 경화될 수 있다. 경화는 대표적으로는 약 150 내지 200 ℃에서 1 내지 60분 동안 일어난다. 적합한 가열 및 경화 수단을 구비한 통상적인 고무 경화 프레스, 금형, 압출기 등이 사용될 수 있다. 또한, 최적의 물리적 성질 및 치수 안정성을 위해서는, 성형된 또는 압출된 용품을 오븐 등 중에서 약 1 내지 48시간의 추가의 기간 동안, 일반적으로는 일반적으로 공기 분위기에서 약 180 내지 275℃에서 가열시키는 후 경화 작업을 행하는 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명의 중합체 및 본 발명의 경화성 조성물은 매우 양호한 내염기성, 인장 특성 및 압축영구변형 내성을 갖는 경화된 플루오로엘라스토머 제품을 생성시킨다. 상기 용품은 특히 자동차에 최종 사용시 가스켓, 시일 및 관재료로서의 용도를 갖는다.

[0069] 이제 본 발명을 하기 실시태양을 통해 설명하고자 하며, 여기서 모든 부는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

실시예

[0070] 시험 방법

[0071] 실시예에 기술된 조성물의 경화 특성을 아래 시험 절차에 따라 측정하였다 :

[0072] 이동 디스크 레오미터(MDR) ASTM D5289

[0073] 실시예 1

[0074] 본 발명이 아닌 중합체 (중합체 A)를 잘 교반되는 4.0리터 스테레스 강 액체 충전(full) 반응 용기 중에서 110 °C에서 수행된, 연속식 유화 중합으로 제조하였다. 과황산암모늄 2.7 g/시(g/h), 제이인산나트륨 7수화물 22.2 g/h 및 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 22.2 g/h로 이루어진 수용액을 2 L/시의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기를 방출관로 중의 배압 조절 밸브를 사용하여 액체 충전 레벨에서 6.2 MPa의 압력으로 유지시켰다. 30분 후, 다이아프림 압축기를 통해 공급된 에틸렌(E) 6 중량%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 38 중량%, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE) 55 중량% 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (BTFB) 1 중량%로 이루어진 기체상 단량체 혼합물을 도입시켜 중합을 개시하였다. 2.0 시간 후, 유출 분산액 수집을 시작하여 6 시간 동안 지속시켰다. 용출 중합체 분산액을 대기압에서 배기 용기 중에서 잔류 단량체로부터 분리하였다. 질산칼슘 수용액을 첨가하여 생성된 플루오로엘라스토머 라텍스를 응고시키고, 여과시킨 다음, 플루오로엘라스토머를 탈이온수로 세척하였다. 습윤 조각(crumb)을 약 50-65°C에서 공기 오븐 중에서 건조시켜 수분 함량이 1 중량% 미만이도록 하였다. 생성된 플루오로엘라스토머는 약 50의 ML-10 (121 °C)을 갖는 약 8 중량% E, 44 중량% PMVE, 47 중량% TFE 및 1 중량% BTFB의 조성이었다.

[0075] 엘라스토머 공업에서 사용하는 표준 혼합 기술을 이용하여 폴리히드록시 경화제 및 촉진제의 염, 산 수용체, 및 기타 성분들을 종래의 2물 고무 밀 상에서 중합체 A와 혼합하여 본 발명의 경화 조성물 (샘플 1)을 제조하였다.

[0076] 경화 특성을 시험 방법에 따라 측정하였다. MDR 측정치는 177°C, 24분 모터에서 슬라브(slab)의 것이다. 결과를 또한 표 I에 나타낸다. 놀랍게도, 이전까지는 유리 라디칼 메커니즘에 의해 경화되는 것으로만 생각되었던 중합체 A가 폴리히드록시 (비스페놀 AF) 경화제와 가교되었다.

표 I

성분, phr ¹	샘플 1
대조용 중합체 A	100
TBAHS ²	0.15
비스페놀 AF 염 ³	3.2
엘라스토매그 (Elastomag) 170 ⁴	3
수산화칼슘	6
MT 카본 블랙	30
경화특성	
M _L , dN · m	1.76
M _H , dN · m	12.1
ts2, 분	1.45
Tc50, 분	3.07
tc90, 분	10.77

[0078] ¹ phr은 고무(즉, 엘라스토머) 100 중량부 당의 중량부이다.

[0079] ² 테트라부틸암모늄 히드로젠 술페이트

[0080] ³ 메틸트리부틸암모늄 BPAF 염 1:1 몰비

[0081] ⁴ 모튼 퍼포먼스 케미칼스, 인크. (Morton Performance Chemicals, Inc.)에서 입수 가능한 마그네슘 옥시드

[0082] 실시예 2

[0083] 엘라스토머 공업에서 사용하는 표준 혼합 기술을 이용하여 폴리히드록시 경화제 및 촉진제의 염, 산 수용체, 및 기타 성분을 종래의 2롤 고무 밀 상에서 중합체 A (실시예 1에 의함)와 혼합하여 본 발명의 경화 조성물 (샘플 2)을 제조하였다. 조성물이 유기 퍼옥시드/가교조제 경화계를 또한 포함하는 것을 제외하고 본 발명의 또 다른 경화 조성물 (샘플 3)을 유사한 방법으로 제조하였다. 제제를 표 II에 나타낸다.

[0084] 경화 특성(MDR 190°C, 24분)을 시험 방법에 따라 측정하였다. 결과를 또한 표 II에 나타낸다. 샘플 3이 비스페놀 AF 및 퍼옥시드 모두로 이중 경화된데 비해 샘플 2는 비스페놀 AF로 경화되었고, 샘플 3의 더 높은 경화 상태 (델타 M)가 나타났다.

표 II

성분, phr ¹	샘플 2	샘플 3
중합체 A	100	100
TBAHS ²	0.27	0.27
비스페놀 AF 염 ³	3.2	3.2
엘라스토매그 170	3.0	6.0
수산화 칼슘	6.0	6.0
MT 카본 블랙	30	30
마그네슘 스테아레이트	1.5	1.5
루퍼코(Luperco) 101-XL ⁴	0	3.0
디아크 (Diak) 7 ⁵	0	3.0
경화 특성		
M _L , dN · m	1.11	1.44
M _H , dN · m	9.65	13.89
델타 M(M _H -M _L), dN · m	8.54	12.45
tc50, 분	1.43	0.68
tc90, 분	7.68	4.08

[0086] ¹ phr은 고무(즉, 엘라스토머) 100 중량부 당의 중량부이다.

[0087] ² 테트라부틸암모늄 히드로겐 술페이트

[0088] ³ 95 몰% 1:1 몰 메틸트리부틸암모늄/비스페놀 AF 염 및 5 몰% 비스페놀 AF

[0089] ⁴ 아토피나 (Atofina)로부터 입수할 수 있는 불활성 기질 상의 45% 활성 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥산

[0090] ⁵ 듀폰 다우 엘라스토머스 엘.엘.씨.로부터 입수할 수 있는 트리알릴 이소시아누레이트

[0091] 실시예 3

[0092] 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 프로필렌 (P) 및 3,3,3-트리플루오로프로펜-1 (TFP)의 공중합 단위들을 포함하는 본 발명이 아닌 플루오로엘라스토머 (중합체 B)를 WO 02/092683에 따라 제조하였다. 중합체 B는 중량 기준으로 76% TFE, 20% P 및 4% TFP를 함유하였다.

[0093] 본 발명이 아닌 경화 조성물 (샘플 A)을 엘라스토머 공업에 사용되는 표준 혼합 기술을 이용하여 폴리히드록시 경화제 및 촉진제의 염, 산 수용체 및 기타 성분을 종래의 2롤 고무 밀 상에서 중합체 B와 혼합하여

제조하였다. 제제를 표 III에 나타내었다.

- [0094] 샘플 B 일부의 경화 특성을 MDR (177 °C, 24 분)에서 측정하였다. 결과를 표 III에 나타내었다.
- [0095] 중합체 A (실시예 1에 의함)를 경화제/촉진제 염, 산 수용체 및 기타 성분과 혼합한 것을 제외하고는 본 발명의 경화 조성물 (샘플 4)을 샘플 A를 제조하는 방식과 동일하게 제조하였다. 제제를 표 III에 나타낸다.
- [0096] 샘플 4 일부의 경화 특성을 MDR (177 °C, 20 분)에서 측정하였다. 결과를 표 III에 나타낸다.
- [0097] 본 발명의 경화 조성물을 샘플 A와 샘플 4의 50/50 (플루오로엘라스토머 중량 기준) 블렌드를 만들어 제조하였다. 샘플 5 일부의 경화 특성을 MDR (200 °C, 20 분)에서 측정하였다. 결과를 표 III에 나타낸다.
- [0098] 놀랍게도, 표 III의 데이터는 샘플 A와 샘플 4 (TFE/P/TFP 및 E/TFE/PMVE/BTFB)의 두 상이한 플루오로엘라스토머가 공동 경화된 블렌드 샘플 5에 존재한다는 것을 나타낸다. 샘플 A가 샘플 4와 공동 경화되지 않았다면, 플루오로엘라스토머의 블렌딩은 단순히 다른 플루오로엘라스토머에 의한 한 플루오로엘라스토머의 경화 상태의 회석을 가져왔을 것이다. 샘플 5의 경화 상태 (델타 M)는 샘플 A 또는 샘플 4 중 어느 것의 약 50%였을 것이다. 대신, 샘플 5의 경화 상태는 샘플 A 또는 샘플 4 경화상태의 90%보다 큰데, 공동 경화된 가교 결합의 단독 네트워크를 나타낸다.

표 III

[0099]

성분, phr ¹	샘플 A	샘플 4	샘플 5
중합체 A	0	100	50
중합체 B	100	0	50
비스페놀 AF 염 ²	3.190	3.19	3.19
마그네슘 스테아레이트	0.75	0	0.38
엘라스토매그 170	3	3	3
수산화 칼슘	6	6	6
MT 카본 블랙	30	30	30
TBAHS ³	0	0.28	0.14
경화 특성			
M _L , dN·m	0.51	1.60	0.98
M _H , dN·m	12.3	12.6	11.3
델타 M (M _H -M _L), dN·m	11.8	11.0	10.3
ts ₂ , 분	1.88	0.68	0.65
tc ₉₀ , 분	5.23	5.12	4.67

[0100] ¹ phr은 고무(즉, 엘라스토머) 100 중량부 당의 중량부이다.

[0101] ² 95 몰% 1:1 몰 메틸트리부틸암모늄/비스페놀 AF 염 및 5 몰% 비스페놀 AF

[0102] ³ 테트라부틸암모늄 히드로젠 술페이트

실시예 4

[0104] 본 발명의 중합체 (중합체 1)를 잘 교반되는 4.0리터 스텐레스 강 액체 충전(full) 반응 용기 중에서 110°C에서 수행된, 연속식 유화 중합으로 제조하였다. 과황산암모늄 2.7 g/시(g/h), 제이인산나트륨 7수화물 22.2 g/h 및 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 22.2 g/h로 이루어진 수용액을 2 L/시의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기를 방출관로 중의 배압 조절 밸브를 사용하여 액체 충전 레벨에서 6.2 MPa의 압력으로 유지시켰다. 30분 후, 다이아프림 압축기를 통해 공급된 에틸렌(E) 6 중량%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 38 중량%, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE) 55 중량% 및 CF₃CF₂CH=CH₂ 1 중량%로 이루어진 기체상 단량체 혼합물을 도입시켜 중합을 개시하였다. 2.0 시간 후, 유출 분산액 수집을 시작하여 6 시간 동안 지속시켰다. 유출 중합체 분산액을 대기압에서 배기 용기 중에서 잔류 단량체로부터 분리하였다. 질산칼슘 수용액을 첨가하여 생성된 플루오로엘라스토

며 라텍스를 응고시키고, 여과시킨 다음, 플루오로엘라스토머를 탈이온수로 세척하였다. 습윤 조각(crumb)을 대략 50-65℃에서 공기 오븐 중에서 건조시켜 수분 함량이 1 중량% 미만이도록 하였다. 생성된 플루오로엘라스토머는 약 50의 ML-10 (121 ℃)을 갖는 약 8 중량%의 E, 44 중량%의 PMVE, 47 중량%의 TFE 및 1 중량%의 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 조성이었다.

[0105]

본 발명의 경화성 조성물은 중합체 1이 중합체 A로 대체된 것을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 제조하였다. 생성된 조성물 (샘플 6)을 177 ℃의 MDR 시험에서 경화하였다.