(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0003959
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/00 (2006.01) *B29C 45/00* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01) *C08K 9/06* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 71/00 (2013.01)
B29C 45/0001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7039085
(22) 출원일자(국제) 2023년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/015105
(87) 국제공개번호 WO 2023/210400
국제공개일자 2023년11월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-074784 2022년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
아사히 토모유키
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물**

(57) 요 약

(A) 분자쇄 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 특정 구조의 퍼플루오로폴리에테르 폴리머, (B) 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 갖는 함불소 오가노수소폴리실록산, (C) 히드로실릴화 반응 촉매, 및 (D) BET 비표면적이 50m^2/g 이상인 소수성 실리카 분말을 특정 비율로 함유하는 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물이 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)을 산출할 수 있으며, 게다가 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수하다.

(52) CPC특허분류
C08G 65/336 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/541 (2013.01)
C08K 9/06 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 2650/48 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 분자쇄 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머: 100질량부,

$Rf(L\text{-}MW_a)_2$(1)

$Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$(2)

[식 중, Rf는 하기 일반식 (3)

$$-(CF_2)_v-O-(CF_2O)_p-(CF_2CF_2O)_q-(CF_2CF_2CF_2O)_r-(C_4F_8O)_s-(C_5F_{10}O)_t-(C_6F_{12}O)_u-(CF_2)_v- \quad (3)$$

(식 중, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~450의 정수이며, 또한, p+q+r+s+t+u는 20~450의 정수이고, p, q, r, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다. v는 단위마다 독립적으로 1~3의 정수이다.)

으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기이다. L은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 유황 원자, 혹은 2가의 유기 기이고, M은 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 규소 원자, 탄소 원자, 인 원자 혹은 이것들을 포함하는 기, 혹은 2~8가의 유기 기이고, W는 독립적으로 알케닐기, 또는 말단에 알케닐기를 갖는 1가의 유기 기이며, a는 독립적으로 1~7의 정수이다. Q는 독립적으로 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Y는 독립적으로 알케닐기를 갖는 2가의 유기 기이고, b는 독립적으로 1~10의 정수이며, B는 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로겐 원자이다.]

(B) 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 갖는 함불소 오가노수소폴리실록산: (A) 성분 중의 알케닐기 1몰에 대하여 (B) 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH기)가 0.5~5몰이 되는 양,

(C) 히드로실릴화 반응 촉매: 촉매량, 및

(D) BET 비표면적이 $50m^2/g$ 이상인 소수성 실리카 분말: 10~40질량부

를 함유하는 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (A) 성분의 식 (1), (2)에서, Rf가 하기 일반식 (3')

$$-(CF_2)_v-O-(CF_2O)_p-(CF_2CF_2O)_q-(CF_2CF_2CF_2O)_r-(C_4F_8O)_s-(CF_2)_v- \quad (3')$$

(식 중, p, q, r, s 및 v는 상기와 같고, 또한, p+q+r+s는 20~450의 정수이며, p, q, r, s가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 블록이어도 랜덤이어도 된다.)

으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기인 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (D) 성분의 소수성 실리카 분말이 오가노클로로실란, 오가노알콕시실란, 오가노디실라잔 및 환상 오가노폴리실라잔으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 규소 화합물로 표면 소수화 처리된 것인 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (D) 성분의 소수성 실리카 분말의 표면 탄소량이 이 소수성 실리카 분말 전체의 0.1~20질량%

인 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, (E) 히드로실릴화 반응 제어제를 더 함유하는 것인 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

청구항 6

사출 성형용인 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)을 형성할 수 있으며, 게다가 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수한 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 고무 성형물의 생산에 있어서, 자동화 등에 의한 노동력 절감을 하기 위해 사출 성형에 의한 생산을 행하는 케이스가 증가하고 있다. 이러한 점에서, 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 경화물을 형성할 수 있고, 게다가 간편하게 사출 성형을 행할 수 있는 고무 조성물이 요망되고 있다.

[0003] 특허문헌 1(일본 특개 2002-167502호 공보)은 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 등이 우수한 경화성 조성물 등을 개시하고 있다. 그러나, 이 조성물에서는, 고강도의 고무 물성을 얻으려고 하면, 조성에 따라서는 점도가 높아져 버려, 액상 사출 성형 시스템(LIMS: Liquid Injection Molding System)에서 경화물을 성형하는 것이 어렵게 되는 경우가 있었다.

[0004] 또, LIMS에서는, 생산성을 향상시키기 위해, 성형 후, 경화물을 용이하게 금형으로부터 이형할 수 있는 것이 요구된다. 그러나, 특허문헌 1에 개시된 조성물로부터 얻어지는 경화물의 금형 이형성은 개선의 여지가 있었다.

[0005] 특허문헌 2(국제공개 제2019/088132호)의 실시예에서는, $CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-CF_2CH_2OCH_2CH=CH_2$(식 중, e=40, f=58)로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 화합물, 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2 이상 갖는 유기 규소 화합물, 및 촉매로 이루어지는 경화성 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 본 발명자가 검토한 결과, 이 조성물은 그 경화물의 고무 물성이 불충분한 것을 알았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특개 2002-167502호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 제2019/088132호

(특허문헌 0003) 일본 특개 2005-24695호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 행해진 것으로, 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)을 형성할 수 있고, 게다가 액상 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수한 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, (A) 후술하는 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 분자쇄 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머, (B) 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 갖는 함불소 오가노수소폴리실록산, (C) 히드로실릴화 반응 촉매, 및 (D) BET 비표면적이 50m^2/g 이상인 소수성 실리카 분말을 특정 비율로 함유하는 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물이 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수하고, 또한 얻어지는 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)이 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 것을 발견하고, 본 발명을 이루게 되었다.

[0009] 따라서, 본 발명은 하기의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] [1]

[0011] (A) 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 분자쇄 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머: 100질량부,

[0012] $Rf(L\text{-}MW_a)_2$(1)

[0013] $Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$(2)

[0014] [식 중, Rf는 하기 일반식 (3)

[0015] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u(CF_2)_v- \quad (3)$$

[0016] (식 중, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~450의 정수이며, 또한, p+q+r+s+t+u는 20~450의 정수이고, p, q, r, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다. v는 단위마다 독립적으로 1~3의 정수이다.)

[0017] 으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기이다. L은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 유황 원자, 혹은 2가의 유기 기이고, M은 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 규소 원자, 탄소 원자, 인 원자 혹은 이것들을 포함하는 기, 혹은 2~8가의 유기 기이고, W는 독립적으로 알케닐기, 또는 말단에 알케닐기를 갖는 1가의 유기 기이며, a는 독립적으로 1~7의 정수이다. Q는 독립적으로 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Y는 독립적으로 알케닐기를 갖는 2가의 유기 기이고, b는 독립적으로 1~10의 정수이며, B는 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로겐 원자이다.]

[0018] (B) 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 갖는 함불소 오가노수소폴리실록산: (A) 성분 중의 알케닐기 1몰에 대하여 (B) 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH기)가 0.5~5몰이 되는 양,

[0019] (C) 히드로실릴화 반응 촉매: 촉매량, 및

[0020] (D) BET 비표면적이 50m^2/g 이상인 소수성 실리카 분말: 10~40질량부

[0021] 를 함유하는 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

[0022] [2]

[0023] (A) 성분의 식 (1), (2)에 있어서, Rf가 하기 일반식 (3')

[0024] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(CF_2)_v- \quad (3')$$

[0025] (식 중, p, q, r, s 및 v는 상기와 같고, 또한, p+q+r+s는 20~450의 정수이며, p, q, r, s가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 블록이어도 랜덤이어도 된다.)으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기인 [1]에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

[0026] [3]

[0027] (D) 성분의 소수성 실리카 분말이 오가노클로로실란, 오가노알콕시실란, 오가노디실라잔 및 환상 오가노폴리실

라잔으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 규소 화합물로 표면 소수화 처리된 것인 [1] 또는 [2]에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

[0028] [4]

[0029] (D) 성분의 소수성 실리카 분말의 표면 탄소량이 이 소수성 실리카 분말 전체의 0.1~20질량%인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

[0030] [5]

[0031] (E) 히드로실릴화 반응 제어제를 더 함유하는 것인 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

[0032] [6]

[0033] 사출 성형용인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물에 의하면, 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수한 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)을 형성할 수 있고, 게다가 액상 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수한 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0036] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0037] [(A) 성분]

[0038] (A) 성분은 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 표시되는 분자쇄 중에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머이며, 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물의 주제(베이스 폴리머)로서 작용하는 것이다.

[0039] $Rf(L\text{-}MW_a)_2$(1)

[0040] $Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$(2)

[0041] [식 중, Rf는 하기 일반식 (3)

[0042] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u(CF_2)_v- \quad (3)$$

[0043] (식 중, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~450의 정수이고, 또한, p+q+r+s+t+u는 20~450의 정수이며, p, q, r, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다. v는 단위마다 독립적으로 1~3의 정수이다.)

[0044] 으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기이다. L은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 유황 원자, 혹은 2가의 유기 기이고, M은 독립적으로 단결합, 또는 질소 원자, 규소 원자, 탄소 원자, 인 원자 혹은 이것들을 포함하는 기, 혹은 2~8가의 유기 기이고, W는 독립적으로 알케닐기, 또는 말단에 알케닐기를 갖는 1가의 유기 기이며, a는 독립적으로 1~7의 정수이다. Q는 독립적으로 단결합 또는 2가의 유기 기이고, Y는 독립적으로 알케닐기를 갖는 2가의 유기 기이고, b는 독립적으로 1~10의 정수이며, B는 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 할로겐 원자이다.]

[0045] 식 (1), (2)에 있어서, Rf는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기이다.

[0046] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u(CF_2)_v- \quad (3)$$

[0047] (식 중, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~450의 정수이고, 또한, p+q+r+s+t+u는 20~450의 정수이며,

p, q, r, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다. v는 단위마다 독립적으로 1~3의 정수이다.)

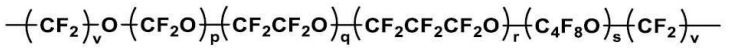
[0048] 상기 식 (3)에 있어서, p, q, r, s, t 및 u는 각각 독립적으로 0~450의 정수이고, 바람직하게는, p는 1~200의 정수, q는 1~200의 정수, r은 0~200의 정수, s는 0~200의 정수, t는 0~200의 정수, u는 0~200의 정수이며, 또한, p+q+r+s+t+u는 20~450의 정수, 바람직하게는 25~300의 정수이다.

[0049] 또한, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 각각 직쇄상인 것이 바람직하다. 즉 (A) 성분의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기는 저점도이기 때문에 사출 성형성이 우수한 조성물이 얻어진다고 하는 점에서, 각 플루오로옥시알킬렌 단위가 모두 직쇄상인 것이 바람직하다.

[0050] 또한 p, q, r, s, t, u가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위의 배열은 블록이어도 랜덤이어도 된다.

[0051] 또, v는 단위마다 독립적으로 1~3의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이며, 이 알킬렌기는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다.

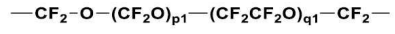
[0052] 식 (3)으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기로서는 하기 일반식 (3')으로 표시되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

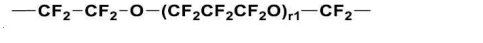
[0053] 

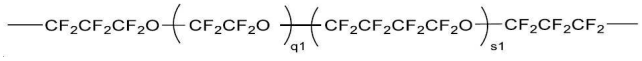
(3')

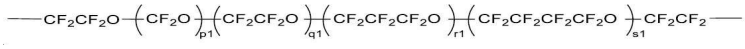
[0054] 상기 식 (3')에 있어서, p, q, r, s 및 v는 상기 식 (3)과 같고, 바람직하게는, p는 1~200의 정수, q는 1~200의 정수, r은 0~200의 정수, s는 0~200의 정수이고, 또한, p+q+r+s는 20~450의 정수, 바람직하게는 25~300의 정수이며, v는 바람직하게는 1 또는 2이다(즉 식 (3)에 있어서, t=u=0이다.). 또한, p, q, r 및 s가 붙여진 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 블록이어도 랜덤이어도 된다. 또, s가 붙여진 괄호로 묶인 플루오로옥시알킬렌 단위는 직쇄상인 것이 바람직하다.

[0055] Rf로서는, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

[0056] 

[0057] 

[0058] 

[0059] 

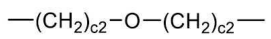
[0060] (식 중, p1은 1~200의 정수, q1은 1~200의 정수, r1은 1~200의 정수, s1은 1~200의 정수이며, 각각의 식에 있어서의 p1, q1, r1, s1의 합계는 20~450의 범위의 정수이다. 또한, 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 블록이어도 랜덤이어도 된다.)

[0061] 상기 식 (1)에 있어서, L은 단결합, 또는 산소 원자, 유황 원자, 혹은 2가의 유기 기이며, Rf기와 M기(또는 W기)의 연결기이다. 2가의 유기 기로서, 바람직하게는, 아미드 결합, 에테르 결합, 카르보닐 결합, 에스테르 결합, 또는 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기, -Si[OH][$(CH_2)_{c1}Si(Me)_3$]-(c1은 2~4의 정수, Me는 메틸기)으로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 유기 기이며, 보다 바람직하게는 상기 구조를 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 탄화수소기이다.

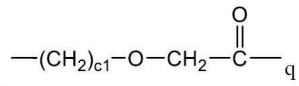
[0062] 상기 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 탄화수소기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(트리메틸렌기, 메틸에틸렌기), 부틸렌기(테트라메틸렌기, 메틸프로필렌기), 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기 등의 알킬렌기, 페닐렌기 등의 아릴렌기, 또는 이들 기의 2종 이상의 조합(알킬렌·아릴렌기 등)을 들 수 있다. 또한, 이들 기의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 요오드 등의 할로겐 원자로 치환한

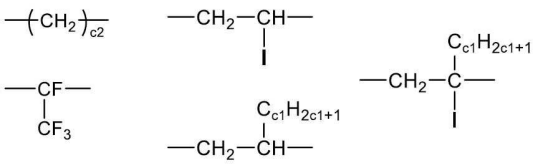
기이어도 된다. 그중에서도, 비치환 또는 치환의 탄소수 1~4의 알킬렌기 또는 페닐렌기가 바람직하다.

[0063] L의 2가의 유기 기로서는, 예를 들면, 하기 구조로 표시되는 기를 들 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Rf와, 우측의 결합손이 M 또는 W와 결합하는 것이 바람직하다.

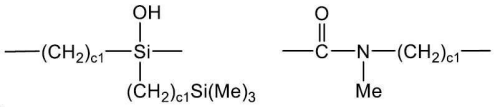


[0064]

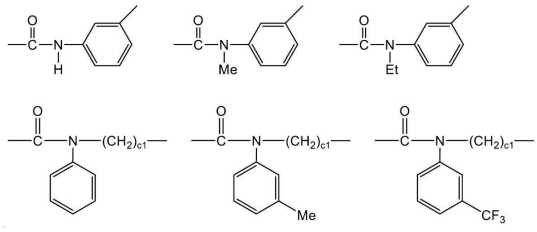




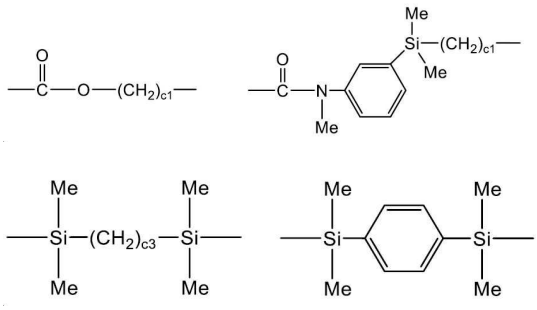
[0065]



[0066]



[0067]



[0068]

[0069] (식 중, c1은 독립적으로 2~4의 정수이고, c2는 독립적으로 1~4의 정수이고, c3은 2~6의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수이며, Me는 메틸기, Et는 에틸기이다.)

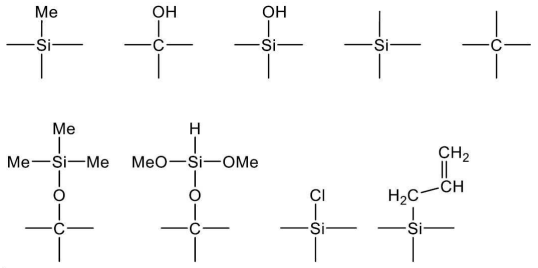
[0070] 또, 상기 식 (1)에 있어서, M은 단결합, 또는 질소 원자, 규소 원자, 탄소 원자, 인 원자 혹은 이것들을 포함하는 기, 혹은 2~8가(상기 (a+1)가)의 유기 기이며, L기(또는 Rf기)와 W기의 연결기이다. 구체적으로는, 단결합, $-R^{1}_{2}C-$로 표시되는 2가의 기, $-R^{3}_{2}Si-$로 표시되는 2가의 기, $-NR^{4}-$로 표시되는 2가의 기, -N=으로 표시되는 3가의 기, -CO-N=으로 표시되는 3가의 기, -P=로 표시되는 3가의 기, -PO=로 표시되는 3가의 기, $-R^{1}C=$로 표시되는 3가의 기, $-R^{3}Si=$로 표시되는 3가의 기, 3가의 이소시아누르기, -C≡로 표시되는 4가의 기, -O-C≡로

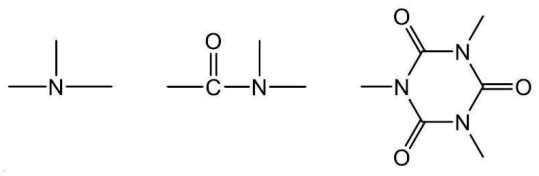
표시되는 4가의 기, 및 -Si≡로 표시되는 4가의 기, 2~8가의 실록산 잔기 등을 예시할 수 있다.

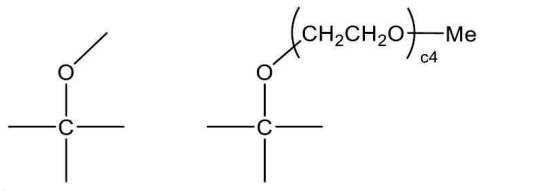
[0071] 상기에 있어서, R^1은 서로 독립적으로, 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 히드록실기, 규소 원자수 2~51개의 디오가노실록산 구조를 개재하고 있어도 되는 탄소수 1~3의 옥시알킬렌기의 반복단위를 갖는 기, 또는 R^2_3SiO-로 표시되는 실릴 에테르기이며, R^2는 서로 독립적으로, 수소 원자, 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기, 또는 탄소수 1~3의 알콕시기이다. R^3은 서로 독립적으로 바람직하게는 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 2 또는 3의 알케닐기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 또는 클로로기이다. R^4는 탄소수 1~3의 알킬기, 페닐기 등의 탄소수 6~10의 아릴기이다.

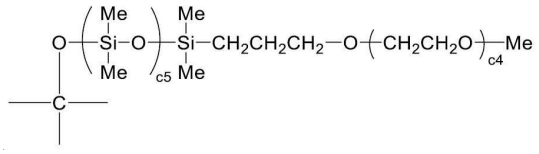
[0072] M이 실록산 잔기인 경우에는, 규소 원자수 2~51개, 바람직하게는 규소 원자수 2~13개, 보다 바람직하게는 규소 원자수 2~11개, 더욱 바람직하게는 규소 원자수 2~5개의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 오가노폴리실록산 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이 오가노폴리실록산은 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 및 C_3F_7-C_3H_6- 등의 비치환 혹은 불소 치환 알킬기 또는 페닐기를 갖는 것이 좋다. 또, 2개의 규소 원자가 알킬렌기로 결합된 실알킬렌 구조, 즉 Si-$(CH_2)_{c3}$-Si를 포함하고 있어도 된다. 상기 식에 있어서 c3은 2~6의 정수이며, 바람직하게는 2~4의 정수이다.

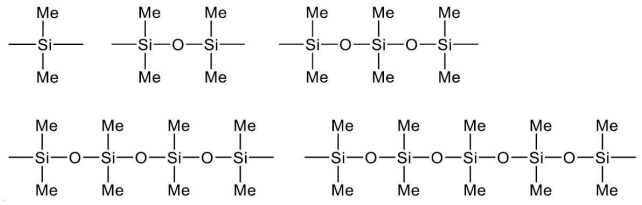
[0073] 이러한 M으로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, -CO-N=으로 표시되는 3가의 기는 탄소 원자가 L 또는 Rf와, 질소 원자가 W와 결합하는 것이 바람직하다.

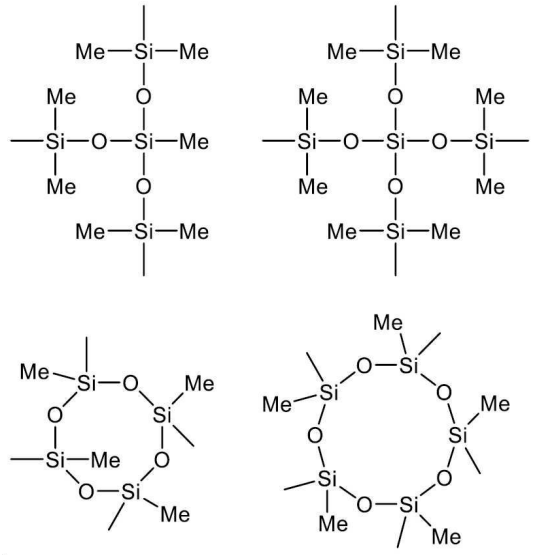
[0074] 

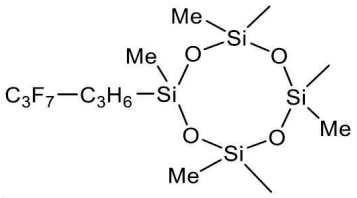
[0075] 

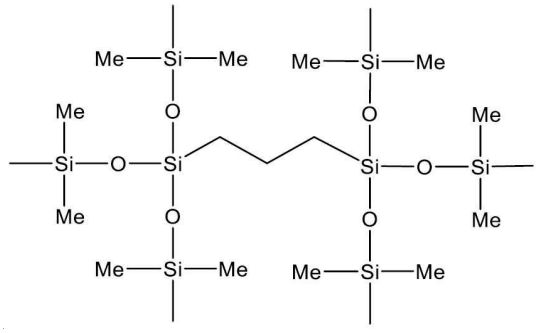
[0076] 

[0077] 

[0078] 

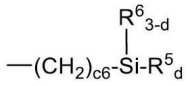
[0079] 

[0080] 

[0081] 

[0082] (식 중, c4는 1~20의 정수이고, c5는 1~50의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

[0083] 상기 식 (1)에 있어서, W는 알케닐기 또는 말단에 알케닐기를 갖는 1가의 유기 기이며, 바람직하게는 알케닐기 또는 하기 식으로 표시되는 기이다.

[0084] 

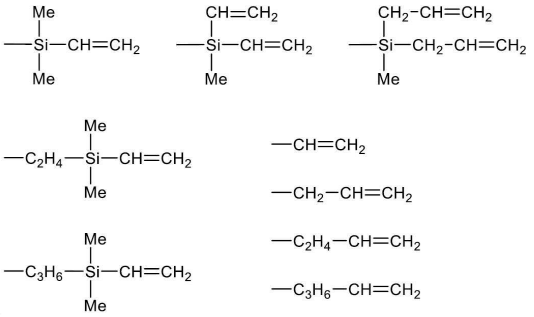
[0085] (식 중, R^5는 알케닐기이고, R^6은 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기이고, c6은 0~10의 정수이며, d는 1~3의 정수이다.)

[0086] 여기에서, W의 알케닐기 및 상기 식 중의 R^5의 알케닐기로서는 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~10, 바람직하게는 탄소수 2~5의 알케닐기가 바람직하다. 이것들 중에서도 W의 알케닐기로서는 비닐기, 부테닐기, 펜테닐기가 바람직하고, R^5의 알케닐기로서는 비닐기, 알릴기가 바람직하다.

[0087] 또, R^6은 탄소수 1~4의 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 또는 페닐기이며, 메틸기가 바람직하다.

[0088] c6은 0~10의 정수, 바람직하게는 0~3의 정수이며, d는 1~3의 정수, 바람직하게는 1이다.

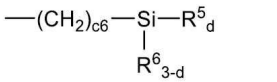
[0089] 이러한 W로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

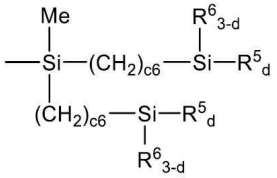


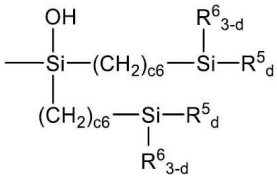
[0090]

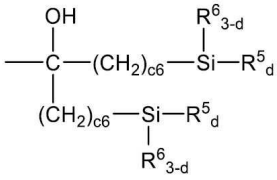
[0091] 식 (1)에 있어서, a는 1~7의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이다.

[0092] 식 (1)에 있어서, $-MW_a$로 표시되는 구조로서는 하기의 구조를 들 수 있다.

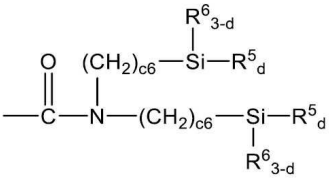


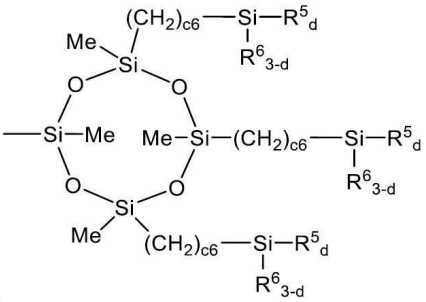




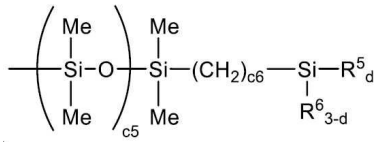


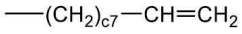
[0093]

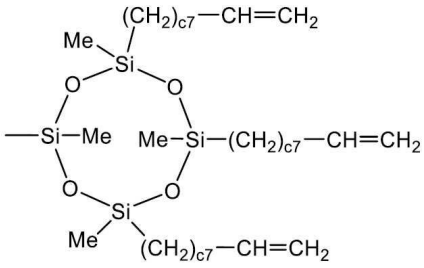


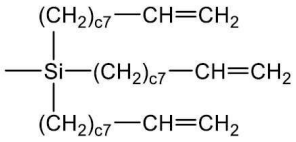


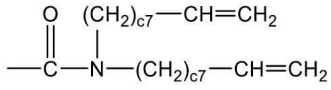
[0094]

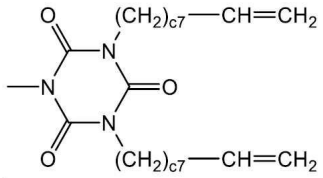
[0095] 





[0096] 



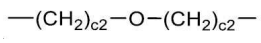
[0097] 

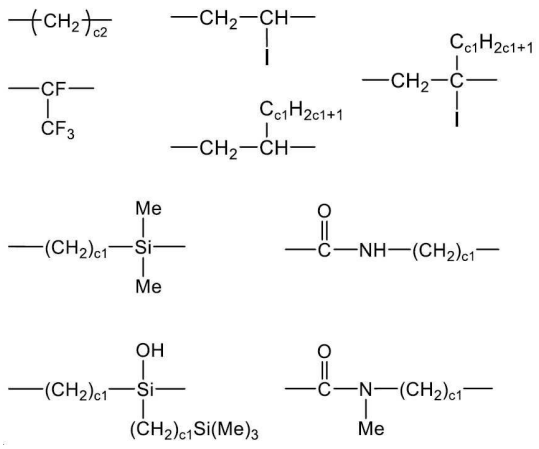
[0098] (식 중, R^5, R^6, c5, c6, d는 상기한 바와 같고, c7은 0~8의 정수, 바람직하게는 0~3의 정수이며, Me는 메틸기이다.)

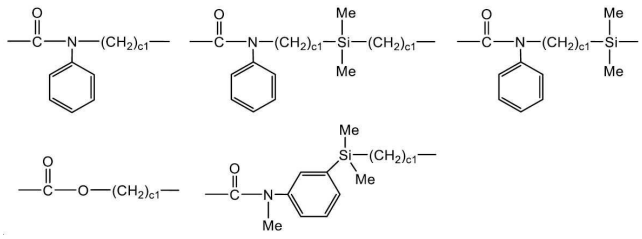
[0099] 상기 식 (2)에 있어서, Q는 단결합 또는 2가의 유기 기이며, Rf기와 Y기의 연결기이다. 이 Q의 2가의 유기 기로서, 바람직하게는, 아미드 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 또는 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기, -Si[OH][$(CH_2)_{c1}$Si$(Me)_3$]-(c1은 2~4의 정수, Me는 메틸기)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 유기 기이며, 보다 바람직하게는 상기 구조를 포함해도 되는 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 탄화수소기이다.

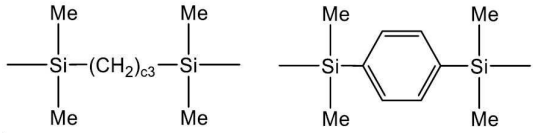
[0100] 상기 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 탄화수소기로서는 상기 L에서 예시한 비치환 또는 치환의 탄소수 1~12의 2가 탄화수소기와 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0101] Q의 2가의 유기 기로서는, 예를 들면, 하기 구조로 표시되는 기를 들 수 있다. 또한, 하기의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 Rf와, 우측의 결합손이 Y와 결합하는 것이 바람직하다.

[0102] 

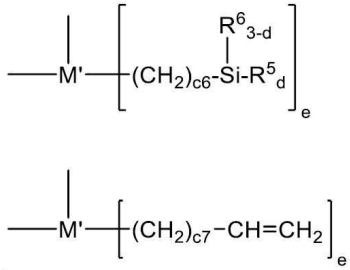
[0103] 

[0104] 

[0105] 

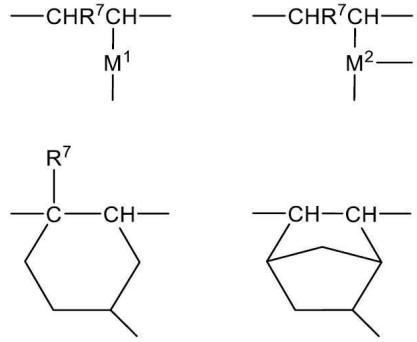
[0106] (식 중, c1, c2, c3은 상기와 같고, Me는 메틸기이다.)

[0107] 상기 식 (2)에 있어서, Y는 알케닐기를 갖는 2가의 유기 기이며, 바람직하게는 하기 식으로 표시되는 구조의 것이다.

[0108] 

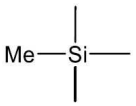
[0109] (식 중, R^5, R^6, c6, c7 및 d는 상기한 바와 같다. e는 1~6의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이고, M'은 비치환 또는 치환의 3~8가, 바람직하게는 3가 또는 4가의 탄화수소기이며, 이 탄화수소기에 있어서의 탄소 원자의 일부 또는 전부가 규소 원자로 치환되어 있어도 되고, 또, 이 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자 등의 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

[0110] M'으로서, 바람직하게는 하기 구조로 표시되는 기이다.

[0111] 

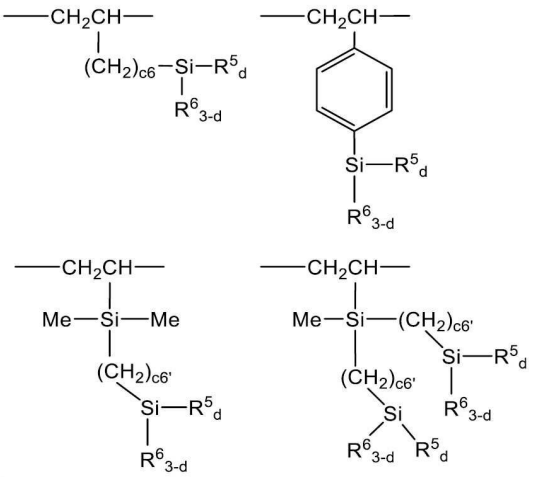
[0112] (상기에 있어서, M^1은 단결합, 탄소수 1~6의 비치환 혹은 치환의 2가 탄화수소기 또는 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기이고, M^2는 $-R^1C=$로 표시되는 3가의 기 또는 -R3Si=로 표시되는 3가의 기이며, R^1, R^3은 상기와 같다. R^7은 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이다.)

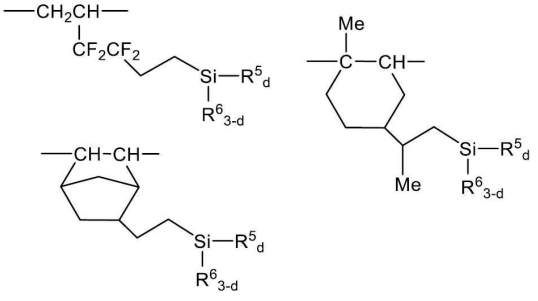
[0113] M^1로서는 단결합, 페닐렌기, 디메틸실릴렌기, 데트라플루오로에틸렌기 등을 예시할 수 있다. 또, M^2로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

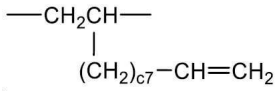
[0114] 

[0115] (식 중, Me는 메틸기이다.)

[0116] 이러한 Y로서는, 예를 들면, 하기의 기를 들 수 있다. 또한, 좌측이 Q 또는 Rf와, 우측이 B와 결합하는 방향인 것이 바람직하다.

[0117] 

[0118] 

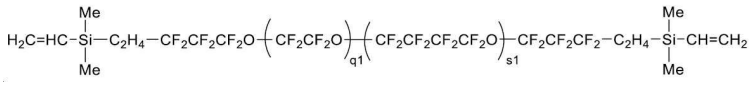
[0119] 

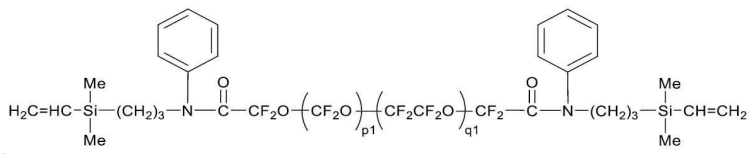
[0120] (식 중, R^5, R^6, c6, c7 및 d는 상기와 같고, c6'은 2~10의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이며, Me는 메틸기이다.)

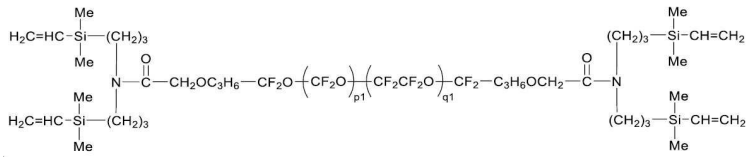
[0121] 상기 식 (2)에 있어서, b는 독립적으로 1~10의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수이다.

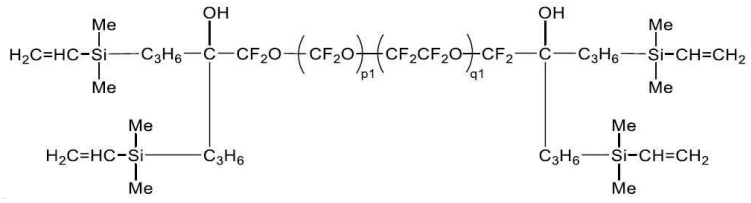
[0122] 또, B는 수소 원자, 탄소수 1~4의 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 알킬기, 또는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자 등의 할로겐 원자이다.

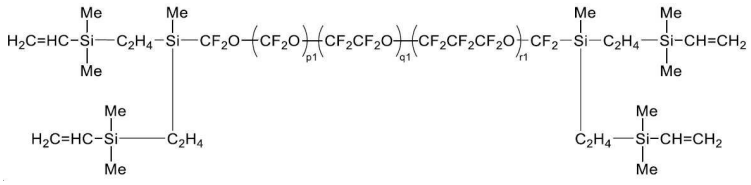
[0123] 상기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 알케닐기 함유 퍼플루오로폴리에테르 폴리머로서, 예를 들면, 하기 구조를 들 수 있다. 또한, 하기 식에 있어서, Me는 메틸기를 나타낸다.

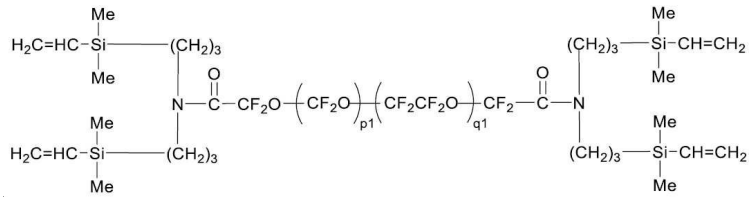
[0124] 

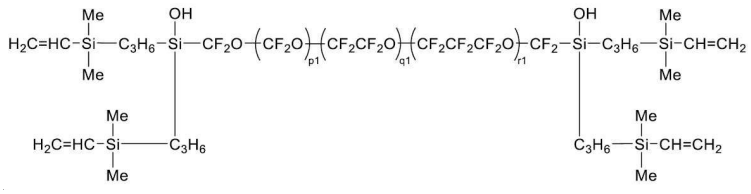
[0125] 

[0126] 

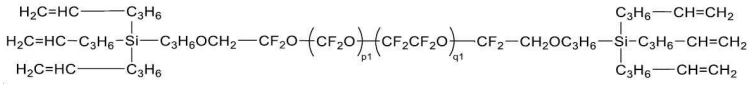
[0127] 

[0128] 

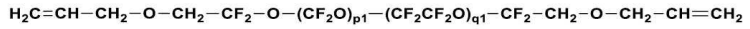
[0129] 

[0130] 

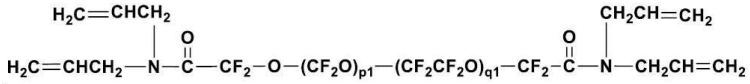
[0131]



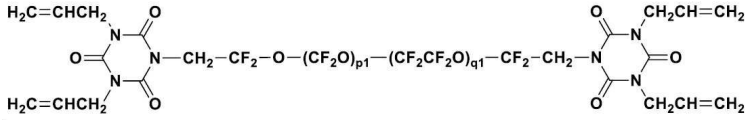
[0132]



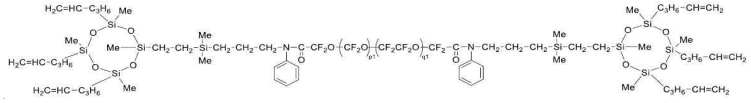
[0133]



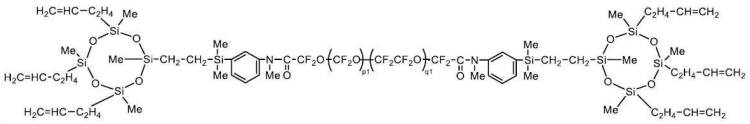
[0134]



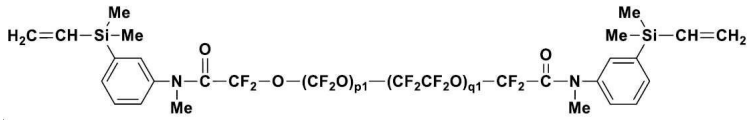
[0135]



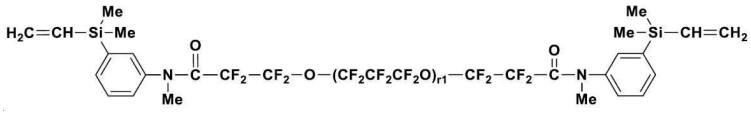
[0136]



[0137]



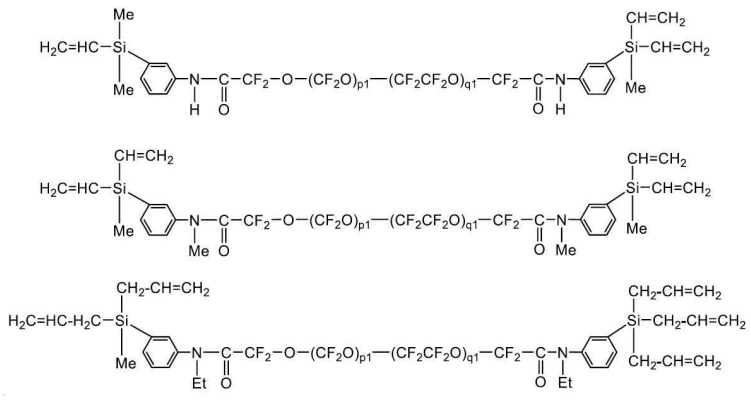
[0138]



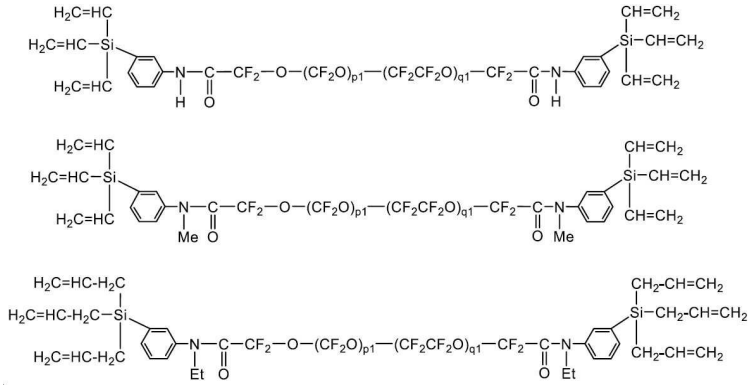
[0139]



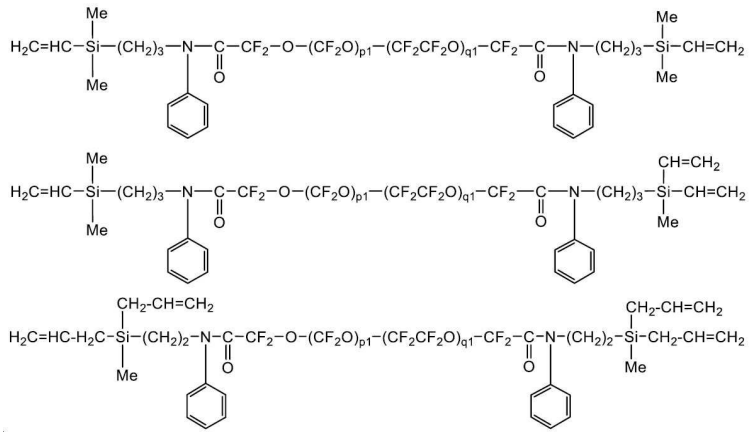
[0140]



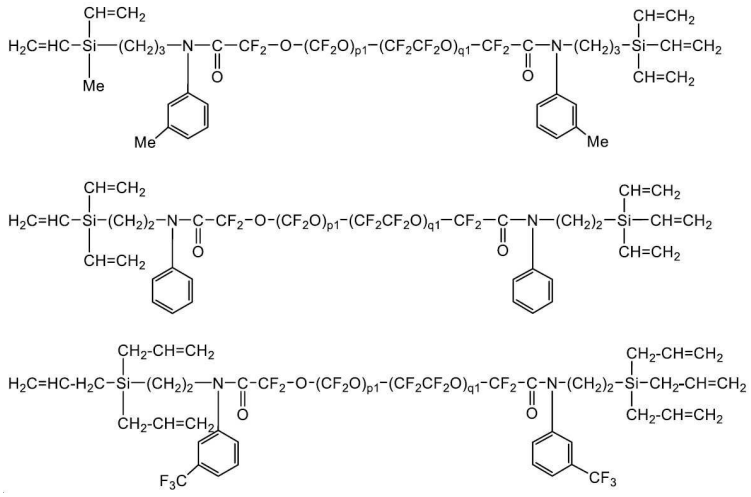
[0141]



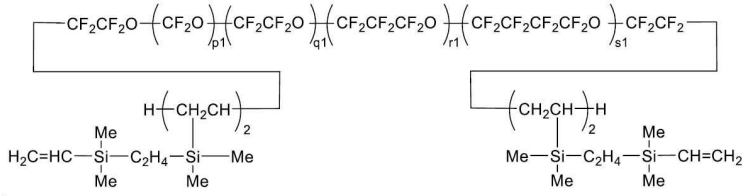
[0142]

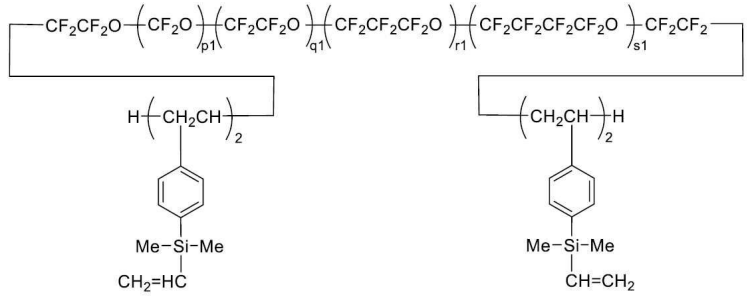


[0143]



[0144]



[0145] 

[0146] (식 중, p1, q1, r1, s1, 및 각각의 식에 있어서의 p1, q1, r1, s1의 합계는 상기와 같다. qs1은 0~222의 정수, qs2는 0~222의 정수이며, qs1과 qs2의 합계는 8~222의 정수이다. 또한, 괄호로 묶인 각 플루오로옥시알킬렌 단위는 블록이어도 랜덤이어도 된다.)

[0147] (A) 성분은 분자쇄 중에 적어도 2개, 바람직하게는 2~6개의 알케닐기를 갖는 것이며, 이 알케닐기의 함유량은 0.005~0.3몰/100g이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.007~0.2몰/100g이다. 또한, 본 발명에 있어서, 알케닐기 함유량은 ^{1}H-NMR에 의해 측정한 값이다.

[0148] (A) 성분의 퍼플루오로폴리에테르 폴리머는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0149] [(B) 성분]

[0150] (B) 성분은 1 분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 갖는 함불소 오가노수소폴리실록산이고, 바람직하게는, 1 분자 중에, 퍼플루오로알킬기 혹은 퍼플루오로옥시알킬기를 갖거나, 또는 퍼플루오로알킬렌기 혹은 퍼플루오로옥시알킬렌기를 가지고, 또한 규소 원자에 직결한 수소 원자(SiH기)를 2개 이상 가지고, 또한 분자 중에 에폭시기 및 규소 원자에 직결한 알콕시기를 갖지 않는 함불소 오가노수소폴리실록산(함불소 오가노하이드로젠폴리실록산)이며, 상기 (A) 성분의 가교제로서 기능하는 것이다.

[0151] 상기 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로옥시알킬기, 퍼플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로옥시알킬렌기는 상기 (A) 성분과의 상용성, 분산성 및 경화 후의 균일성 등의 관점에서 도입되는 기이다.

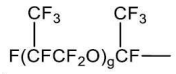
[0152] 이 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기로서는 하기 일반식 (4), (5) 또는 (6)으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0153] C_fF_{2f+1}- (4)

[0154] (식 (4) 중, f는 1~10의 정수, 바람직하게는 3~7의 정수이다.)

[0155] CF_3O-$(CF_2CF_2O)_k(CF_2O)_l$-CF_2- (5)

[0156] (식 (5) 중, k 및 l은 각각 1~50의 정수, 바람직하게는 1~30의 정수이며, k+l의 평균값은 2~100, 바람직하게는 2~60이다. 각 반복단위끼리는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

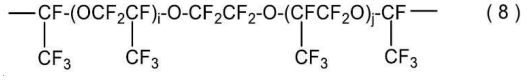
[0157] 

[0158] (식 (6) 중, g는 1~50의 정수, 바람직하게는 2~30의 정수이다.)

[0159] 또, 상기 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로옥시알킬렌기로서는 하기 일반식 (7)~(9)로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0160] -C_hF_{2h}- (7)

[0161] (식 (7) 중, h는 1~20의 정수, 바람직하게는 2~10의 정수이다.)

[0162] 

[0163] (식 (8) 중, i 및 j는 각각 1 이상의 정수, 바람직하게는 1~100의 정수이며, i+j의 평균값은 2~200, 바람직하

게는 2～100이다.)

[0164] $-CF_2O-(CF_2CF_2O)_k(CF_2O)_l-CF_2-$ (9)

[0165] (식 (9) 중, k 및 l은 각각 1～50의 정수, 바람직하게는 1～30의 정수이며, k+l의 평균값은 2～100, 바람직하게는 2～60이다. 각 반복단위끼리는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0166] 또, 이들 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로옥시알킬기, 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로옥시알킬렌기와 폴리실록산을 구성하는 규소 원자는 2가의 연결기에 의해 연결되어 있는 것이 바람직하다. 이 2가의 연결기로서는 산소 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 가져도 되는, 비치환 혹은 치환의, 탄소수 2～13, 특히 탄소수 2～8의 2가의 탄화수소기인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 알킬렌기, 아릴렌기 및 그것들의 조합, 또는 이들 기에 에테르 결합 산소 원자, 아미드 결합, 카르보닐 결합, 에스테르 결합, 및 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 구조 등을 개재시킨 것을 예시할 수 있고, 예를 들면

[0167] $-CH_2CH_2-$,

[0168] $-CH_2CH_2CH_2-$,

[0169] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$,

[0170] $-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-$,

[0171] $-CH_2CH_2CH_2-N(Ph)-CO-$,

[0172] $-CH_2CH_2CH_2-N(Me)-CO-$,

[0173] $-CH_2CH_2CH_2-N(Et)-CO-$,

[0174] $-CH_2CH_2CH_2-N(iPr)-CO-$,

[0175] $-CH_2CH_2CH_2-O-CO-$,

[0176] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$,

[0177] $-CH_2CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$

[0178] (단, Me는 메틸기, Et는 에틸기, iPr은 이소프로필기, Ph는 페닐기, Ph'은 페닐렌기이다.)

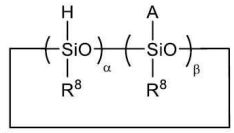
[0179] 등의 탄소수 2～13의 것을 들 수 있다. 또한, 상기 예시의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 폴리실록산을 구성하는 규소 원자와, 우측의 결합손이 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로옥시알킬기, 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로옥시알킬렌기와 결합하는 것이 바람직하다.

[0180] 또, 이 (B) 성분의 함불소 오가노수소폴리실록산에 있어서의 상기의 1가 또는 2가의 함불소 유기 기 및 규소 원자에 직결한 수소 원자 이외의 규소 원자에 결합한 1가의 치환기는 탄소수 1～20, 바람직하게는 1～12의 비치환 혹은 치환의 알킬기 또는 탄소수 6～20, 바람직하게는 6～12의 아릴기이며, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 데실기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 및 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 염소 원자 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환된, 예를 들면, 클로로메틸기, 클로로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 메틸기가 바람직하다. 또한, 에폭시기 및 알콕시기는 갖지 않는다.

[0181] (B) 성분의 함불소 오가노수소폴리실록산의 구조로서는 환상, 쇄상, 삼차원 망상 및 그것들의 조합 중 어느 것이어도 된다. 이 함불소 오가노수소폴리실록산의 규소 원자수는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 2～60, 바람직하게는 3～30, 보다 바람직하게는 4～30 정도이다.

[0182] 또, (B) 성분은 1 분자 중에 SiH기를 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상 갖는 것이며, 이 SiH기의 함유량은 0.0001～0.02몰/g이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.0002～0.01몰/g이다. 또한, 본 발명에 있어서, SiH기의 함유량은 ^{1}H-NMR에 의해 측정한 값이다.

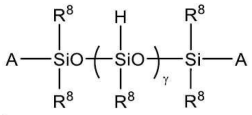
[0183] 상기 (B) 성분으로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (10)~(16)으로 표시되는 것을 들 수 있다.



(10)

[0184]

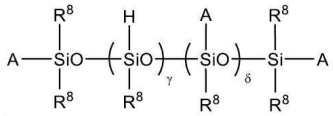
[0185] (식 (10) 중, A는 서로 독립적으로 상기의, 산소 원자, 질소 원자 또는 규소 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 실록산을 구성하는 규소 원자에 결합한 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기이며, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기로서는 상기 일반식 (4)~(6)으로 표시되는 기를 들 수 있다. R^8은 서로 독립적으로 상기의, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~12의 비치환 혹은 치환의 알킬기 또는 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~12의 아릴기이다. 또, α는 2~6의 정수, 바람직하게는 3~6의 정수이며, β는 1~4의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이고, α+β는 4~10의 정수, 바람직하게는 4~9의 정수이다. 단, -(Si(H)(R^8)O)-와 -(Si(A)(R^8)O)-의 결합의 순서는 한정되지 않는다.)



(11)

[0186]

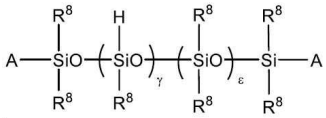
[0187] (식 (11) 중, A는 서로 독립적으로 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다. 또 γ는 2~50의 정수, 바람직하게는 3~30의 정수이다.)



(12)

[0188]

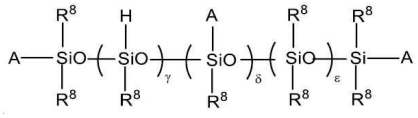
[0189] (식 (12) 중, A는 서로 독립적으로 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다. γ는 2~50의 정수, 바람직하게는 3~30의 정수이고, δ는 1~40의 정수, 바람직하게는 1~20의 정수이며, γ+δ는 4~60의 정수, 바람직하게는 4~50의 정수이다. 단,-(Si(H)(R^8)O)-와 -(Si(A)(R^8)O)-의 결합의 순서는 한정되지 않는다.)



(13)

[0190]

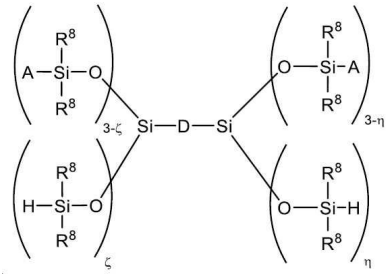
[0191] (식 (13) 중, A는 서로 독립적으로 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다. γ는 2~50의 정수, 바람직하게는 3~30의 정수이고, ε은 1~40의 정수, 바람직하게는 1~20의 정수이며, γ+ε은 4~60의 정수, 바람직하게는 4~50의 정수이다. 단,-(Si(H)(R^8)O)-와 -(Si(R^8)$_2$O)-의 결합의 순서는 한정되지 않는다.)



(14)

[0192]

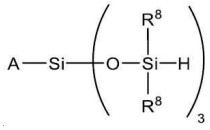
[0193] (식 (14) 중, A는 서로 독립적으로 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다. γ는 2~50의 정수, 바람직하게는 3~30의 정수이고, δ는 1~40의 정수, 바람직하게는 1~20의 정수이고, ε은 1~40의 정수, 바람직하게는 1~20의 정수이며, γ+δ+ε은 5~60의 정수, 바람직하게는 5~50의 정수이다. 단,-(Si(H)(R^8)O)-, -(Si(A)(R^8)O)- 및 -(Si(R^8)$_2$O)-의 결합의 순서는 한정되지 않는다.)



(15)

[0194]

[0195] (식 (15) 중, D는 산소 원자, 알킬렌기, 또는 산소 원자 혹은 질소 원자를 가져도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 인접하는 규소 원자에 각각 결합한 퍼플루오로알킬렌기 혹은 퍼플루오로옥시알킬렌기이며, 퍼플루오로알킬렌기 또는 퍼플루오로옥시알킬렌기로서는 상기 일반식 (7)~(9)로 표시되는 어느 하나의 기를 들 수 있다. 또, A는 서로 독립적으로 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다. 또, ζ는 0~3의 정수이고, η는 0~3의 정수이며, ζ+η는 2~6의 정수, 바람직하게는 3~5의 정수이다. 단, 식 (15) 중에 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로옥시알킬기, 퍼플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로옥시알킬렌기로부터 선택되는 기를 적어도 1개 갖는다.)

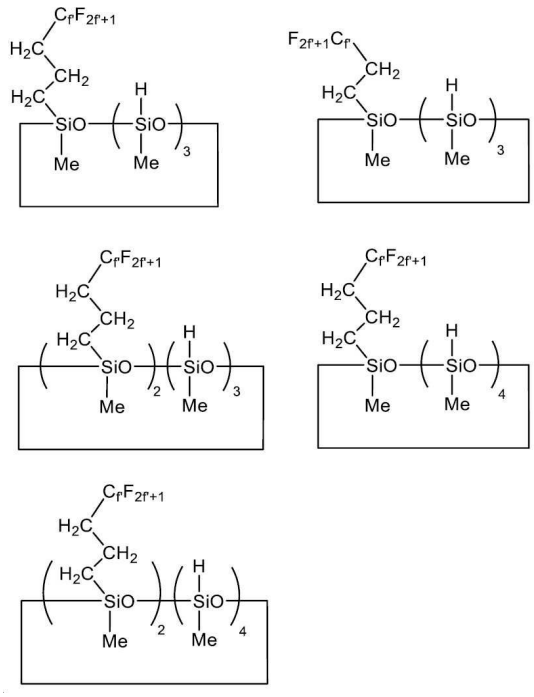


(16)

[0196]

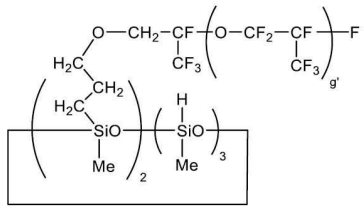
[0197] (식 (16) 중, A는 상기 A와 같으며, R^8은 서로 독립적으로 상기 R^8과 같다.)

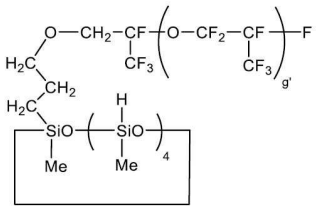
[0198] (B) 성분으로서, 구체적으로는 하기의 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 하기 식에 있어서, Me는 메틸기, Ph는 페닐기를 나타낸다. 또, 각 실록산 단위의 배열은 랜덤이다.

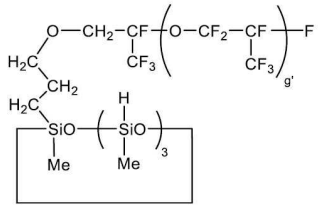


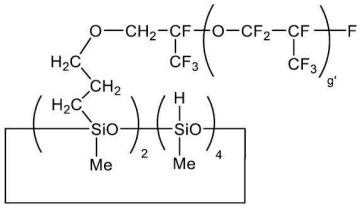
[0199]

[0200]

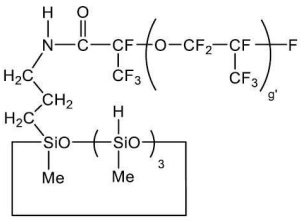


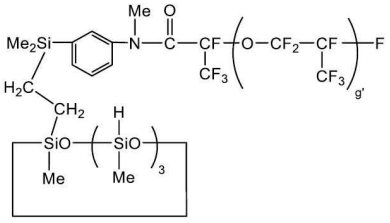


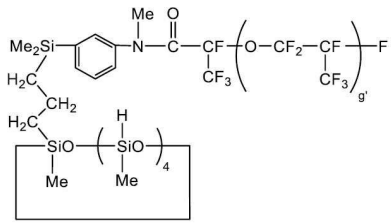


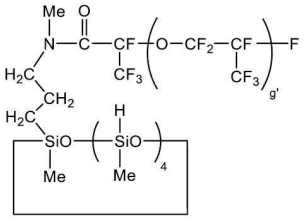


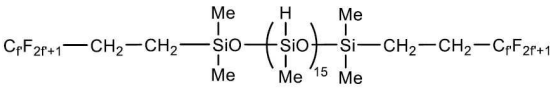
[0201]



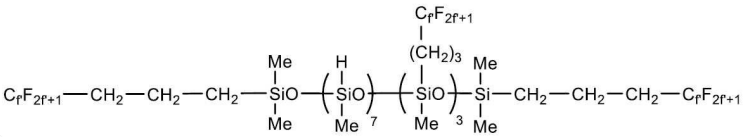




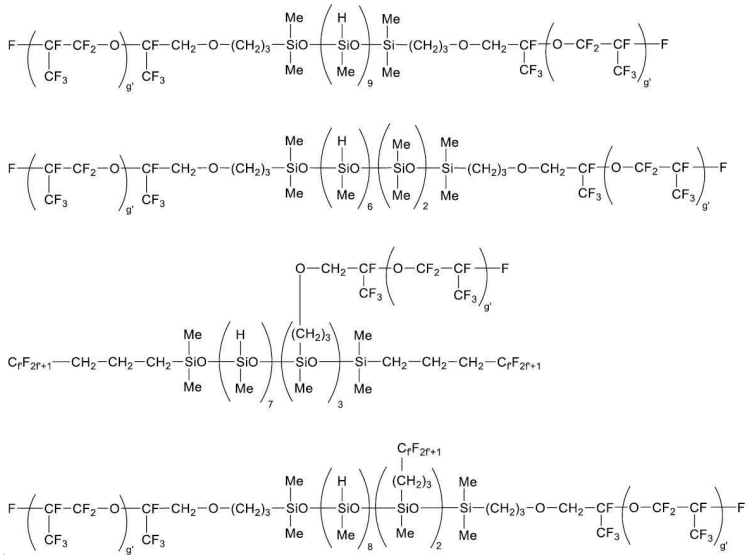




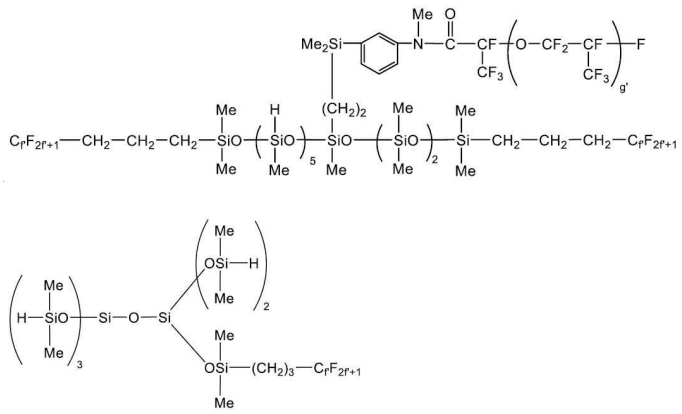
[0202]



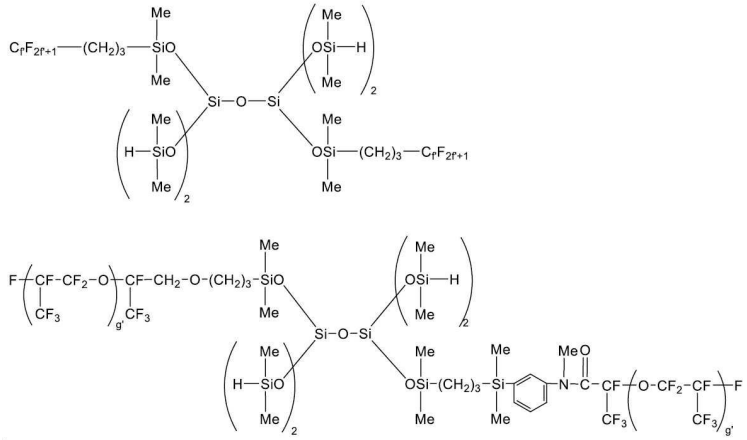
[0203]

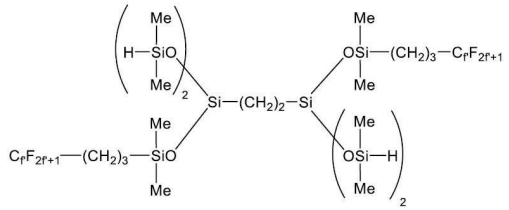


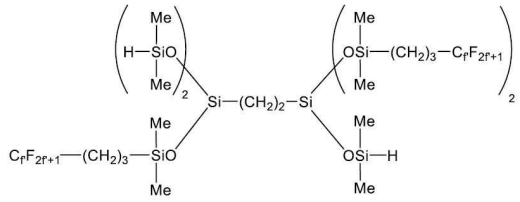
[0204]

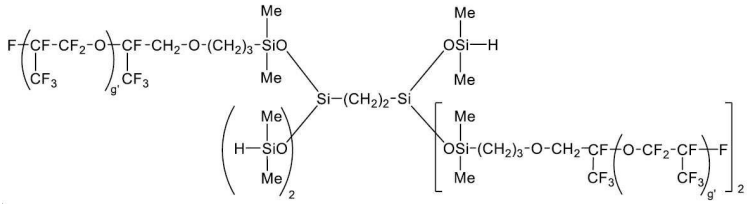


[0205]

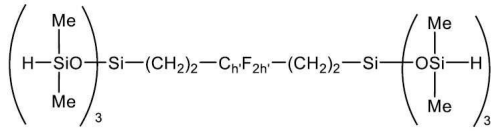


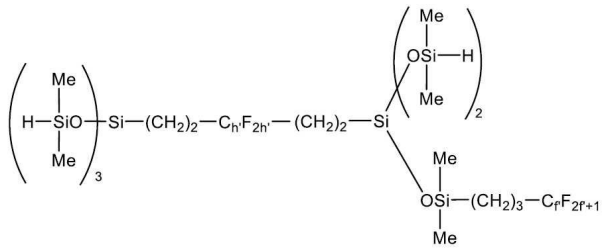


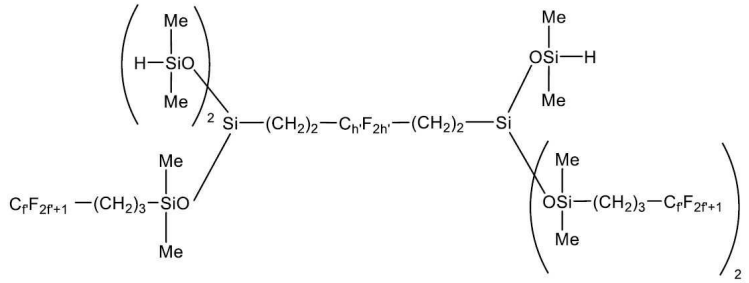




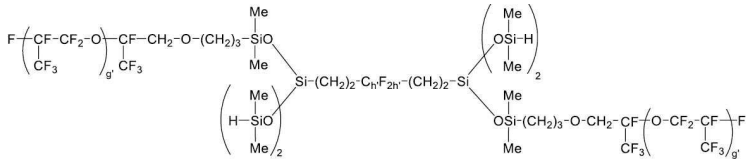
[0206]

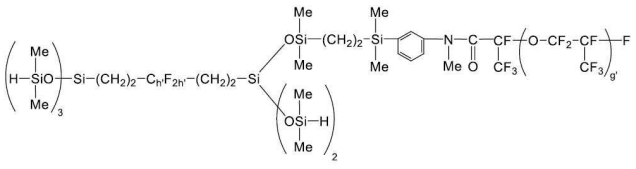






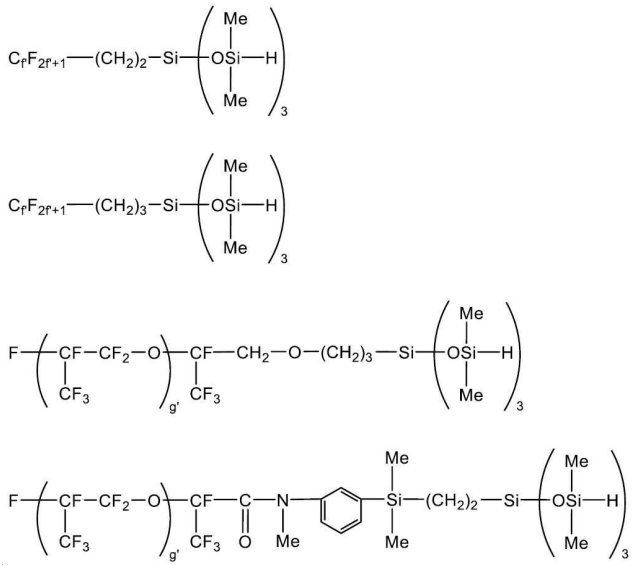
[0207]



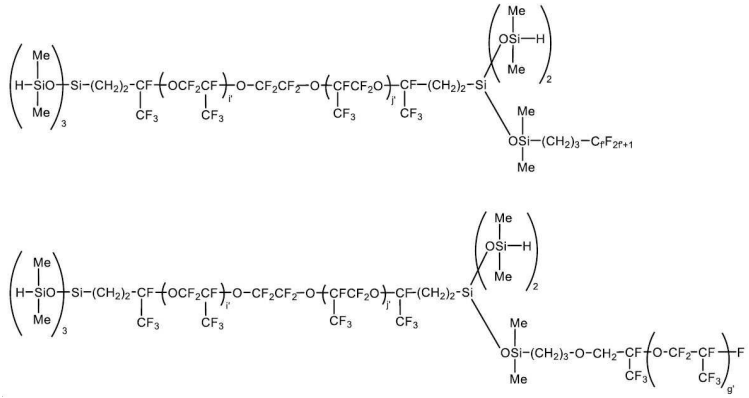


[0208]

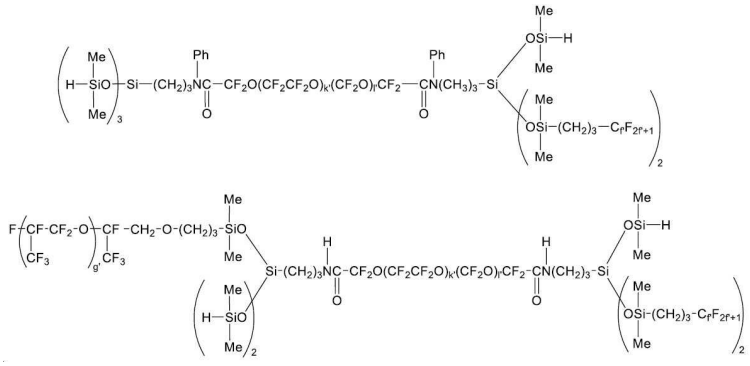
[0209]



[0210]



[0211]



[0212] (식 중, f'은 1~10의 정수이고, g'은 1~50의 정수이며, h'은 1~20의 정수이다. i' 및 j'은 각각 1~100의 정수이며, i'+j'은 2~200의 정수이다. k' 및 l'은 각각 1~50의 정수이며, k'+l'은 2~100의 정수이다. 또, k' 및 l'이 붙여진 괄호로 묶인 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0213] 상기 (B) 성분의 배합량은 (A) 성분 중의 알케닐기 1몰에 대하여 (B) 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH기)가 0.5~5몰이 되는 양(몰비)이며, 바람직하게는 0.6~3몰이 되는 양(몰비)이다. SiH기가 0.5몰보다 적으면, 가교 정도가 불충분하게 되고, 한편 5몰보다 많으면, 보존 안정성이 손상되거나, 경화 후 얻어지는 경화물의 내열성이 저하되거나 한다.

[0214] 또한, 임의 성분으로서, 후술하는 폴리플루오로모노알케닐 화합물(가소제, 점도조절제 및/또는 가요성 부여제)이나 접착성 향상제를 배합하는 경우에는, 본 발명의 조성물 중에 포함되는 알케닐기(특히 상기한 (A) 성분 및 후술하는 폴리플루오로모노알케닐 화합물(가소제, 점도조절제 및/또는 가요성 부여제) 중의 알케닐기의 합계) 1몰에 대하여, 조성물 중에 포함되는 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH기)(특히 상기한 (B) 성분 및 접착성 향상제 중에 포함되는 규소 원자에 결합한 수소 원자(SiH기)의 합계)가 0.5~5몰이 되는 양인 것이 바람직하다.

[0215] (B) 성분의 함불소 오가노수소폴리실록산은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0216] [(C) 성분]

[0217] (C) 성분인 히드로실릴화 반응 촉매는 (A) 성분과 (B) 성분의 부가반응을 촉진하는 촉매이다. 이 히드로실릴화 반응 촉매는 일반적으로 귀금속(특히 백금족 금속) 또는 그 화합물이며, 고가격이므로, 비교적 입수하기 쉬운 백금 또는 백금 화합물이 자주 사용된다.

[0218] 백금 화합물로서는, 예를 들면, 염화백금산 또는 염화백금산과 에틸렌 등의 올레핀과의 착체, 염화백금산과 알코올이나 비닐실록산과의 착체, 실리카, 알루미나, 카본 등에 담지한 금속 백금 등을 들 수 있다.

[0219] 백금 또는 백금 화합물 이외의 히드로실릴화 반응 촉매로서 로듐, 루테늄, 이리듐, 팔라듐계 화합물도 알려져 있으며, 예를 들면, $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $Ru_3(CO)_{12}$, $IrCl(CO)(PPh_3)_2$, $Pd(PPh_3)_4$ 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 식 중, Ph는 페닐기이다.

[0220] 이들 촉매의 사용에 있어서는, 그것이 고체 촉매일 때에는 고체 상태로 사용하는 것도 가능하지만, 보다 균일한 경화물을 얻기 위해서는 염화백금산이나 착체를, 예를 들면, 톨루엔이나 에탄올 등의 적절한 용제에 용해한 용액의 형태로서 조성물 중에 용해시켜 사용하는 것이 바람직하다.

[0221] 이 (C) 성분은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0222] 이들 촉매의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니고, 촉매량으로 원하는 경화 속도를 얻을 수 있으나, 경제적 견지 또는 양호한 경화물을 얻기 위해서는, 통상, (A) 성분의 질량에 대하여 0.1~2,000ppm, 바람직하게는 0.1~500ppm, 특히 바람직하게는 0.5~200ppm(백금족 금속 원자의 질량 환산)이지만, 희망하는 경화 속도에 따라 적당하게 증감할 수 있다.

[0223] 상기 부가반응(히드로실릴화 반응)의 조건은 적당하게 선정할 수 있으며, 반응은 실온(25℃±10℃, 이하 같은)에서 행해도 되지만, 반응을 빠르게 하기 위해 50~200℃로 가열하여 행할 수 있다.

[0224] [(D) 성분]

[0225] (D) 성분의 소수성 실리카 분말은 보강성 필러로서 작용하는 것이며, 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 경화하여 얻어지는 고무상 탄성체(엘라스토머)인 경화물(퍼플루오로폴리에테르 고무 경화물)의 기계적 강도(고무 경도, 인장 강도, 인열 강도, 파단시 신율) 등의 고무 물성을 향상시키는 것임과 동시에, 또한 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 사출 성형(injection molding)의 수단에 의해 경화할 때 양호한 사출 성형성 및 금형 이형성을 발현시키는 작용을 발휘하는 것이다.

[0226] (D) 성분의 소수성 실리카 분말로서는 연무질 실리카(퓸드 실리카 또는 건식 실리카), 침강성 실리카(습식 실리카), 구상 실리카(용융 실리카), 졸겔법 실리카, 실리카 에어로겔 등의 실리카 분말의 표면을, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 메틸트리클로로실란, 비닐디메틸클로로실란, 디비닐메틸클로로실란, 트리비닐클로로실란 등의 오가노클로로실란이나, 디메틸디메톡시실란, 트리메틸메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 디비닐메틸메톡시실란, 트리비닐메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 디비닐메틸에톡시실란, 트리비닐에톡시실란 등의 오가노알콕시실란 등의 가수분해성 기를 갖는 실란 화합물, 헥사메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-디페닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 헵타메틸디실라잔, 1,3-비스(클로로메틸)-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔 등의 오가노디실라잔, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실라잔, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸시클로트리실라잔 등의 환상 오가노폴리실라잔 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 규소 화합물로 소수화 처리하여 이루어지는 소수성 실리카 분말(표면 소수화 처리 실리카 분말), 또한, 분산성 향상의 점에서 이 표면 소수화 처리 실리카 분말의 표면을, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기를 갖는 함불소 오가노실란 또는 함불소 오가노실록산으로 재처리하여 이루어지는 소수성 실리카 분말 외에, 상기와 마찬가지로 표면 소수화 처리된 석영 분말(결정성 실리카), 용융 석영 분말, 규조토 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, 기계적 강도의 향상, 액상 사출 성형성(LIMS 성형성) 및 금형 이형성의 향상, 각 조성의 분산 안정성 향상 등의 점에서, 특히 퓸드 실리카가 바람직하다.

[0227] 이 소수화 처리에 있어서, 표면처리제를 사용하여 실리카 표면을 처리한 실리카 분말은 미리 분체의 상태에서 직접 처리된 것이 좋고, 통상 처리 방법으로서는 일반 주지의 기술을 채용할 수 있으며, 예를 들면, 상압에서 밀폐된 기계 혼련 장치에, 혹은 유동층에 상기 미처리의 실리카 분말과 1종 또는 2종 이상의 처리제를 넣고, 필요에 따라 불활성 가스 존재하에서 실온 혹은 열처리로 혼합 처리되고, 경우에 따라 촉매 및 가수분해를 촉진하

기 위한 물을 사용해도 되고, 혼련 후 건조함으로써 조제할 수 있다. 표면처리제의 배합량은 그 표면처리제가 실리카 분말의 표면을 피복할 수 있는 면적으로부터 계산되는 양 이상이면 된다.

[0228] (D) 성분의 소수성 실리카 분말의 소수화 처리도는 처리 후의 이 소수성 실리카 분말 전체 중의 표면 탄소량(탄소 함유율: 질량%)으로서 0.1~20질량%의 범위인 것이 바람직하고, 0.5~10질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다. 표면 탄소량이 0.1질량% 미만이면 (A) 성분과의 균일한 혼련이 곤란하게 되는 경우가 있고, 표면 탄소량이 20질량%를 초과하면, 이 조성물의 경화물에 충분한 기계 강도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 표면 탄소량은 공지의 원소 분석법에 의해 측정한 값이다.

[0229] 또한, (D) 성분의 소수성 실리카 분말이 처리 후의 표면 탄소 중에 알케닐기를 갖는 경우, 이 표면 알케닐기량은 1.0×10^{-3}~2.0×10^{-2}mol/100g의 범위인 것이 바람직하고, 1.5×10^{-3}~1.5×10^{-2}mol/100g의 범위인 것이 보다 바람직하다. 표면 알케닐기량이 2.0×10^{-2}mol/100g을 초과하면 (A) 성분과의 균일한 혼련이 곤란하게 되는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 표면 알케닐기량은 FT-IR에 의해 측정한 값이다.

[0230] 또한, 상기의 각종 실리카 분말은 표면이 소수화 처리된 소수성 실리카 분말이 아니면(즉 표면이 소수화 처리되지 않은 미처리의 친수성 실리카 분말인 경우에는), 경화물의 고무 물성을 충분히 향상시킬 수 없고, 또 우수한 액상 사출 성형성(LIMS 성형성)이나 금형 이형성을 발현시킬 수도 없다.

[0231] 또, (D) 성분의 소수성 실리카 분말의 BET법에 의한 비표면적은 경화물의 기계적 강도(고무 경도, 인장 강도, 인열 강도, 파단시 신율) 등의 고무 물성을 향상시키기 위해 50m^2/g 이상인 것이 필요하지만, 100m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 한편, 조성물에의 실리카 분말 배합 시의 증점이 커져, 배합이 곤란하게 되는 경우가 있기 때문에 300m^2/g 이하인 것이 바람직하다.

[0232] 더 나아가, (D) 성분의 소수성 실리카 분말은 부피밀도가 30~180g/L, 특히는 40~150g/L인 것이 바람직하다. 소수성 실리카 분말의 부피밀도가 30g/L보다 작으면, 조성물의 점도가 증대하기 때문에 배합이 곤란하게 되는 경우가 있고, 180g/L를 초과하면, 충분한 보강 효과가 부여되지 않는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 부피밀도는 탭밀도 측정법 등에 의해 측정한 값이다.

[0233] (D) 성분의 소수성 실리카 분말은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0234] 이 (D) 성분의 소수성 실리카 분말의 배합량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 10~40질량부이며, 보다 바람직하게는 15~30질량부이다. 10질량부 미만에서는 기계적 강도의 향상이 확인되지 않으며, 또 40질량부보다 많게 하면 점도의 상승이 커, 배합이 어렵게 된다.

[0235] [(E) 성분]

[0236] (E) 성분은 히드로실릴화 반응 제어제이며, 필요에 따라 배합되는 임의 성분이다. 히드로실릴화 부가반응 제어제의 예로서는 1-에티닐-1-시클로헥사놀(별명: 1-에티닐-1-히드록시시클로헥산), 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 페닐부티놀 등의 아세틸렌성 알코올이나, 상기 일반식 (4)로 표시되는 퍼플루오로알킬기, 또는 상기 일반식 (5), (6)으로 표시되는 퍼플루오로옥시알킬기를 갖는 클로로실란과 아세틸렌성 알코올과의 반응물, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 트리알릴이소시아누레이트 등, 혹은 폴리비닐실록산, 유기 인 화합물 등을 들 수 있고, 그 첨가에 의해 경화 반응성과 보존 안정성을 적절하게 유지할 수 있다. 이 (E) 성분은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0237] (E) 성분의 배합량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 임의이지만, (E) 성분을 배합하는 경우의 배합량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.05~5질량부가 바람직하고, 0.1~2질량부가 보다 바람직하다. 배합하는 경우, 지나치게 적으면, 작업성이 뒤떨어지는(충분한 셀프 라이프, 포트 라이프가 얻어지지 않는) 경우가 있고, 지나치게 많으면 조성물의 경화성이 저하되는 경우가 있다.

[0238] [그 밖의 성분]

[0239] 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물에는, 그 실용성을 높이기 위해, 상기 (A)~(E) 성분 이외에도, 임의 성분으로서, (D) 성분 이외의 충전제, 이 조성물의 경화물에 자기접착성을 부여할 수 있는 접착조제(접착성 향상제), 가소제, 점도조절제, 가요성 부여제, 산화티타늄, 산화철, 카본블랙, 알루민산 코발트 등의 무기 안료, 산화티타늄, 산화철, 카본블랙, 산화세륨, 수산화세륨, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산망 등의 내열향상제, 알루미나, 질화붕소, 탄화규소, 금속 분말 등의 열전도성 부여제, 카본블랙, 은 분말, 도전성 아연화

등의 도전성 부여제 등을 필요에 따라 배합해도 된다. 이들 첨가제의 배합량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 임의이다.

[0240] [접착 조제(접착성 향상제)]

[0241] 접착 조제는, 1 분자 중에, 규소 원자에 직결한 수소 원자와, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기와, 산소 원자를 포함해도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 규소 원자에 결합한 에폭시기 혹은 트리알콕시실릴기 또는 그 양쪽을 갖는 오가노폴리실록산이며, 본 발명의 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물에 자기접착성을 주는 접착 부여제로서의 기능을 갖는다.

[0242] 상기 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기는 상기 (A) 성분과의 상용성, 분산성 및 경화 후의 균일성 등의 관점에서 도입되는 기이다.

[0243] 이 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기로서는 상기한 일반식 (4)~(6)으로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0244] 또, 상기 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기는 규소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 선택되는 적어도 1종을 포함해도 되는 2가의 탄화수소기(연결기)를 통하여 폴리실록산을 구성하는 규소 원자에 연결되어 있는 것이 바람직하고, 이 2가의 탄화수소기로서는 알킬렌기, 아릴렌기 및 그것들의 조합, 또는 이들 기에 에테르 결합 산소 원자, 아미드 결합, 카르보닐 결합, 에스테르 결합, 및 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 구조 등을 개재시킨 것이어도 되고, 예를 들면,

[0245] $-CH_2CH_2-$,

[0246] $-CH_2CH_2CH_2-$,

[0247] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$,

[0248] $-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-$,

[0249] $-CH_2CH_2CH_2-N(Ph)-CO-$,

[0250] $-CH_2CH_2CH_2-N(Me)-CO-$,

[0251] $-CH_2CH_2CH_2-N(Et)-CO-$,

[0252] $-CH_2CH_2CH_2-N(iPr)-CO-$,

[0253] $-CH_2CH_2CH_2-O-CO-$,

[0254] $-CH_2CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2CH_2-$,

[0255] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$,

[0256] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$,

[0257] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$,

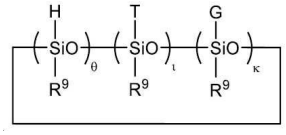
[0258] $-CH_2-[CH_2CH_2-Si(Me)_2]_3-Ph'-NH-CO-$,

[0259] $-[CH_2CH_2-Si(Me)_2]_3-Ph'-N(Me)-CO-$

[0260] (단, Me는 메틸기, Et는 에틸기, iPr은 이소프로필기, Ph는 페닐기, Ph'은 페닐렌기이다.)

[0261] 등의 탄소수 2~12의 것을 들 수 있다. 또한, 상기 예시의 구조에 있어서, 좌측의 결합손이 폴리실록산을 구성하는 규소 원자와, 우측의 결합손이 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기와 결합하는 것이 바람직하다.

[0262] 상기의 오가노폴리실록산으로서는 하기 일반식 (17)로 표시되는 환상 오가노폴리실록산이 바람직하다.



(17)

[0263]

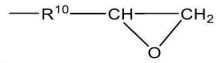
[0264] (식 중, Θ는 1~6의 정수, 바람직하게는 1~5의 정수이며, ι는 1~4의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이며, κ는 1~4의 정수, 바람직하게는 1~3의 정수이며, Θ+ι+κ는 4~10의 정수, 바람직하게는 4~8의 정수이다. 또, R^9는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환의 1가의 탄화수소기이고, T는 서로 독립적으로, 규소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 선택되는 적어도 1종을 포함해도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 규소 원자에 결합한 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기이며, G는 서로 독립적으로 산소 원자를 포함해도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 규소 원자에 결합한 에폭시기 혹은 트리알콕시실릴기이다. 단, -(SiO)(H)R^9-, -(SiO)(T)R^9-, 및 -(SiO)(G)R^9-의 결합의 순서는 한정되지 않는다.)

[0265] 상기 일반식 (17)에 있어서, R^9는 서로 독립적으로 비치환 또는 치환의 1가의 탄화수소기이며, 상기한 R^8과 동일한 기를 들 수 있고, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0266] 또, T는 서로 독립적으로, 규소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로 선택되는 적어도 1종을 포함해도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 규소 원자에 결합한 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기이며, 이 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기로서는 상기한 일반식 (4)~(6)으로 표시되는 기를 들 수 있다. 또, 규소 원자, 산소 원자 및 질소 원자로부터 선택되는 적어도 1종을 포함해도 되는 2가의 탄화수소기로서는 상기한 알킬렌기, 아릴렌기 및 그것들의 조합, 또는 이들의 기에 에테르 결합 산소 원자, 아미드 결합, 카르보닐 결합, 에스테르 결합, 및 디메틸실릴렌기 등의 디오가노실릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 구조 등을 개재시킨 것 등을 예시할 수 있다.

[0267] 또, G는 서로 독립적으로 산소 원자를 포함해도 되는 2가의 탄화수소기를 통하여 규소 원자에 결합한 에폭시기 혹은 트리알콕시실릴기이다.

[0268] 이러한 에폭시기로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (18)로 표시되는 것이나 후술하는 일반식 (19)로 표시되는 지환식 에폭시기를 들 수 있다.



(18)

[0269]

[0270] 상기 일반식 (18)에 있어서, R^{10}은 산소 원자, 특히는 에테르 결합 산소 원자, 카르보닐 결합 또는 에스테르 결합을 포함하고 있어도 되는 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 2가의 탄화수소기이며, 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등의 알킬렌기, 시클로헥실렌기 등의 시클로알킬렌기, 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기 등의 옥시알킬렌기, 하기에 나타내는 구조

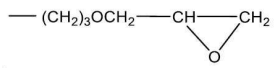
[0271] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$,

[0272] $-CH_2CH_2CH_2OCO-$

[0273] 등을 들 수 있다.

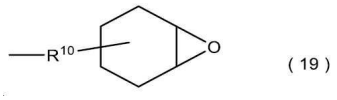
[0274] 이러한 에폭시기의 구체예로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.





[0275]

[0276] 또, 상기 지환식 에폭시기로서는 하기 식 (19)

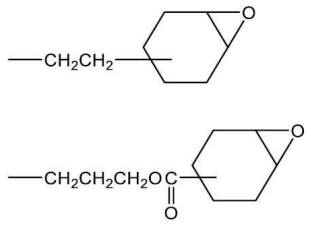
[0277] 

(19)

[0278] (식 중, R^{10}은 상기와 같다.)

[0279] 로 표시되는 에폭시시클로헥실기가 바람직하다.

[0280] 이러한 에폭시시클로헥실기의 구체예로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0281] 

[0282] 한편, 상기 트리알콕시실릴기로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (20)으로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0283] $-R^{11}-Si(OR^{12})_3$(20)

[0284] 상기 일반식 (20)에 있어서, R^{11}은 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~5의 2가의 탄화수소기이며, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기, 옥틸렌기 등의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 또, R^{12}는 바람직하게는 탄소수 1~8, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 1가의 탄화수소기이며, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등의 알킬기 등을 들 수 있다.

[0285] 이러한 트리알콕시실릴기의 구체예로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0286] $-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$,

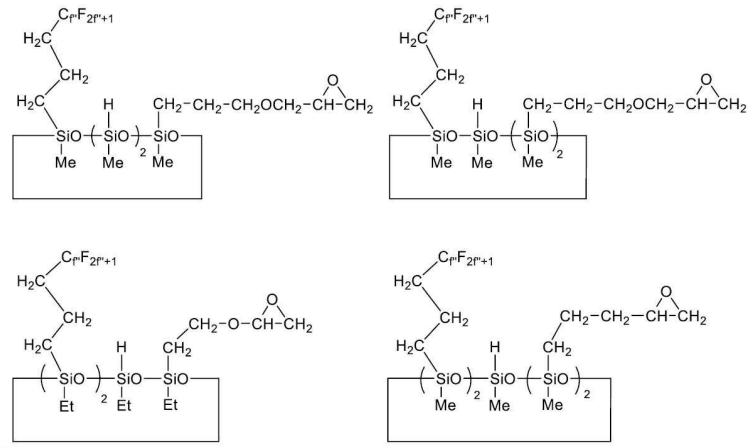
[0287] $-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$,

[0288] $-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$,

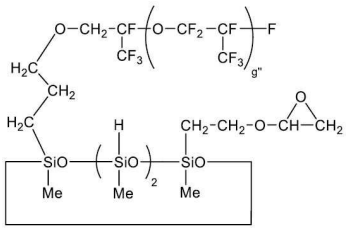
[0289] $-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$

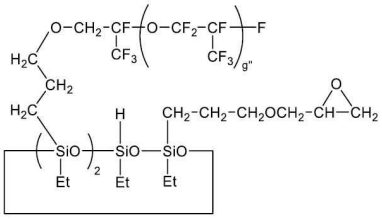
[0290] (단, Me는 메틸기, Et는 에틸기이다.)

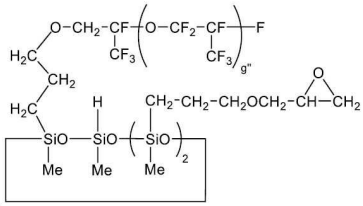
[0291] 이러한 접착 조제로서는, 예를 들면, 하기의 화합물을 들 수 있다. 또한, Me는 메틸기, Et는 에틸기를 나타낸다. 또, 각 실록산 단위의 배열은 랜덤이다.

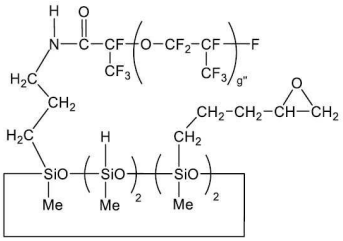
[0292] 

[0293]

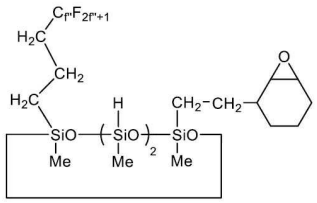


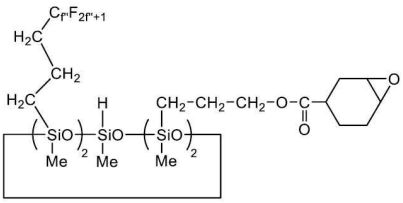




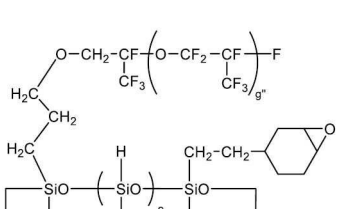


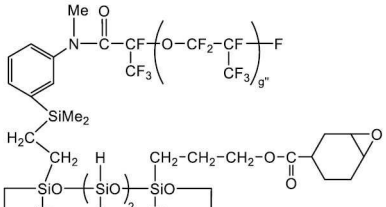
[0294]

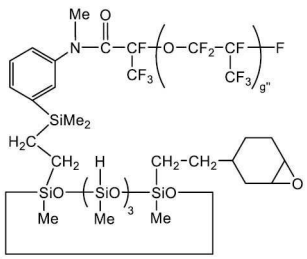




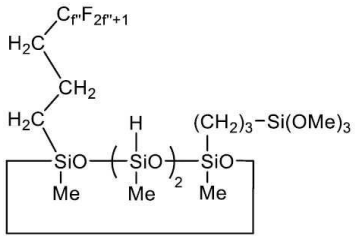
[0295]

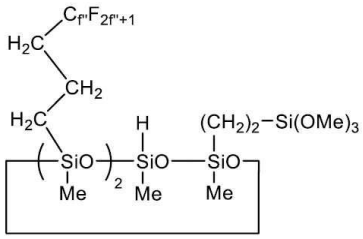


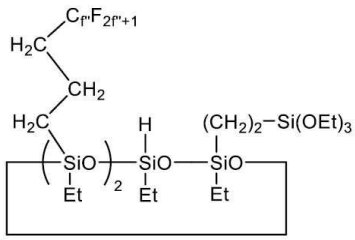


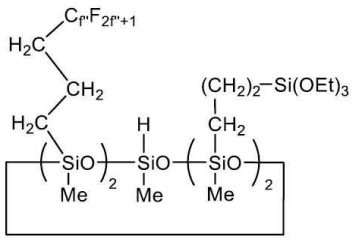


[0296]

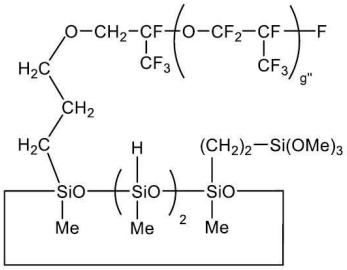


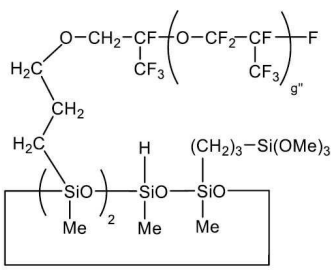


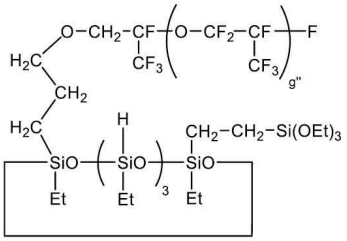


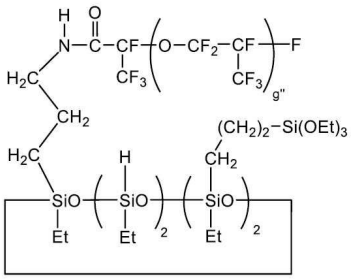


[0297]

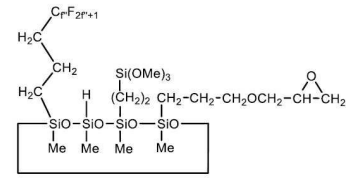


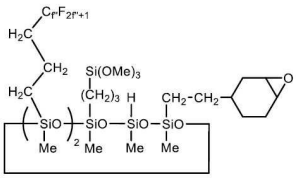


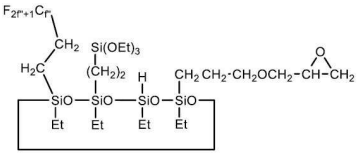


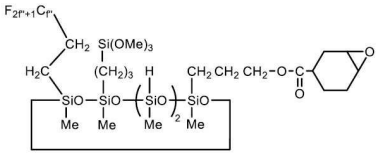


[0298]

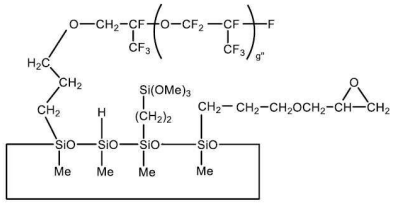


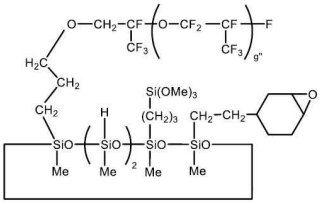


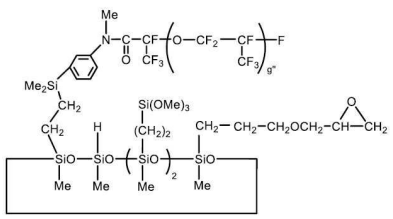


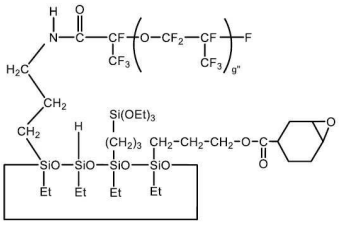


[0299]









[0300] (식 중, f"은 1~10의 정수이며, g"은 1~50의 정수이다.)

[0301] 이 접착 조제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다. 또, 접착 조제를 배합하는 경우의 사용량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.01~20질량부의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량부의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.01~8질량부의 범위이다. 0.01질량부 미만의 경우는, 충분한 접착성이 얻어지지 않을 우려가 있고, 20질량부를 초과하면, 본 발명의 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물의 물리적 강도가 저하될 우려가 있다.

[0302] 가소제, 점도조절제, 가요성 부여제로서는 하기 일반식 (21), (22)로 표시되는, 히드로실릴화 부가반응에 관여하는 작용성 기(알케닐기 및 히드로실릴기)를 분자 중에 갖지 않는 비반응성(무작용성)의 직쇄상 폴리플루오로 화합물, 및/또는 하기 일반식 (23)으로 표시되는 폴리플루오로모노알케닐 화합물을 사용할 수 있다.

[0303] $F-(CF_2CF_2CF_2O)_w-J$ (21)

[0304] (식 (21) 중, J는 C_oF_{2o+1}-(o는 1~3의 정수)로 표시되는 기이고, w는 1~500의 정수이며, 바람직하게는 2~300의 정수이다.)

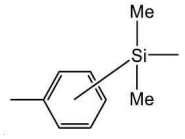
[0305] $J-\{(OCF(CF_3)CF_2)_x-(OCF_2CF_2)_y-(OCF_2)_z\}-O-J$ (22)

[0306] (식 (22) 중, J는 상기와 같고, x 및 y는 각각 0~300의 정수이며, 바람직하게는 0~150의 정수이다. 단, x와 y가 모두 0인 경우는 제외한다. 또, z는 1~300의 정수이며, 바람직하게는 1~150의 정수이다. 각 반복단위끼리는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0307] $F-[CF(CF_3)CF_2O]_m-C_nF_{2n}-U-CH=CH_2$ (23)

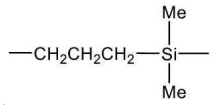
[0308] [식 (23) 중, m은 1~200의 정수, 바람직하게는 1~150의 정수이고, n은 1~3의 정수이며, U는 단결합, 또는 $-CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2OCH_2-$ 혹은 $-CO-NR^{13}-V-$이다.

[0309] [또한, 이들 각 기는 좌단이 C_nF_{2n}기에, 우단이 CH기에 결합된다. 또, R^{13}은 수소 원자, 메틸기, 페닐기 또는 알릴기이며, V는 $-CH_2-$, 하기 구조식 (24)로 표시되는 기 또는 하기 구조식 (25)로 표시되는 기이다.

[0310] 

(24)

[0311] (o 위치, m 위치 또는 p 위치에서 표시되는 디메틸페닐실릴렌기이며, 좌단이 질소 원자에, 우단이 탄소 원자에 결합된다. Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0312] 

(25)

[0313] (좌단이 질소 원자에, 우단이 탄소 원자에 결합된다. Me는 메틸기를 나타낸다.)]]

[0314] 상기 일반식 (21) 또는 (22)로 표시되는 직쇄상 폴리플루오로 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.

[0315] $F-(CF_2CF_2CF_2O)_{w'}-CF_2CF_3$

[0316] (w'은 1~200의 정수이다.)

[0317] $CF_3-\{(OCF(CF_3)CF_2)_{x'}-(OCF_2)_{z'}\}-O-CF_3$

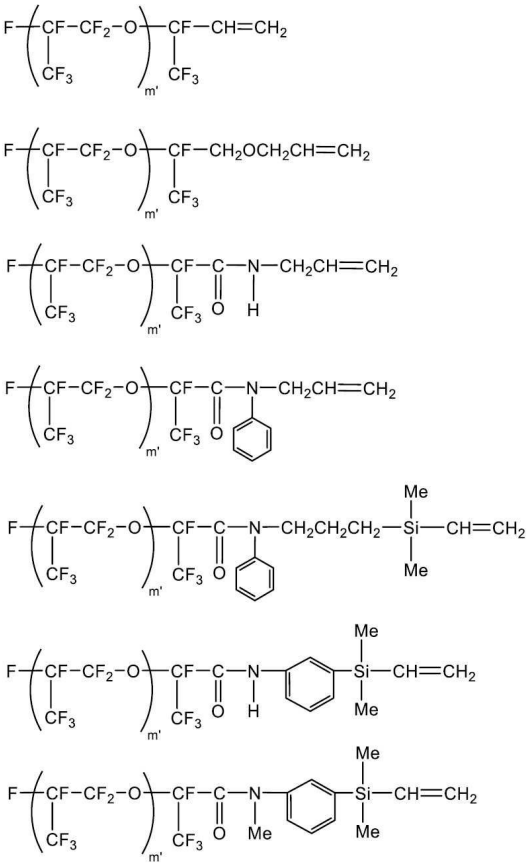
[0318] (x'은 1~200의 정수, z'은 1~200의 정수이다. 각 반복단위끼리는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0319] $CF_3-\{(OCF_2CF_2)_{y'}-(OCF_2)_{z'}\}-O-CF_3$

[0320] (y'은 1~200의 정수, z'은 1~200의 정수이다. 각 반복단위끼리는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0321] 상기 일반식 (21) 또는 (22)로 표시되는 직쇄상 폴리플루오로 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0322] 상기 일반식 (23)으로 표시되는 폴리플루오로모노알케닐 화합물의 구체예로서는 하기의 것을 들 수 있다.



[0323]

[0324] (여기에서, m'은 1~200의 정수이다. Me는 메틸기를 나타낸다.)

[0325] 상기 일반식 (23)으로 표시되는 폴리플루오로모노알케닐 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상의 것을 병용해도 된다.

[0326] 이들 첨가제의 배합량은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 임의이다.

[0327] 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물은 상기한 (A)~(D) 성분, 필요에 따라 (E) 성분 및 그 밖의 성분의 소정량을 공지의 방법에 의해 균일하게 혼합함으로써 조제할 수 있지만, 특히 하기 방법에 의해 조제하는 것이 바람직하다. 우선, (A) 성분 및 (D) 성분의 소정량을 플래니터리 믹서나 니더 등의 기기를 사용하여 혼련한다. 이것들의 배합 시에는 실온이어도 아무런 문제 없지만, 전단열을 안정하게 하는 등의 목적에 따라 폴리머가 분해하지 않는 온도 범위에서 가열해도 되고, 그 조건은 100~300℃에서 10분~8시간 정도가 바람직하다. 다음에 이 혼련물을 실온까지 냉각하고, 또한 3롤 밀 등의 기기를 사용하여 실온(25℃±10℃)에서 처리(혼련)한다. 다음에 얻어진 혼련물에, 플래니터리 믹서 등의 기기를 사용하여, (C) 성분의 소정량을 가하여, 실온에서 1~120분간 혼련하고, 또한 필요에 따라 (E) 성분 및 그 밖의 임의 성분의 소정량을 가하고, 실온에서 1~120분간 혼련한 후, (B) 성분의 소정량을 가하고, 실온에서 1~120분간 혼련함으로써 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물을 조제할 수 있다.

[0328] 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물의 성형 방법으로서는 상법을 채용할 수 있지만, 사출 성형, 트랜스퍼 성형, 주입 성형, 압축 성형, 압출 성형, 코팅 등으로부터 목적에 맞는 최적의 수단을 선택하는 것이 가능하다. 특히 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물은 경화 이전에는 저점도의 액상으로, 사출 성형성 및 금형 이형성이 우수하므로, 사출 성형에 의해 성형하는 것이 바람직하다.

[0329] 이 경우, 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물의 경화 조건으로서는 100~200℃, 특히 110~190℃, 특히 120~170℃의 온도에서 0.1~30분간, 특히 1~30분간, 특히 5~20분간 가열함으로써 경화시킬 수 있다. 또한, 필요에 따라 임의로, 100~230℃에서 1~24시간 정도의 2차 가황(포스트 큐어)을 행해도 된다.

[0330] 이렇게 하여 얻어지는 본 발명의 열경화성 퍼플루오로폴리에테르 고무 조성물의 경화물은 내열성, 내약품성, 내용제성, 저온 특성 및 고무 물성(기계적 강도, 신율 등) 등이 우수하므로, 연료 제어용 다이어프램, 맥동 댐퍼

용 다이어프램, 오일 압력 스위치용 다이어프램, EGR용 다이어프램 등의 다이어프램류, 캐니스터용 밸브, 파워 컨트롤용 밸브 등의 밸브류, 퀵 커넥터용 O-링, 인젝터용 O-링 등의 O-링류, 또는, 오일실링, 실린더 헤드용 개스킷 등의 실링재 등, 화학플랜트용 고무 부품, 구체적으로는 펌프용 다이어프램, 밸브류, O-링류, 호스류, 패킹류, 오일씨일, 개스킷 등의 실링재 등, 잉크젯 프린터용 고무 부품, 반도체 제조라인용 고무 부품, 구체적으로는 약품이 접촉하는 기기용의 다이어프램, 밸브, O-링, 패킹, 개스킷 등의 실링재 등, 저마찰 내마모성이 요구되는 밸브 등, 분석, 이화학 기기용 고무 부품, 구체적으로는 펌프용 다이어프램, 밸브, 실링 부품(O-링, 패킹 등), 의료 기기용 고무 부품, 구체적으로는 펌프, 밸브, 조인트 등, 또, 텐트막 재료, 실란트, 성형 부품, 압출 부품, 피복재, 복사기 롤 재료, 전기용 방습 코팅재, 센서용 포팅재, 연료전지용 실링재, 적층 고무포 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

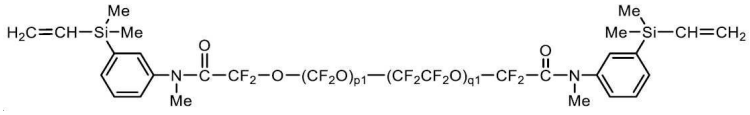
[0331] **실시예**

[0332] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예시 식에 있어서, Me는 메틸기이다. 또, 하기의 예시에 있어서, 알케닐기 함유량 및 SiH기 함유량은 ^{1}H-NMR에 의해 측정했다. 실온은 25℃를 나타낸다.

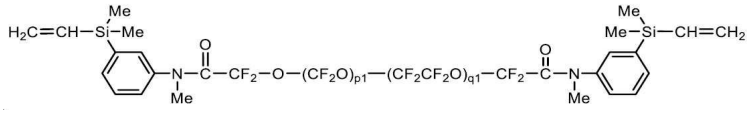
[0333] 하기 실시예 및 비교예에 사용되는 (A)~(E) 성분을 하기에 나타낸다.

[0334] (A) 성분

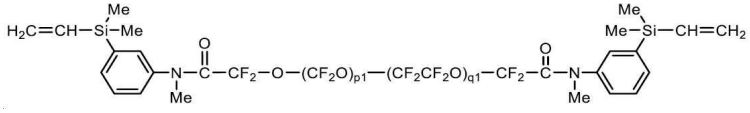
[0335] (A-1): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=120, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.017몰/100g)

[0336] 

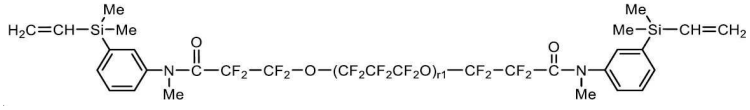
[0337] (A-2): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=90, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.023몰/100g)

[0338] 

[0339] (A-3): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=35, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.053몰/100g)

[0340] 

[0341] (A-4): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(r1=120, 알케닐기 함유량 0.0098몰/100g)

[0342] 

[0343] (A-5): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(qs1+qs2=58, 알케닐기 함유량 0.0097몰/100g)

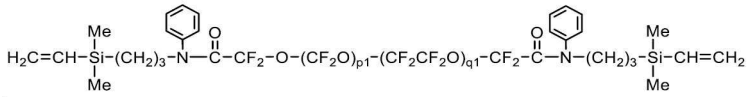
[0344] 

[0345] (A-6): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=120, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.018몰/100g)

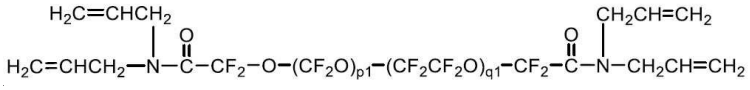
[0346] $H_2C=CH-CH_2-O-CH_2-CF_2-O-(CF_2O)_{p1}-(CF_2CF_2O)_{q1}-CF_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$

[0347] (A-7): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=120, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.017몰

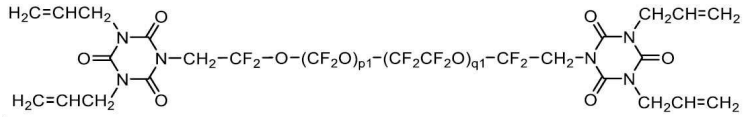
/100g)

[0348] 

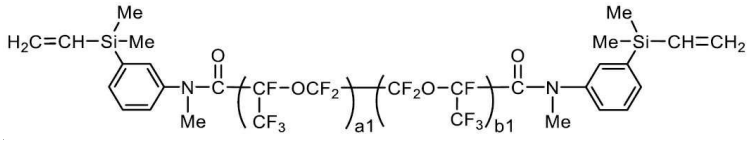
[0349] (A-8): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=120, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.036몰/100g)

[0350] 

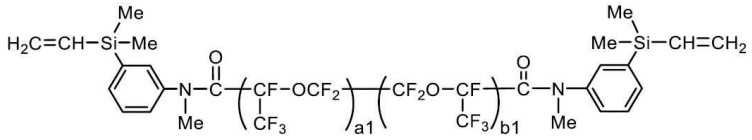
[0351] (A-9): 하기 식으로 표시되는 퍼플루오로폴리에테르 폴리머(p1+q1=120, p1:q1=48:52, 알케닐기 함유량 0.034몰/100g)

[0352] 

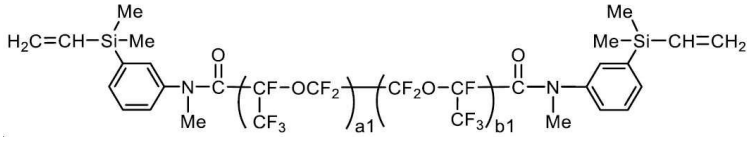
[0353] (A-10): 하기 식으로 표시되는 알케닐기 함유 폴리머(a1+b1=120, a1:b1=1:1, 알케닐기 함유량 0.0092몰/100g)

[0354] 

[0355] (A-11): 하기 식으로 표시되는 알케닐기 함유 폴리머(a1+b1=100, a1:b1=1:1, 알케닐기 함유량 0.012몰/100g)

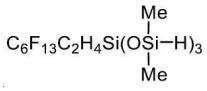
[0356] 

[0357] (A-12): 하기 식으로 표시되는 알케닐기 함유 폴리머(a1+b1=35, a1:b1=1:1, 알케닐기 함유량 0.030몰/100g)

[0358] 

[0359] (B) 성분

[0360] (B-1): 하기 식으로 표시되는 화합물(SiH기 함유량 0.0050몰/g)

[0361] 

[0362] (C) 성분

[0363] (C-1): 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체의 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%)

[0364] (D) 성분

[0365] (D-1): A-130(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 친수성 퓸드 실리카.)을 헥사메틸디실라잔과 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔의 혼합 처리제로 표면 소수화 처리한 소수성 퓸드 실리카.(BET 비표면적: 약 200m^2/g, 표면 탄소량(탄소 함유율): 약 5.0질량%, 표면 비닐기량: 3.00×10^{-3}mol/100g, 부피밀도: 약 50g/L)

[0366] (D-2): R-972(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 디메틸디클로로실란으로 표면이 소수화 처리된 소수성 퓸드 실

리카. BET 비표면적: 약 110m^2/g, 표면 탄소량(탄소 함유율): 0.6~1.2질량%, 부피밀도: 약 50g/L)

[0367] (D-3): R-974(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 디메틸디클로로실란으로 표면이 소수화 처리된 소수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 170m^2/g, 표면 탄소량(탄소 함유율): 0.9~1.5질량%, 부피밀도: 약 50g/L)

[0368] (D-4): R-976(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 디메틸디클로로실란으로 표면이 소수화 처리된 소수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 250m^2/g, 표면 탄소량(탄소 함유율): 약 1.5질량%, 부피밀도: 약 50g/L)

[0369] (D-5): R-8200(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 헥사메틸디실라잔으로 표면이 소수화 처리된 소수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 160m^2/g, 표면 탄소량(탄소 함유율): 약 2.0~4.0질량%, 부피밀도: 약 140g/L)

[0370] (D-6): A-130(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 친수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 130m^2/g, 부피밀도: 약 50g/L)

[0371] (D-7): A-200(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 친수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 200m^2/g, 부피밀도: 약 50g/L)

[0372] (D-8): A-300(닛폰아에로질 카부시키가이샤제. 친수성 퓸드 실리카. BET 비표면적: 약 300m^2/g, 부피밀도: 약 50g/L)

[0373] (E) 성분

[0374] (E-1): 1-에티닐-1-히드록시시클로헥산의 50질량% 톨루엔 용액

[0375] [실시예 1~17, 비교예 1~13]

[0376] 실시예 1~17, 비교예 1~13에 있어서, 각 성분을 표 3~6에 나타내는 소정의 양을 사용하여, 하기와 같이 조성물을 조제했다. 또, 하기 방법에 따라, 이 조성물을 성형 경화시켜, 경화물을 제작하고, 인장강도, 절단시 신율, LIMS 성형성·금형 이형성의 평가를 행했다.

[0377] <실시예 1~17, 비교예 1~13의 조성물의 조제>

[0378] 우선 (A) 성분 및 (D) 성분을, 표 3~6에 나타내는 소정의 양으로, 플래니터리 믹서를 사용하여 120℃에서 1시간 혼련했다. 혼련물을 실온까지 냉각 후, 3롤 밀 처리를 실온에서 2회 시행했다. 얻어진 혼련물 130질량부에 대하여, (C) 성분을 표 3~6에 나타내는 소정의 양 가하고, 플래니터리 믹서를 사용하여 실온에서 10분간 혼련했다. 또한 (E) 성분을 표 3~6에 나타내는 소정의 양 가하고, 플래니터리 믹서를 사용하여 실온에서 10분간 혼련한 후, (B) 성분을 표 3~6에 나타내는 소정의 양 가하고 플래니터리 믹서를 사용하여 실온에서 10분간 혼련하여, 조성물을 얻었다. 또한 (B) 성분은 [(B) 성분의 SiH기/(A) 성분의 알케닐기]=1.2(몰비)가 되도록 첨가했다.

[0379] <실시예 1~17, 비교예 1~13의 경화물의 제작>

[0380] 실시예 1~17, 비교예 1~13의 조성물에 대하여, 150℃×10분의 프레스 가교(1차 가교)를 행하여, 두께 2.0mm의 고무 시트를 성형했다. 또한 200℃×4시간의 오븐 가교(2차 가교)를 행하여, 경화물을 제작했다.

[0381] <경화물의 인장강도>

[0382] 실시예 1~17, 비교예 1~13의 경화물의 인장강도를 JIS K6249에 준하여 측정하고, 이하의 기준에 기초하여 평가했다. 결과를 표 3~6에 나타낸다.

[0383] [평가 기준]

[0384] ◎: 10.0MPa 이상

[0385] ○: 7.0MPa 이상 10.0MPa 미만

[0386] △: 4.0MPa 이상 7.0MPa 미만

[0387] ×: 4.0MPa 미만

[0388] <경화물의 절단시 신율>

[0389] 실시예 1~17, 비교예 1~13의 경화물의 절단시 신율을 JIS K6249에 준하여 측정하고, 이하의 기준에 기초하여 평가했다. 결과를 표 3~6에 나타낸다.

[0390] [평가 기준]

[0391] ◎: 300% 이상

[0392] ○: 200% 이상 300% 미만

[0393] △: 100% 이상 200% 미만

[0394] ×: 100% 미만

[0395] <LIMS 성형성·금형 이형성>

[0396] 사출 성형기(10톤 LIMS 성형기 NS-10 LIMS 사양 닛세이쥬시사제)와, O-링(사이즈 214) 9개 용량 금형을 사용하여, 일본 특개 2005-24695호 공보(특허문헌 3)를 참고로, 표 1에 나타내는 사출 성형 조건으로 O-링(사이즈 214)를 성형했다. 각 조성물의 성형성을 이하의 4단계로 평가했다. LIMS 성형성은 성형 가공시의 「사출 성형성」과 완성된 성형품의 「성형품 외관」이라는 2개의 평가 항목으로 이루어지고, 각각 하기 표 2에 나타내는 바와 같은 평가 기준을 두었다. 또한, 금형 이형성으로서 금형으로부터의 O-링의 취출 용이성을, 하기에 나타내는 기준으로 평가했다. 결과를 표 3~6에 나타낸다.

[0397] <금형 이형성의 평가 기준>

[0398] ◎: 대단히 양호

[0399] ○: 양호

[0400] △: 약간 양호

[0401] ×: 곤란

표 1

[0402]

재료 공급량 (mm)		6
성형 온도 (°C)	고정형	190
	이동형	190
사출 압력 (%)	1 차압	60
	2 차압	20
사출 속도 (%)	1 차속	5
	2 차속	5
사출 시간 (sec)		1.5
가황 시간 (sec)		30
감압 작동		ON
감압도 (Pa)		0.1

표 2

평가 기준	사출성형성	성형품 외관
◎	표 1의 사출 조건에서 조성물의 흐름 불량 등은 확인되지 않음	외관 불량 등은 확인되지 않음
○	사출 조건을 조정하면 흐름 불량 등은 확인되지 않음	외관 불량 등은 확인되지 않음
△	사출 조건을 조정하면 흐름 불량 등은 확인되지 않음	약간이지만 공기 혼입이나 게이트부의 상처 등이 보임
×	사출 조건을 조정해도 흐름 불량 등이 확인됨	상당한 수의 공기 혼입이나 게이트부의 상처 등이 보임

[0403]

표 3

조성물 배합량 (질량부)		실시예								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A)성분	A-1	100	100	100	100	100	100	100	80	80
	A-2	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)성분	B-1	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.37	5.81
(C)성분	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)성분	D-1	30	15	40	-	-	-	-	30	30
	D-2	-	-	-	30	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	30	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	30	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	D-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)성분	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
평가 결과										
인장 강도 (MPa)		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
전단시 신율 (%)		◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○
LIMS 성형성		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
금형 이형성		◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎

[0404]

표 4

[0405]

조성물 배합량 (질량부)		실시예							
		10	11	12	13	14	15	16	17
(A)성분	A-1	-	90	-	-	-	-	-	-
	A-2	90	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	10	10	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	100	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	100	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	100	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	100	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	100	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	100
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)성분	B-1	6.24	4.94	2.35	2.33	4.32	4.08	8.64	8.16
(C)성분	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)성분	D-1	30	30	30	30	30	30	30	30
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-7	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-8	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)성분	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
평가 결과									
인장 강도 (MPa)		○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
전단시 신율 (%)		△	○	◎	◎	◎	◎	○	○
LIMS 성형성		◎	◎	○	○	○	○	○	○
금형 이형성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

표 5

[0406]

조성물 배합량 (질량부)		비교예					
		1	2	3	4	5	6
(A)성분	A-1	100	100	100	100	100	100
	A-2	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-
	A-10	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-
(B)성분	B-1	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08
(C)성분	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)성분	D-1	-	-	-	-	5	50
	D-2	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-
	D-6	30	-	-	-	-	-
	D-7	-	30	-	-	-	-
	D-8	-	-	30	-	-	-
(E)성분	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
평가 결과							
인장 강도 (MPa)		△	△	△	×	×	×
전단시 신율 (%)		△	○	△	×	△	×
LIMS 성형성		○	△	○	○	○	○
금형 이형성		×	△	△	×	△	◎

표 6

[0407]

조성물 배합량 (질량부)		비교예						
		7	8	9	10	11	12	13
(A)성분	A-1	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-
	A-10	100	80	80	-	90	100	-
	A-11	-	20	-	90	-	-	-
	A-12	-	-	20	10	10	-	100
(B)성분	B-1	2.21	2.34	3.21	3.31	2.71	2.21	7.20
(C)성분	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)성분	D-1	30	30	30	30	30	5	50
	D-2	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-
	D-6	-	-	-	-	-	-	-
	D-7	-	-	-	-	-	-	-
	D-8	-	-	-	-	-	-	-
(E)성분	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
평가 결과								
인장 강도 (MPa)		◎	◎	○	△	○	×	×
전단시 신율 (%)		◎	○	○	△	△	△	×
LIMS 성형성		×	×	×	△	△	○	○
금형 이형성		○	○	◎	◎	○	△	◎