(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월25일
(11) 등록번호 10-1087435
(24) 등록일자 2011년11월21일

(51) Int. Cl.
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/18* (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7014647
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월08일
심사청구일자 2008년12월08일
(85) 번역문제출일자 2005년08월09일
(65) 공개번호 10-2005-0107418
(43) 공개일자 2005년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/038886
(87) 국제공개번호 WO 2004/074363
국제공개일자 2004년09월02일
(30) 우선권주장
10/367,400 2003년02월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2001059005 A2
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
그루탈트 워너 엠 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
어데이어 에릭 더블유
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
(74) 대리인
김진희, 김성기

심사관 : 주영식

(54) 플루오로엘라스토머 조성물

(57) 요 약

본 발명은 니트릴 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위를 포함하는 플루오로중합체, 및 수소 이외의 하나 이상의 치환기를 갖는 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 포함하는 조성물을 제공하는데, 상기 치환기(들)의 순효과(net effect)는 전자 끌기 효과가 아니며, 상기 경화제는 pK_a가 약 12 이상이고, 상기 화합물은 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있되, 단, 수소에 직접 결합된 헤테로 원자는 아미노기에 대해 오르토 위치에 존재하지 않으며, 하나 이상의 치환기는 함께 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 방향족일 수 있고 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있다. 본 발명은 또한 상기 플루오로중합체와 경화제의 반응 생성물, 경화된 물품 및 상기 플루오로중합체 조성물 및 물품의 제조 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위(interpolymerized unit)를 포함하는 플루오로중합체; 및

(b) NH_2 치환기 및 수소 이외의 하나 이상의 추가 치환기를 갖는 방향족 경화제 화합물

을 포함하는 조성물로서,

상기 치환기(들)의 순효과(net effect)는 전자 끌기 효과가 아니며, 상기 경화제는 pK_a가 약 12 이상이고, 상기 화합물은 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있되, 단, 수소에 직접 결합된 헤테로 원자는 NH_2 치환기에 대해 오르토 위치에 존재하지 않으며, 상기 하나 이상의 추가 치환기는 함께 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 방향족일 수 있고 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있으며, 상기 경화제는 (i) 메톡시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 디알킬아미노 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 티오알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물 및 이들의 조합; (ii) 아미노 치환된 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 피리미딘, 멜라민, 퀴놀린, 푸란, 피롤, 옥사졸, 이미다졸, 티오펜, 트리아진, 아줄렌, 벤즈이미다졸 및 이들의 조합; 및 (iii) o-아니시딘, p-아니시딘, m-아니시딘, 4",4"'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-비스(4-페녹시아닐린), 4-페녹시아닐린, 3,4,5-트리메톡시아닐린, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4-아미노-2,6-디클로로페녹시드 염 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 경화제 화합물은 아미노기에 대해 오르토 위치에서 R 기에 직접 결합된 헤테로 원자를 포함하며, 여기서 R은, 환형일 수 있고 헤테로 원자를 포함할 수 있는, 알킬, 알케닐, 아릴 또는 이들의 조합이고, 헤테로 원자는 (i) 두 개의 R 기에 결합된 질소, (ii) 산소(여기서, R 기는 C_1-C_5 알킬임), (iii) 질소(여기서, 각 R은 독립적으로 C_1-C_5 알킬임), 및 (iv) 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 3

플루오로중합체 조성물의 제조 방법으로서,

(a) 니트릴 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위를 포함하는 플루오로중합체를 제공하는 단계;

(b) 수소 이외의 치환기를 갖는 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 제공하는 단계로서, 상기 치환기는 아미노기에 대해 오르토 위치에서 수소에 직접 결합된 헤테로 원자를 포함하지 않으며, 상기 치환기의 순효과는 전자 끌기 효과가 아니며, 상기 경화제는 pK_a가 약 12 이상이고, 상기 화합물은 헤테로 원자를 포함할 수 있으며, 상기 하나 이상의 치환기는 함께 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 방향족일 수 있고 헤테로 원자를 포함할 수 있으며, 상기 경화제는 (i) 메톡시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 디알킬 아미노 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 티오알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물 및 이들의 조합; (ii) 아미노 치환된 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 피리미딘, 멜라민, 퀴놀린, 푸란, 피롤, 옥사졸, 이미다졸, 티오펜, 트리아진, 아줄렌, 벤즈이미다졸 및 이들의 조합; 및 (iii) o-아니시딘, p-아니시딘, m-아니시딘, 4",4"'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-비스(4-페녹시아닐린), 4-페녹시아닐린, 3,4,5-트리메톡시아닐린, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4-아미노-2,6-디클로로페녹시드 염 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 단계;

(c) 플루오로중합체와 경화제를 배합하는 단계; 및

(d) 경우에 따라, 혼합물을 성형하여 성형된 혼합물을 생성시키고 성형된 혼합물을 경화시키는 단계, 경우에 따라, 추가로 성형된 혼합물을 후경화시켜 경화된 혼합물을 생성시키는 단계, 및 경우에 따라, 추가로 경화된 혼합물을 열 노화시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 질소 함유 경화 부위를 갖는 플루오로중합체 및 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물의 조성물, 이 조성물의 제조 및/또는 경화 방법 및 이 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플루오로중합체는 상업적으로 유용한 물질이다. 플루오로중합체는, 예를 들어 가교된 플루오로엘라스토머 및 비가교된 플루오로엘라스토머 고무를 포함한다. 특정 플루오로엘라스토머는 고온 및 유독한 화학적 환경에 내성이 있어서, 시일(seal), 개스킷과, 고온 및/또는 유독한 화학물질에 노출되는 시스템 내의 기타 성형 부품으로서 특히 유용하다. 그러한 부품들은 특히 자동차 산업, 화학 공정 산업, 반도체 산업, 항공우주 산업 및 석유 산업에 널리 사용된다.

발명의 상세한 설명

[0003] **발명의 개요**

[0004] 요약하면, 본 발명은 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위(interpolymerized unit)를 포함하는 플루오로중합체 및 수소 이외의 하나 이상의 치환기를 갖는 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 포함하는 조성물을 제공하는데, 이 때 상기 치환기(들)의 순효과(net effect)는 전자 끌기 효과가 아니며, 상기 경화제는 pK_a가 약 12 이상이고, 상기 화합물은 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있되, 단, 수소에 직접 결합된 헤테로 원자는 아미노기에 대해 오르토 위치에 존재하지 않으며, 하나 이상의 치환기는 함께 고리를 형성할 수 있고, 이 고리는 방향족일 수 있고 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있다.

[0005] 또 다른 양태에서, 본 발명은 (a) 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위를 포함하는 플루오로중합체를 제공하는 단계, (b) 수소 이외의 하나 이상의 치환기를 갖는 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 제공하는 단계로서, 상기 치환기(들)는 아미노기에 대해 오르토 위치에서 수소에 직접 결합된 헤테로 원자를 포함하지 않으며, 상기 치환기(들)의 순효과는 전자 끌기 효과가 아니며, 상기 경화제는 pK_a가 약 12 이상이고, 상기 화합물은 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있으며, 하나 이상의 치환기는 함께 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 방향족일 수 있고 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있는 것인 단계, (c) 상기 플루오로중합체와 경화제를 배합하는 단계를 포함하는, 플루오로중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명은 또한 시트, 필름, 호스, 개스킷, 시일 및 O-링과 같은 경화 가능한 또는 경화된 조성물을 함유하는 물품을 제공한다. 본 발명은 고온에서 우수한 물성 및 낮은 압축영구변형률을 갖는 물품에 특히 바람직하다. 본 발명은 암모니아 생성 화합물과 관련된 스코치(scorch)(조기 경화) 문제점 없이 고온 저항성(아미노페놀 및 퍼옥시드 시스템보다 우수함)을 갖는다.

[0007] 본 발명의 다른 특징 및 장점은 본 발명의 후술하는 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다. 본 발명 원리의 상기 개요가 본 발명의 각각의 예시된 구체예 또는 모든 실시 형태를 설명하고자 한 것은 아니다. 후술하는 상세한 설명이 본원에 개시된 원리를 이용하는 특정한 바람직한 구체예를 보다 구체적으로 예시한다.

[0008] **발명의 상세한 설명**

[0009] 본 발명은 플루오로엘라스토머 조성물을 제공한다. 이것은 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위, 및 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 포함하는 플루오로중합체를 포함한다. 경화제 화합물은 일반적으로 수소 이외의 하나 이상의 치환기를 갖는 것으로 설명될 수 있으며, 치환기(들)의 순효과는 전자 끌기 효과가 아니며, pK_a는 약 12 이상이고, 상기 화합물은 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있되, 단, 수소에 직접 결합된 헤테로 원자는 아미노기에 대해 오르토 위치에 존재하지 않으며, 하나 이상의 치환기들은 함께 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 방향족일 수 있고 하나 이상의 헤테로 원자(들)를 포함할 수 있다.

[0010] 본원에서 사용된 화학기에 관한 설명은 하기에 제시되며 당분야에 공지되어 있고, 이러한 설명은 용인되는 의미를 변경하고자 하는 것은 아니다. "아미노 치환된"이란 "NH_2 치환된"을 의미한다. "알킬"은 선형 또는 분지형일 수 있는 C_1-C_{15} 지방족 탄화수소기와, 몇몇 구체예에서는 C_1~약 C_{10} 지방족 탄화수소기를 의미한다. "분지형"은 메틸, 에틸, 또는 프로필과 같은 하나 이상의 저급 알킬기가 선형 알킬 사슬에 결합된 것을 의미한다. "알케닐"이란 탄소-탄소 이중 결합을 포함하고 직쇄 또는 분지쇄일 수 있는 C_2~약 C_{15}(보다 바람직하게는 C_2~약 C_{10}, 다른 예로 보다 바람직하게는 C_2~약 C_6) 지방족 탄화수소기를 의미한다. 이러한 기들은 또한 하나 이상의 할로

원자, 시클로알킬, 또는 시클로알케닐 기로 치환될 수 있다. "아릴"은 C_6～약 C_{12} 방향족 카르보시클릭 라디칼을 함유하는 것을 의미한다. 대표적인 아릴기는 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 아릴 치환기로 임의로 치환된 페닐 또는 나프틸을 포함하며, 여기서 "아릴 치환기"는 수소, 알킬, 시클로알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 아랄킬, 아랄케닐, 아랄키닐, 헤테로아랄킬, 헤테로아랄케닐, 헤테로아랄키닐, 히드록시알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아랄콕시, 아실, 아로일, 할로, 니트로, 시아노, 알콕시카르보닐, 아릴옥시카르보닐, 아랄콕시카르보닐, 아실아미노, 아로일아미노 및 기타 공지된 기들을 포함한다. "헤테로"는 하나 이상의 탄소 원자 대신에 산소, 질소, 또는 황을 의미한다.

[0011] 상기한 기들의 조합 역시 유용하다. 예를 들어, "시클로알킬"은 C_3～약 C_{12} 비방향족 단환 또는 다환 고리계를 의미한다. 대표적인 시클로알킬 고리는 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸을 포함한다. "시클로알케닐"은 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 C_3～약 C_{10} 비방향족 단환 또는 다환 고리계를 의미한다. "알카릴"은 아릴 및 알킬이 전술한 바와 같은 것인 아릴-알킬기를 의미한다. "알케닐아릴"은 아릴 및 알케닐이 전술한 바와 같은 것인 아릴-알케닐기를 의미한다. 이들 기는 또한 하나 이상의 할로 원자, 또는 메틸렌, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클릴, 아랄킬, 헤테로아랄킬, 아릴, 또는 헤테로아릴 기로 치환될 수 있다.

[0012] 본 발명에 유용한 플루오로엘라스토머는 니트릴 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 혼성 중합 단위와 함께, 하나 이상의 플루오르화 단량체(들) 및 임의로 하나 이상의 비플루오르화 공단량체(들)로부터 유도된다.

[0013] 본 발명의 플루오로엘라스토머 조성물은 화학식 $CF_2=CX-R_f$(식 중, X는 H, F, CF_3, 또는 CH_3이고, R_f는 플루오르 또는 C_1-C_8 플루오로알킬임)의 것과 같은 플루오르화 단량체의 혼성 중합 단위로부터 유도된다. 임의의 공단량체는 수소 함유 C_1-C_9 올레핀을 포함하며, 이것은 수소 원자의 1/2 미만이 플루오르로 치환되어 있고, 보다 바람직하게는 수소 원자의 1/4 미만이 플루오르로 치환되어 있으며, 다른 예에서는 비플루오르화되어 있다. 플루오르화 단량체의 적합한 예는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌을 포함한다.

[0014] 본 발명에 유용한 수소 함유 올레핀은 화학식 $CX_2=CX-R$(식 중, 각 X는 독립적으로 수소 또는 플루오르 또는 염소이며, R은 수소, 플루오르, 또는 C_1-C_{12} 알킬, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬임)의 것들을 포함한다. 바람직한 올레핀은 부분 플루오르화된 단량체(예, 비닐리덴 플루오라이드) 또는 수소 함유 단량체, 예컨대 α-올레핀을 비롯한 올레핀(예, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센 등)을 포함한다. 상술한 물질의 조합 역시 유용하다.

[0015] 플루오로엘라스토머가 퍼플루오르화된 것이 아닌 경우, 이것은 TFE, CTFE, 및/또는 HFP로부터 유도된 그의 혼성 중합 단위 약 5 몰%～약 90 몰%, VDF, 에틸렌 및/또는 프로필렌으로부터 유도된 그의 혼성 중합 단위 약 5 몰%～약 90 몰%, 비닐 에테르로부터 유도된 그의 혼성 중합 단위 약 40 몰% 이하를 포함한다. 퍼플루오로엘라스토머 역시 본 발명에 유용하다.

[0016] 퍼플루오르화 비닐 에테르 역시 본 발명에서 공단량체로서 적합하다. 그러한 퍼플루오로비닐에테르는, 예를 들어 $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$를 포함한다.

[0017] 유용한 플루오로엘라스토머의 한 가지 예는 테트라플루오로에틸렌의 기본 단량체 단위 및 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르로 구성된다. 그러한 공중합체에서, 공중합된 퍼플루오르화 에테르 단위는 중합체 내에 존재하는 총 단량체 단위의 약 1 몰%～약 60 몰%(보다 바람직하게는 10～40 몰%)를 구성한다.

[0018] 경화 부위 성분은 본 발명의 플루오로엘라스토머를 경화시키는 데 관여한다. 경화 부위 성분은 부분 또는 완전 플루오르화될 수 있다. 하나 이상의 플루오로중합체의 하나 이상의 경화 부위 성분은 질소 함유 기를 포함한다. 본 발명의 경화 부위 단량체에 유용한 질소 함유 기의 예로는 니트릴, 이미데이트 및 아미딘 기를 포함한다. 본 발명의 플루오로엘라스토머 내의 몇몇 바람직한 경화 부위 단량체는 니트릴 함유 경화 부위 단량체를 포함한다. 이들은 니트릴 함유 플루오르화 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화 비닐 에테르, 예컨대 $CF_2=CFO(CF_2)_LCN$; $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_q(CF_2O)_yCF(CF_3)CN$; $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_rO(CF_2)_tCN$; 및 $CF_2=CFO(CF_2)_uOCF(CF_3)CN$(여기서, L=2～12; q=0～4; r=1～2; y=0～6; t=1～4; 및 u=2～6)을 포함한다. 그러한 단량체의 대표적인 예는 $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 및 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$을 포함한다.

[0019] 원하는 결과를 얻기 위해서는 플루오로엘라스토머에 유효량의 경화 부위 단량체를 사용한다. 예를 들어, 유효량은 경화된 물품의 가교 밀도를 증가시키도록 증가시킨다. 플루오로엘라스토머 내의 경화 부위 단량체의 양은 바람직하게는 약 0.001 몰% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.01 몰% 이상의 범위이다. 플루오로엘라스토머 내의 경화 부위 단량체의 양은 바람직하게는 약 5 몰% 이하, 보다 바람직하게는 약 3 몰% 이하의 범위이다.

[0020] 플루오로엘라스토머는 당분야에 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 중합 공정은 단량체 단독, 또는 유기 용매 또는 물 중의 용액, 에멀션, 또는 분산물로서 자유 라디칼 중합에 의해 수행할 수 있다. 수성 에멀션 또는 현탁 중합이 바람직한데, 왜냐하면 단량체가 신속하게 거의 완전히 전환되고, 중합열 제거가 용이하고, 중합체의 분리가 용이하기 때문이다. 에멀션 또는 현탁 중합은 통상적으로 무기 자유 라디칼 개시제 시스템, 예컨대 암모늄 퍼설페이트(APS) 또는 칼륨 퍼망가네이트, 및 계면활성제 또는 현탁제 존재 하에 수성 매질 중에서 단량체를 중합시키는 것을 포함한다.

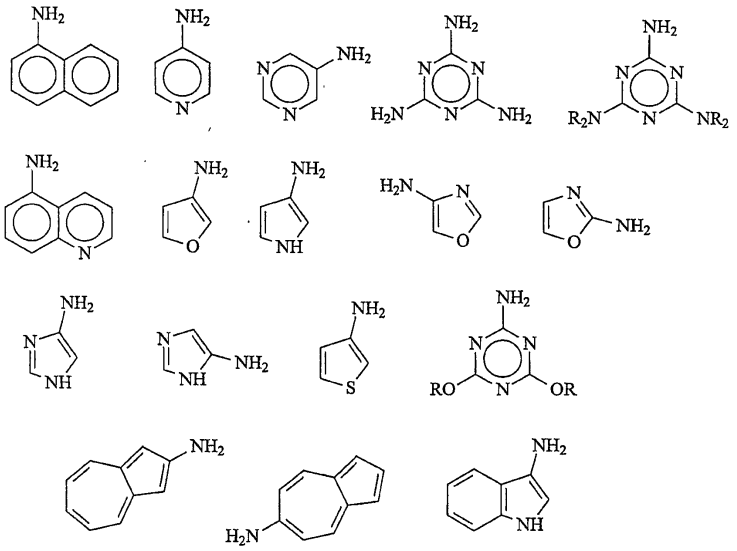
[0021] 수성 에멀션 중합은, 예를 들어 단량체, 물, 계면활성제, 완충제 및 촉매가 최적의 압력 및 온도 조건 하에 교반형 반응기에 연속 공급되는 한편, 생성된 에멀션 또는 현탁액이 연속 제거되는, 정상 상태(steady-state) 조건 하에 연속적으로 수행할 수 있다. 참고 문헌: U.S. 5,789,489. 대안의 기법은 교반형 반응기에 성분들을 공급하여 소정의 시간 동안 설정 온도에서 상기 성분들을 반응시키거나 또는 반응기에 성분들을 투입하고 원하는 양의 중합체가 형성될 때까지 일정한 압력을 유지하도록 반응기에 단량체를 공급하는 것에 의한, 회분식 또는 반회분식 중합이다.

[0022] 자유 라디칼 중합 공정은 또한 생성된 플루오로중합체 조성물의 가공성을 향상시키기 위하여 퍼플루오로설피네이트 및 산화제 존재 하에 수행할 수도 있다. 그러한 산화제는 수용성이며 설피네이트를 설포닐 라디칼로 전환시킬 수 있다. 생성된 설포닐 라디칼은 SO_2를 제거하여, 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 개시시키는 플루오르화 라디칼을 형성하는 것으로 생각된다. 미국 특허 제5,285,002호 및 제5,639,837호에 교시된 바와 같은 다수의 유용한 산화제가 공지되어 있다. 그러한 유용한 산화제의 대표적인 예는 나트륨, 칼륨 및 암모늄 퍼설페이트, 퍼포스페이트, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 브로메이트, 클로레이트 및 하이포클로라이트이다. 그 밖의 유용한 산화제는 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$와 같은 세륨 화합물을 포함한다. 산화제의 사용량은 사용된 특정 산화제 및 설피네이트에 따라 달라질 수 있다. 통상적으로, (설피네이트의 양을 기준으로) 등몰량 미만이 사용된다. 이러한 용도에 유용한 퍼플루오로설피네이트는 미국 특허 제5,285,002호 및 제5,378,782호에 기술된 것들을 포함한다.

[0023] 시판되는 대부분의 플루오로중합체 경화제 시스템은 니트릴, 퍼옥시드, 이 친핵성 화합물(dinucleophilics)(예, 비스페놀) 및 방사선 조사를 포함한다. 니트릴과 함께 사용되는 경화제 시스템으로는 특히 테트라페닐주석, 암모늄 및 암모니아 생성 화합물뿐 아니라, 질소 함유 친핵성 화합물, 예컨대 비스(아미노페놀), 비스(아미노티오페놀), 헤테로시클릭 2차 아민 및 구아니딘을 포함한다.

[0024] 본 발명은 수소 이외의 하나 이상의 치환기를 갖는 아미노 치환된 방향족 화합물에 기초한 경화제 시스템을 이용한다. 치환기는 방향족일 수도 있고 아닐 수도 있다. 이들 화합물은 이중 경화제 시스템의 일부일 수도 있다. 아민 질소가 전자 밀도가 높은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 전자 밀도가 높은 아미노 치환된 방향족 화합물은 파단 신도와 같은 열 노화 특성을 크게 개선시킨다.

[0025] 따라서, 방향족 부분에 전자 끄는 기를 포함시키지 않는 것이 바람직하고, 또는 다수의 치환기가 포함된다면, 아민 질소에 전체적인 비-전자 끌기 효과를 제공하는 것이 바람직하다. 전자 공여 치환기가 바람직하다. 아미노 치환된 방향족 화합물의 방향족 부분은 비제한적으로 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피리딘, 피리미딘, 멜라민, 퀴놀린, 퓨란, 피롤, 옥사졸, 이미다졸, 티오펜, 트리아진, 아줄렌, 벤즈이미다졸 및 이들의 조합을 비롯하여 다수의 물질로부터 선택할 수 있다. 벤젠 이외의 방향족 화합물의 예는 하기에 제시하였다. 그러한 예시적인 화합물은 치환 또는 비치환된 것일 수 있고, R은, 예를 들어 전술한 바와 같이 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 아릴, 또는 알카릴일 수 있다.



[0026]

[0027] 방향족에 대한 전자 끌기 효과 및 전자 공여 효과를 규명하고 pK_a 값을 규명하는 한 가지 방법은, 예를 들어 문헌["Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures", J. March, 2판, 1977, McGraw-Hill, 8장 및 9장]에서 찾아볼 수 있다. 치환기들은 전기(장 또는 공명) 효과에 의해 아민 질소의 반응성에 영향을 줄 수 있다. 이러한 모든 효과의 순결과는 전자 밀도 분포가 변경되는 것이다. 예를 들어, 전자 끌기 효과를 갖는 것으로 간주되는 몇몇 기는 NO_2, CN 및 NH_3^+기를 포함할 수 있는 한편, 공명 전자 공여 효과를 갖는 것으로 간주되는 기는 NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, OR, O^- 및 CH_3를 포함할 수 있다. 하메트(Hammett) 식, $\log(k/k_o)=\sigma\rho$은 방향족에 대한 치환기의 효과를 정량하기 위한 식이다. σ 값은 메타 또는 파라 위치에서 벤젠 고리에 결합되었을 때 기의 총 전기적 효과를 합한 수이다. σ_p 효과는 본 발명 경화제에 최대 영향을 주는 것으로 예상된다. σ의 양의 값은 전자 끄는 기를 나타내고, 음의 값은 전자 공여 기를 나타낸다. 상기에서 전자 끄는 기인 것으로 열거한 기들에 대한 σ 값은 모두 0.5보다 큰 반면, 상기에서 전자 공여 기로서 열거한 기들에 대한 σ 값은 0 이하이다. 몇몇 구체예에서, σ 값 효과의 합이 약 0.5 미만, 보다 바람직하게는 약 0.3 미만, 더욱 더 바람직하게는 0 미만인 것이 바람직하다.

[0028] 아미노 치환된 방향족 화합물 경화제는 비-전자 공여 효과의 합을 갖는 것 이외에도, 산성 특성이 경화를 바람직하지 않게 억제하는 정도까지 산성이 아닐 것이 요망된다. 즉, 경화가 소정의 속도로 진행되는 이용분야에서는 더 큰 산성 특성이 허용되거나 요구될 수 있는 반면, 본 발명의 다른 시스템에서는 더 작은 산성 특성이 요구될 수 있다. (다중 pK_a 값이 존재하는 경우) 경화제의 최초 pK_a가 약 12보다 커서, 대부분의 시스템에서 적절한 경화가 일어날 수 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, ArOH는 (25℃ 물에서) pK_a가 8~11인 반면, ArO^-는 pK_a가 > 37이다. 유사하게, $ArCO_2H$는 pK_a가 약 4인 반면, $ArCH_3$는 pK_a가 약 35이다. 일반적으로, 아미노기는, 증가치가 유의적이지 않을 수 있더라도, 아미노기가 없는 화합물에 비해 pK_a를 증가시키는 것으로 생각된다. 어떤 경우, pK_a는 3 단위 미만 증가한다.

[0029] 또 다른 구체예에서, 경화제 화합물은 아미노기에 대해 오르토 위치에서 R 기에 직접 결합된 헤테로 원자를 포함한다. R은 알킬, 예컨대 C_1-C_5 알킬, 아릴, 아릴알킬, 시클로알킬 등이며, R 기는 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

[0030] 또 다른 양태에서, 경화제 화합물은 아미노기에 대해 하나의 또는 양쪽의 오르토 위치(들)에서 산소, 황, 또는 질소와 같은 헤테로 원자를 갖는다. 헤테로 원자가 질소인 경우, 이것은 두 개의 R 기에 결합된다. 청구항 5항의 조성물에서 R 기는 C_1-C_5 알킬이며, 헤테로 원자는 산소이다.

[0031] 유용한 경화제의 예로는 메톡시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 디알킬 아미노 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물, 티오알콕시 치환된 모노- 및 비스-아미노 치환된 방향족 화합물 및 이들의 조합을 포함한다.

[0032] 유용한 경화제의 보다 구체적인 예로는 o-아니시딘, p-아니시딘, m-아니시딘, 4",4"'-(헥사플루오로이소프로필리덴)-비스(4-페녹시아닐린), 4-페녹시아닐린, 3,4,5-트리메톡시아닐린, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4-아미노-2,6-디클로로페녹시드 염 및 이들의 조합을 포함한다.

[0033] 플루오로중합체 배합에 통상적으로 사용되는, 카본 블랙, 안정화제, 가소제, 윤활제, 플루오로중합체 충전제를 비롯한 충전제 및 가공 조제와 같은 첨가제를 상기 조성물에 혼입할 수 있다. 몇몇 구체예에서, 조성물의 색상에 불리한 영향을 주는 첨가제는 사용하지 않는다.

[0034] 카본 블랙 충전제는 조성물의 모듈러스, 인장 강도, 연신율, 경도, 내마모성, 전도성 및 가공성과 같은 특성들의 균형을 맞추기 위하여 사용될 수 있다. 적합한 예는 N-991, N-990, N-908 및 N-907로 명명되는 MT 블랙(미디엄 써멀 블랙); FEF N-550; 및 대형 입도 퍼니스 블랙을 포함한다. 대형 입도 블랙이 사용될 경우, 플루오로중합체 100 부당(phr) 1~70 부의 충전제가 일반적으로 충분하다.

[0035] 하나 이상의 산 수용체 역시 상기 조성물에 첨가될 수 있다. 추출 가능한 금속 화합물의 존재가 바람직하지 않은 일부 분야에서는(예를 들어 반도체 산업), 무기산 수용체의 사용은 최소화하거나 피해야 한다. 통상적으로 사용되는 산 수용체는, 예를 들어 산화아연, 수산화칼슘, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 이산화규소(실리카) 등을 포함한다. 이러한 화합물들은 일반적으로, 플루오로중합체가 기능을 하도록 의도되는 온도에서 또는 경화 중에 접할 수 있는 것과 같은 고온에서 발생할 수 있는 임의의 산(예컨대 HF)에 결합시키기 위하여 상기 플루오로중합체 조성물에 사용된다.

[0036] 플루오로엘라스토머 조성물은 통상적인 고무 처리 장치에서, (사용된다면) 임의의 소정의 첨가제(들) 및/또는 보조제(들)와 함께, 소정의 플루오로엘라스토머 고무를 소정의 촉매와 혼합하여 제조할 수 있다. 소정량의 배합 성분들 및 기타 통상적인 보조제 또는 성분들을 비가황 플루오로카본 고무 원료에 첨가하여, 통상적인 고무 혼합 장치, 예컨대 내부 혼합기(예, 밴버리 혼합기), 롤 밀, 또는 임의의 기타 통상적인 혼합 장치 중 하나를 사용함으로써 서로 균일하게 혼합 또는 배합할 수 있다. 조기 경화, 즉 스코치를 방지하기 위해, 혼합 도중의 온도는 선택된 경화제의 안전한 혼합 온도보다 높아져서는 안되며, 예를 들어 약 120℃ 이하의 온도에서 혼합하여야 한다. 혼합 중에는 성분들을 고무 전체에 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

[0037] 그 후 혼합물은 가공하여, 예컨대 압출에 의해(예를 들어 필름, 튜브 또는 호스의 형상으로) 또는 몰딩에 의해(예를 들어 시트 또는 O-링의 형태로) 성형할 수 있다. 그 후 성형된 물품은 가열하여 플루오로중합체 조성물을 경화시켜 경화된 물품을 형성할 수 있다.

[0038] 배합된 혼합물의 몰딩 또는 압축 경화는 통상 적절한 압력 하에 소정의 경과 시간 동안 혼합물을 경화시키기에 충분한 온도에서 수행한다. 일반적으로 이 조건은 약 95℃~약 230℃, 바람직하게는 약 150℃~약 205℃에서 약 1분~약 15 시간, 통상적으로 5분~30분의 시간이다. 약 700 kPa~약 21,000 kPa의 압력이 일반적으로 금형 내의 배합된 혼합물에 부과된다. 금형은 먼저 이형제로 코팅하여 소성할 수 있다.

[0039] 그 후, 몰딩된 혼합물 또는 압축 경화된 물품은 통상적으로 경화를 완료하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안, 통상 약 150℃~약 300℃의 온도, 전형적으로 약 230℃의 온도에서 약 2 시간~약 50 시간 이상 동안의 시간, 일반적으로 물품의 횡단면 두께에 따라 증가시키면서 (예를 들어 오븐에서) 후경화한다. 두꺼운 절편의 경우, 후경화 중의 온도는 통상 하한 온도에서부터 소정의 최대 온도까지 점차적으로 상승시킨다. 사용된 최대 온도는 바람직하게는 약 300℃이며, 이 온도는 약 4 시간 이상 동안 유지된다. 이러한 후경화 단계는 일반적으로 가교를 완료시키며, 또한 경화된 조성물로부터 잔류 휘발성 물질을 방출시킬 수 있다. 적합한 후경화 사이클의 한 예는, 6 단계의 조건을 이용하여, 몰딩된 부품을 질소 하에 열에 노출시키는 것을 포함한다. 먼저, 온도는 6 시간에 걸쳐 25℃에서 200℃로 증가시키고, 그 후 부품을 200℃에서 16 시간 동안 유지시키고, 그 후 온도를 2 시간에 걸쳐 200℃에서 250℃로 증가시킨다. 이어서, 부품을 250℃에서 8 시간 동안 유지시키고, 그 후 온도를 2 시간에 걸쳐 250℃에서 300℃로 증가시킨다. 이어서, 부품을 300℃에서 16 시간 동안 유지시킨다. 마지막으로, 오븐열을 차단하는 등의 방법으로 부품의 온도를 상온으로 복귀시킨다.

[0040] 플루오로중합체 조성물은, 특히 깨끗한 외관의 플루오로에라스토머 물품이 요망되는 경우에, O-링, 개스킷, 배관 및 시일과 같은 물품의 제조에 유용하다. 무기산 수용체 없이 제형화된 경화성 조성물은 특히, 반도체 디바이스 제조를 위한 시일 및 개스킷과, 고온 자동차 시일에서와 같은 용도에 매우 적합하다.

[0041] 본 발명의 목적 및 장점은 하기 실시예에 의해 추가로 예시하는데, 이 실시예에서, 인용한 특정한 재료 및 양과, 기타 조건 및 세부 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

실 시 예

[0042] 사용된 재료는 달리 명시하지 않는다면 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수한 것이다. 나타낸 결과들은 달리 언급하지 않는다면 후술하는 테스트 방법을 이용하여 얻은 것이다. 테스트 결과는 하기 표에 기재하였다.

[0043] **테스트 방법**

[0044] **경화 레올로지:** 테스트는 다양한 시간 및 온도와 0.5° arc에서 ASTM D 5289-93a에 따라 몬산토 무빙 다이 레오미터(Monsanto Moving Die Rheometer; MDR) 모델 2000을 사용하여 비경화의 배합된 샘플에 대하여 수행하였다. 최소 토크(M_L)와, 안정기 또는 최대 토크가 얻어지지 않는 경우 소정의 시간 동안 얻어지는 최고 토크(M_H) 둘 다를 측정하였다. 또한, 토크가 M_L보다 2 in-lb(0.2 N m) 증가하는 데 걸리는 시간("t_s2"), 토크가 $M_L+0.5(M_H-M_L)$와 동일한 값에 도달하는 데 걸리는 시간("t'50") 및 토크가 $M_L+0.9(M_H-M_L)$에 도달하는 데 걸리는 시간("t'90")을 측정하였다.

[0045] **압축 경화:** 150 x 150 x 2.0 mm 크기의 샘플 시트, 및 O-링을, 가열된 프레스 세트를 사용하여 실시예에서 나타낸 바와 같이 다양한 시간 및 온도에서 혼합된 비경화 화합물로부터 몰딩하였다.

[0046] **후경화:** 압축 경화된 샘플 시트 및 O-링을 다양한 시간 동안 다양한 온도에서 공기 중의 열에 노출시켰다. 이 샘플들을 테스트 하기 전에 상온으로 복귀시켰다.

[0047] **물성:** 파단 인장 강도, 파단 연신율 및 100% 연신 모듈러스를 ASTM D 412-92를 이용하여 압축 경화 및 후경화된 시트로부터의 샘플 절단체에 대하여 ASTM Die D에 따라 측정하였다.

[0048] **경도:** 타입 A-2 쇼어 경도계를 사용하여 ASTM D 2240-85 방법 A를 이용하여 샘플의 경도를 측정하였다. 단위는 쇼어 A 스케일 상의 포인트로 기록하였다.

[0049] **압축영구변형률:** 다양한 시간, 온도 및 (달리 명시하지 않는다면) 25% 최초 편향에서 ASTM 395-89 방법 B를 이용하여 O-링 샘플의 압축영구변형률을 측정하였다. O-링은 횡단면 두께가 0.139 in(3.5 mm)였다. 결과는 최초 편향에 대한 백분율로 기록하였다.

[0050] **열 노화:** 실시예에 제시한 시간 및 온도에서 ASTM D573에 따라 측정하였다.

[0051] **실시예 1~8**

[0052] 66.2 몰 퍼센트(몰%)의 테트라플루오로에틸렌(TFE), 33.0 몰%의 퍼플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE) 및 0.8 몰%의 니트릴 함유 경화 부위 단량체, CF_2=CFO(CF_2)$_5$CN(MV5CN)의 혼성 중합 단위를 갖는 퍼플루오로엘라스토머 A를 수성 에멀션 중합에 의해 제조하였다.

[0053] 퍼플루오로엘라스토머 B를 유사하게 제조하였으며, 이것은 66.8 몰%의 TFE, 32.0 몰%의 PMVE 및 1.2 몰%의 MV5CN의 혼성 중합 단위를 지녔다.

[0054] 상기 퍼플루오로엘라스토머는 2 롤 밀에서 1~2분 동안 분쇄하였다. 그 후 경우에 따라, 실리카 충전제(Aerosil(등록상표) R-972, 데구사로부터 입수)를 첨가하였다. 이에 이어, 아미노 치환된 방향족 경화제 화합물을 첨가하였다. 그 후 경우에 따라, 황산바륨(No. 100, 일본 오사카 소재의 사카이 케미칼로부터 입수) 및 이산화티탄(A-110, 일본 오사카 소재의 사카이 케미칼로부터 입수) 또는 N990 카본 블랙을, 총 15~20분 동안 혼합하면서 첨가하였다. 샘플 시트 및 O-링을 제조하였다. 그 후 샘플의 경화 레올로지를 테스트하고, 압축 경화하였다. 압축 경화 및 후경화 조건은 다음과 같이 변화시켰다: 실시예 1~4는 188℃에서 20분 동안 압축 경화시키고, 200℃에서 24 시간 동안 후경화시켰다. 실시예 5는 177℃에서 30분 동안 압축 경화시키고, 후경화는 6 시간에 걸쳐 실온에서 200℃로 상승시키고, 그 후 200℃에서 16 시간 동안 유지시키고, 그 후 2 시간 동안 200~250℃로 상승시키고, 그 후 250℃에서 8 시간 동안 유지시키고, 그 후 2 시간 동안 250~300℃로 상승시키고, 마지막으로 16 시간 동안 300℃에서 유지시킨 다음, 2 시간에 걸쳐 실온으로 냉각시켰다. 실시예 6은 177℃에서 30분 동안 압축 경화시키고, 250℃에서 16 시간 동안 후경화시켰다. 실시예 7은 최종 부품으로 몰딩하지 않았다. 이것은 경화 효과가 존재하는 것을 입증하기 위해 사용되었다. 이것은 필요한 경화 효과를 제공하기 위해 CE-1 내의 페놀기를 전자 공여 페녹시드염으로 전환시키는 효과를 예시하였다. 몰딩된 시트는 물성(ASTM D412에 따라) 및 열 노화 특성(ASTM D573에 따라)을 테스트하는 데 사용되는 다이 D 덤벨에 사용하였다. 몰딩된 3.59

mm O-링은 ASTM D395 방법 B에 따른 압축 경화 테스트에 사용하였다. 결과는 하기 표에 수록하였다.

[0055] 하기 표에서, 경화제 A는 4",4"'-(헥사플루오로이소프로필리덴)비스(4-페녹시아닐린)이고, 경화제 B는 4-페녹시아닐린이고, 경화제 C는 3,4,5-트리메톡시아닐린이고, 경화제 D는 p-아니시딘이고, 경화제 E는 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(일본 사이타마 소재의 센트럴 글래스 컴퍼니 리미티드로부터 입수)이고, 경화제 F는 4-아미노-2,6-디클로로페녹시드 나트륨염(등몰량의 4-아미노-2,6-디클로로페놀과 $NaOCH_3$를 실온에서 메탄올 중에서 반응시켜 제조함)이다.

표 1

[0056]

제형							
실시예	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
퍼플루오로엘라스토머 A						100	
퍼플루오로엘라스토머 B	100	100	100	100	100		100
경화제 A	0.8						
경화제 B		0.5					
경화제 C			1.0				
경화제 D				0.5	0.4		
경화제 E						2.0	
경화제 F							0.5
Aerosil R-972	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5
N990 블랙					20	15	
이산화티탄	4	4	4	4			4
황산바륨	40	40	40	40			40

[0057] **비교예 CE-1 내지 CE-4**

[0058] 퍼플루오로엘라스토머 B는 2롤 밀에서 1~2분 동안 분쇄하였다. 그 후 Aerosil R-972를 첨가하고, 이어서 총 15~20분 동안 혼합하면서 경화제를 첨가하였다. 시트 및 O-링을 제조하여 상기 실시예에서와 동일하게 테스트하였다. 비교예는 어떠한 것도 경화하지 않았으며, 따라서 이것들은 유용한 부품으로 몰딩될 수 없었다. 제형 및 테스트 결과는 하기 표에 수록하였다.

표 2

[0059]

CE 제형				
실시예	**CE-1**	**CE-2**	**CE-3**	**CE-4**
퍼플루오로엘라스토머 B	100	100	100	100
4-아미노-2,6-디클로로페놀	0.5			
에틸 2-아미노벤조에이트		0.6		
에틸 4-아미노벤조에이트			0.6	
3,5-비스(트리플루오로메틸)-아닐린				1.3
Aerosil R-972	1.5	1.5	1.5	1.5
이산화티탄		4	4	4
황산바륨		40	40	40

[0060] 하기 표에서, N/M은 물성을 측정하지 않았음을 나타내며, N/C는 재료가 경화되지 않았음을 나타낸다.

표 3

[0061]

경화 레올로지											
실시예	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**CE-1**	**CE-2**	**CE-3**	**CE-4**
온도(℃)	188	188	188	188	177	177	177	177	177	177	177

M_L(N m)	0.419	0.419	0.313	0.381	0.140	0.084	0.249	N/C	N/C	N/C	N/C
M_H(N m)	0.938	0.776	0.803	0.858	0.585	0.581	0.390	N/C	N/C	N/C	N/C
t_s2(분)	9.12	9.82	11.2	5.12	5.79	7.01	--	N/C	N/C	N/C	N/C
t'50(분)	10.2	7.52	11.7	5.47	5.73	7.41	2.77	N/C	N/C	N/C	N/C
t'90(분)	17.8	16.4	17.9	14.4	10.17	11	17.9	N/C	N/C	N/C	N/C

[0062] 하기 표에서, N/M은 물성을 측정하지 않았음을 나타내며, TS는 파단 인장 강도를 나타내고, EB는 파단 연신율을 나타낸다.

표 4

[0063]

물성						
실시예	1	2	3	4	5	6
압축 경화 및 후경화됨						
TS(MPa)	14.89	16.31	13.65	15.79	18.39	15.03
EB(%)	165	200	190	180	202	217
100% 모듈러스(MPa)	10.48	8.27	7.58	9.45	5.05	4.14
경도(쇼어 A)	75	75	75	75	69	67
압축영구변형률(%)						
96 h, 200℃	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	45.3
96 h, 230℃	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	53.1
70 h, 230℃	47	59	70	58	22	N/M
70 h, 250℃, 15% 최초 편향	57	67	84	72	N/M	N/M
70 h, 316℃	N/M	N/M	N/M	N/M	38	N/M
열 노화됨, 270℃, 70 h						
TS(MPa)	13.20	11.48	11.27	12.58	N/M	N/M
EB(%)	205	245	255	220	N/M	N/M
경도(쇼어 A)	73	72	71	73	N/M	N/M
열 노화됨, 290℃, 70 h						
TS(MPa)	12.00	N/M	11.00	11.38	14.18	14.22
EB(%)	220	N/M	285	250	200	258
100% 모듈러스(MPa)	N/M	N/M	N/M	N/M	4.36	2.76
경도(쇼어 A)	73	N/M	74	73	66	65

[0064] 당업자에게는 본 발명의 범위 및 원리를 벗어남이 없이 본 발명의 다양한 변형예 및 변경예가 명백할 것이며, 본 발명은 상기에서 예시한 구체예에 부당하게 제한되는 것은 아니다. 모든 공보 및 특허는 각각의 공보 또는 특허가 구체적이고 개별적으로 참고 문헌으로 인용되는 것으로 기재된 바와 동일한 정도로 본원에서 참고 문헌으로 포함한다.