



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월20일
(11) 등록번호 10-2135634
(24) 등록일자 2020년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/12 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08L 101/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 27/12 (2013.01)
C08J 3/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7033870
(22) 출원일자(국제) 2014년04월30일
심사청구일자 2019년04월30일
(85) 번역문제출일자 2015년11월27일
(65) 공개번호 10-2016-0003170
(43) 공개일자 2016년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/036114
(87) 국제공개번호 WO 2014/179432
국제공개일자 2014년11월06일
(30) 우선권주장
61/818,660 2013년05월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012006487 A2
WO2007091517 A1
WO2010113416 A1
JP2007204682 A

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
스즈키 유타
일본 141-8684 도쿄 시나가와 기타시나가와
6-7-29
후쿠시 다츠오
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 및 이의 제조 방법 및 사용 방법**

(57) 요약

본 발명은, (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 겜; 및 (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만을 포함하는 조성물을 기술하고 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/00 (2013.01)

C08L 101/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 겜;
 - (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만; 및
 - (iii) 경화 시스템을 포함하는 조성물이며,
- 여기서, 이온성 액체는 양이온, 및 플루오르화된 알킬 기를 포함하는 음이온을 포함하고,
- 여기서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 유리 전이 온도를 가지며, 부분적으로 플루오르화된 폴리머와 이온성 액체는 단일 유리 전이 온도를 갖는 혼화성 블렌드를 형성하고,
- 여기서, 이온성 액체와 블렌딩된 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 단일 유리 전이 온도는 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 유리 전이 온도와 3°C 미만으로 상이한, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 이온성 액체와 블렌딩된 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 단일 유리 전이 온도는 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 유리 전이 온도와 1°C 미만으로 상이한, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.01 중량% 초과이며 1.0 중량% 미만인, 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 1.0 중량% 초과이며 10.0 중량% 미만인, 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검 및 이온성 액체를 포함하는 조성물을 이의 제조 방법 및 사용 방법과 함께 기술하고 있다.

배경 기술

[0002] 부분적으로 플루오로엘라스토머, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머, 및 테트라플루오로에틸렌(TFE), 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 터폴리머는 다양한 적용들에 사용되어 왔다. 피옥사이드 경화 시스템, 아민 경화 시스템 및 폴리올 경화 시스템과 같은 경화 시스템은 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검을 가교하는 데 사용될 수 있다.

[0003] 압축 영구변형 저항성(compression set resistance)은, 힘에 의해 변형되고 그 힘이 제거될 때, 물질이 이의 본래의 모양/크기를 유지하는 능력이다. 가교 밀도는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머의 압축 영구변형율에 영향을 미치는 하나의 인자이다. 가교제가 사용될 수 있지만(예, 비스페놀 AF 또는 이것과 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드의 복합체), 가교제의 양이 증가함에 따라, 경화 속도가 감소된다.

[0004] 무니 점도(Mooney viscosity)는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머의 압축 영구변형율에 영향을 미치는 또 다른 인자이다. 폴리올 경화 시스템에서, 전형적으로, 보다 높은 무니 점도를 가진 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머는 더 낮은 압축 영구변형율을 가진다. 그러나, 무니 점도가 높을수록, 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검을 가공하는 것은 더욱 어려워질 수 있다.

발명의 내용

[0005] 플루오로엘라스토머의 최종적인 특성(예, 압축 영구변형율)의 균형을 이루면서도, 양호한 가공 특성(예, 경화 속도, 무니 점도 등)을 가진 경화성 플루오로엘라스토머를 포함하는 조성물이 요구되고 있다. 일 구현예에서, 휘발성 용매와 같은 용매를 포함하지 않는 조성물을 가지는 것이 바람직하다.

[0006] 일 측면에서, (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검; 및 (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만을 포함하는 조성물이 제공된다.

[0007] 일 구현예에서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.01 중량% 초과이며 1.0 중량% 미만이다.

[0008] 또 다른 구현예에서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 1.0 중량% 초과이며 10.0 중량% 미만이다.

[0009] 또 다른 측면에서, (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검; 및 (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만을 포함하는 경화성 조성물을 포함하는 물품이 제공된다.

[0010] 또 다른 측면에서, (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검; (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만; 및 (iii) 경화제(curative)를 포함하는 경화된 물품이 제공된다.

[0011] 상기 개요는 각각의 구현예를 기술하는 것이 아니다. 본 발명의 하나 이상의 구현예에 대한 상세한 사항은 또한, 하기의 상세한 설명에 나타나 있다. 다른 특징, 목적 및 이점은 상세한 설명 및 청구범위로부터 명확해질

것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어
- [0013] 단수형("a", "an" 및 "the")은 상호호환적으로 사용되며 하나 이상을 의미하며;
- [0014] "및/또는"은 언급된 경우들 중 하나 또는 둘 모두가 발생할 수 있음을 나타내기 위해 사용되며, 예를 들어 A 및 /또는 B는 (A 및 B)와 (A 또는 B)를 포함하고;
- [0015] "코폴리머"는 둘 이상의 상이한 모노머 유닛들로부터 유래되는 폴리머를 의미하며, 터폴리머, 쿼드폴리머 (quadpolymer) 등을 포함한다.
- [0016] 또한 본원에서, 종점에 의한 범위의 언급은 해당 범위 내에 포함되는 모든 수들을 포함한다(예, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).
- [0017] 또한 본원에서, "적어도 하나"의 언급은 하나 이상의 모든 수들을 포함한다(예, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등).
- [0018] 액체 상태의 염인 이온성 액체는 이들의 독특한 특성으로 인해 적용분야가 증가되어 왔으며, 이러한 특성으로는 높은 이온 전도성, 광범위한 전기화학적 안정성, 양호한 열적 안정성, 광범위한 온도 액체 범위 및 환경친화적 성질을 포함한다.
- [0019] 이온성 액체는, 리튬 전지, 슈퍼 커패시터(super capacitor), 연료 전지 등에서 전해질로서 사용될 폴리머의 이온 전도성을 향상시키기 위해, 겔 폴리머 전해질 또는 이온 전도성 폴리머, 예컨대 PVDF/HFP 코폴리머 또는 상표명 "NAFION" 하에 입수가 가능한 황화된 테트라플루오로에틸렌계 플루오로폴리머에 첨가되어 왔다. 일반적으로, 더 많은 이온성 액체가 사용되고, 생성되는 조성물의 이온 전도성이 더 높기 때문에, 이온성 액체는 전형적으로 폴리머에 대해 적어도 0.4 : 1의 중량비로 첨가된다. 예를 들어, 문헌[Fuller, J. et al., J. Electrochem. Soc., vol. 144, no. 4, 2007, p. L67-L-69]를 참조한다.
- [0020] 일본 특허 공개 2007-281048(Mutsuaki et al.)호는 이온성 액체 및 겔화제를 포함하는 열 방산용 겔 조성물을 개시하고 있으며, 여기서, 겔화제는 2 중량(wt)% 초과이며 50 중량% 미만이다. 겔화제가 2 중량% 미만인 경우, 조성물의 겔화는 불충분한 것으로 언급되며, 겔화제가 50 중량% 초과인 경우, 겔 조성물의 탄성 및 가요성은 상실되는 것으로 언급되어 있으며, 조성물은 굳어질 것이다.
- [0021] 본 개시내용에서, 이온성 액체를 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 겔에 소량(예, 10 중량% 미만) 첨가함으로써, 특히, 향상된 경화 속도, 보다 낮은 무니 점도 및/또는 향상된 압축 영구변형율을 가진 조성물이 수득될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0022] 본 개시내용의 일 구현예에서, 이온성 액체는 성분, 예를 들어, 비스페놀 AF(가교제) 및/또는 벤질트리페닐포스포늄 클로라이드(가교 보조제)를 경화 시스템에 용해시키는 데 사용될 수 있으며, 이는 일 구현예에서 경화제의 분산 향상을 제공할 수 있는 것으로 또한 밝혀졌다.
- [0023] 이온성 액체는, 약 100°C 이하에서 액체 상태로 존재하며 무시할만한 증기압 및 높은 열적 안정성을 가진 독특한 염이다. 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 구성되며, 용융점이 일반적으로 약 100°C 이하(즉, 약 100°C 이하에서 액체임), 약 95°C 이하 또는 심지어 약 80°C 이하이다. 소정의 이온성 액체는, 이들의 용융점이 실온보다 낮기 때문에 주위 온도에서도 용융된 상태로 존재하며, 따라서, 이들은 종종 주위 온도 용융염으로 지칭된다. 이온성 액체의 양이온 및/또는 음이온은 비교적 입체적으로-별키하며, 전형적으로 이들 이온 중 하나 및/또는 둘 모두는 유기 이온이다. 이온성 액체는 공지된 방법, 예를 들어, 음이온 교환 공정 또는 복분해 공정과 같은 공정에 의해, 또는 산-염기 공정 또는 중화 공정을 통해 합성될 수 있다.
- [0024] 본 개시내용의 이온성 액체의 양이온은 다양한 비편재화된 헤테로방향족 양이온들을 포함하여 암모늄 이온, 포스포늄 이온, 설포늄 이온 등일 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 암모늄 이온으로는, 알킬암모늄, 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄, 피롤리늄, 피라지늄, 피리미디늄, 티아조늄, 트리아지늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 인돌리늄, 퀴녹살리늄, 피페리디늄, 옥사졸리늄, 티아졸리늄, 모르폴리늄, 피페라지늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 암모늄 이온을 포함한다. 포스포늄 이온의 예로는, 테트라알킬포스포늄, 아릴포스포늄, 알킬아릴포스포늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 포스포늄 이온을 포함한다. 설포늄 이온의 예로는, 알킬설포늄, 아릴설포늄, 티오페늄, 테트라하이드로티오페늄 및 이들의 조합으로 이루어

진 군으로부터 선택되는 설폰늄 이온을 포함한다. 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자에 직접 결합되는 알킬기는, 탄소수가 1 이상, 2 이상 또는 심지어 4 이상이며, 8 이하, 10 이하, 12 이하, 15 이하 또는 심지어 20 이하인 선형, 분지형 또는 환형 알킬기일 수 있다. 알킬기는 선택적으로, O, N 및 S와 같은 헤테로원자를 사슬 내에 또는 사슬의 말단(예, 말단 -OH 기)에 함유할 수 있다. 질소 원자, 인 원자 또는 황 원자에 직접 결합되는 아릴기는, 탄소수가 5 이상, 6 이상, 또는 심지어 8 이상이며, 12 이하, 15 이하, 또는 심지어 20 이하인 모노환형 아릴기 또는 축합된 환형 아릴기일 수 있다. 이러한 양이온을 구성하는 구조에서 임의적인 부위는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 하이드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, 에스테르기, 아실기, 아미노기, 다이알킬아미노기, 아미드기, 이미노기, 이미드기, 니트로기, 니트릴기, 설파이드기, 설폭사이드기, 설피온기, 할로겐 원자 등에 의해 추가로 치환될 수 있으며, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 규소 원자와 같은 헤테로원자는 양이온을 구성하는 구조의 주 사슬 또는 고리에 함유될 수 있다.

[0025] 양이온의 구체적인 예로는, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨, N-메틸-N-프로필피페리디늄, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄, N-메틸-N,N,N-트리프로필암모늄, N,N,N-트리메틸-N-부틸암모늄, N,N,N-트리메틸-N-메톡시에틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리스(메톡시에틸)암모늄, N,N-다이메틸-N-부틸-N-메톡시에틸암모늄, N,N-다이메틸-N,N-다ibu틸암모늄, N-메틸-N,N-다ibu틸-N-메톡시에틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄, N,N,N-트리메틸-N-헥실암모늄, N,N-다이에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄, 1-프로필-테트라하이드로티오페늄, 1-부틸-테트라하이드로티오페늄, 1-펜틸-테트라하이드로티오페늄, 1-헥실-테트라하이드로티오페늄, 글리시딜트리메틸암모늄, N-에틸아크릴로일-N,N,N-트리메틸암모늄, N-에틸-N-메틸모르포늄, N,N,N-트리옥틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리옥틸암모늄, N,N-다이메틸-N-옥틸-N-(2-하이드록시에틸)암모늄 및 이들의 조합을 포함한다.

[0026] 반응성을 나타내는 작용기 또는 모이어티(예를 들어, 반응 활성을 가진 불포화된 결합)를 함유하지 않는 양이온은 내열성의 측면에서 유리하며, 이러한 양이온의 예로는 N-메틸-N-프로필 피페리디늄 및 N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄을 포함한다. 양이온을 구성하는 기는, 플루오로폴리머와의 양호한 용화성이 예상되기 때문에, 불소 원자에 의해 치환되는 것이 유리하다.

[0027] 본 개시내용의 이온성 액체의 음이온은, 예를 들어, 설페이트($R-OSO_3^-$), 설포네이트($R-SO_3^-$), 카르복실레이트($R-CO_2^-$), 포스페이트($(RO)_2P(=O)O^-$), 식: BR_4^- 로 표시되는 보레이트, 예컨대 테트라플루오로보레이트(BF_4^-) 및 테트라알킬보레이트, 식: PR_6^- 로 표시되는 포스페이트, 예컨대 헥사플루오로포스페이트(PF_6^-) 및 헥사알킬포스페이트, 이미드(R_2N^-), 메티드(R_3C^-), 니트레이트 이온(NO_3^-) 또는 니트라이트 이온(NO_2^-)일 수 있다. 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 치환 또는 비치환된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 아릴알킬기, 아실기 또는 설폰닐기 등일 수 있다. 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자와 같은 헤테로원자는 R 기의 주 사슬 또는 고리에 함유될 수 있으며, R 기의 탄소 원자 상의 수소 원자 중 일부 또는 모두는 불소 원자로 대체될 수 있다. 복수의 R들이 음이온에 존재하는 경우, 이들 R은 동일하거나 상이할 수 있다. 일반적으로, 플루오로폴리머와의 양호한 용화성으로 인해, 음이온에서 R 기의 탄소 원자 상의 수소 원자 중 일부 또는 모두는 불소 원자로 대체되는 것이 유리하며, 음이온은 퍼플루오로알킬기를 함유하는 것이 유리하다.

[0028] 유리하게 사용될 수 있는 퍼플루오로알킬기를 함유하는 음이온의 예로는, 비스(퍼플루오로알킬설폰닐)이미드($(RfSO_2)_2N^-$), 퍼플루오로알킬설폰네이트($RfSO_3^-$) 및 트리스(퍼플루오로알킬설폰닐)메티드($(RfSO_2)_3C^-$)(여기서, Rf는 퍼플루오로알킬기를 나타냄)를 포함한다. 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 예를 들어, 1 이상, 2 이상, 3 이상 또는 심지어 4 이상이며, 8 이하, 10 이하, 12 이하, 15 이하 또는 심지어 20 이하일 수 있다. 비스(퍼플루오로알킬설폰닐)이미드의 구체적인 예로는, 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드, 비스(펜타플루오로에탄설폰닐)이미드, 비스(헵타플루오로프로판설폰닐)이미드 및 비스(노나플루오로부탄설폰닐)이미드를 포함한다. 퍼플루오로알킬설폰네이트의 구체적인 예로는, 트리플루오로메탄설폰네이트, 펜타플루오로에탄설폰네이트, 헵타플루오로프로판설폰네이트 및 노나플루오로부탄설폰네이트를 포함한다. 트리스(퍼플루오로알킬설폰닐)메티드의 구체적인 예로는, 트리스(트리플루오로메탄설폰닐)메티드, 트리스(펜타플루오로에탄설폰닐)메티드, 트리스(헵타플루오로프로판설폰닐)메티드, 트리스(노나플루오로부탄설폰닐)메티드 및 이들의 조합을 포함한다.

[0029] 상기 기술된 양이온 및 음이온으로 구성된 이온성 액체에 대해, N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드, N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드, N-에틸-N'-메틸이미다졸

를 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드, N,N,N-트리메틸-N-헥실암모늄 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드 및 N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드가, 우수한 내열성 및 플루오로폴리머와의 양호한 용화성으로 인해, 유리하게 사용될 수 있다. 방향족 고리를 포함하지 않는 N-메틸-N-프로필피페리디늄 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드, N,N,N-트리메틸-N-헥실암모늄 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드 및 N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄설폰일)이미드가 특히, 비-채색(non-coloring) 적용에 적합하다.

[0030] 이온성 액체는 본 개시내용의 조성물을 형성하기 위해, 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검과 블렌딩된다.

[0031] 본원에서 사용되는 바와 같이, 폴리머는 반복된 모노머 유닛으로부터 유래되는 거대분자를 지칭하며, 여기서, 거대분자의 분자량은 20,000 그램/몰 초과이다. 본원에서 개시되는 바와 같은 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 폴리머의 탄소 백분을 따라 수소 원자뿐만 아니라 불소 원자를 포함한다. 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 폴리머의 탄소 백분을 따라 불소 원자를 50 중량% 이상, 60 중량% 이상 또는 심지어 70 중량% 이상의 양으로 포함해야 하며; 폴리머의 탄소 백분을 따라 불소 원자를 75 중량% 이하 또는 76 중량% 이하의 양으로 포함해야 한다. 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 또한, 폴리머의 탄소 백분을 따라 수소 원자를 0.1 중량% 이상이지만 40 중량% 이하, 25 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하 또는 심지어 1 중량% 이하의 양으로 포함해야 한다.

[0032] 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 하나 이상 플루오르화된 모노머(들), 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 비닐 플루오라이드(VF), 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리플루오로클로로에틸렌(CTFE), 퍼플루오로비닐 에테르(퍼플루오로알릴 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르 포함), 퍼플루오로알릴 에테르(퍼플루오로알킬 알릴 에테르 및 퍼플루오로알콕시 알릴 에테르 포함), 퍼플루오로알킬 비닐 모노머 및 이들의 조합으로부터 유래될 수 있다.

[0033] 적합한 퍼플루오로알킬 비닐 모노머는 일반식: $CF_2=CF-R_f^d$ 또는 $CH_2=CH-R_f^d$ 에 상응하며, 여기서, R_f^d 는 탄소수 1 내지 10, 또는 심지어 탄소수 1 내지 5의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0034] 본 개시내용에 사용될 수 있는 퍼플루오로비닐 에테르의 예로는, 식: $CF_2=CF-O-R_f$ 에 상응하는 것들을 포함하며, 여기서, R_f 는 0개의 산소 원자, 하나 이상의 산소 원자 및 12개 이하, 10개 이하, 8개 이하, 6개 이하 또는 심지어 4개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있는 퍼플루오르화된 지방족 기를 나타낸다. 예시적인 퍼플루오르화된 비닐 에테르는 식: $CF_2=CFO(R_f^aO)_n(R_f^bO)_mR_f^c$ 에 상응하며, 여기서, R_f^a 및 R_f^b 는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 특히 2개 내지 6개의 탄소 원자를 가진 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌기이며, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f^c 는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기이다. 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 구체적인 예로는, 퍼플루오로 (메틸 비닐) 에테르(PMVE), 퍼플루오로 (에틸 비닐) 에테르(PEVE), 퍼플루오로 (n-프로필 비닐) 에테르(PPVE-1), 퍼플루오로-2-프로폭시프로필비닐 에테르(PPVE-2), 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필 비닐 에테르, 퍼플루오로-2-메톡시-에틸비닐 에테르 및 $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ 를 포함한다.

[0035] 본 개시내용에 사용될 수 있는 퍼플루오로알릴 에테르의 예로는, 식: $CF_2=CF(CF_2)-O-R_f$ 에 상응하는 것들을 포함하며, 여기서, R_f 는 0개의 산소 원자, 하나 이상의 산소 원자 및 10개 이하, 8개 이하, 6개 이하 또는 심지어 4개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있는 퍼플루오르화된 지방족 기를 나타낸다. 퍼플루오르화된 알릴 에테르의 구체적인 예로는, $CF_2=CF_2-CF_2-O-(CF_2)_nF$ 및 $CF_2=CF_2-CF_2-O-(CF_2)_x-O-(CF_2)_y-F$ 를 포함하며, 여기서, n은 1 내지 5의 정수이며, x는 2 내지 5의 정수이고, y는 1 내지 5의 정수이다.

[0036] 불소 치환을 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있는, 다른 공중합가능한 모노머, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 소량 첨가함으로써, 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 이의 형성 동안에 변형하는 것은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 이들 부가적인 모노머(즉, 코모노머)의 사용은 본 개시내용의 범위 내에 속한다. 일반적으로, 이들 부가적인 모노머는 플루오로폴리머의 25 몰% 미만, 바람직하게는 10 몰% 미만 및 심지어 3 몰% 미만으로 사용될 것이다.

[0037] 일 구현예에서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 코폴리머이다. 예시적인 부분적으로 플루오르화된 폴리머로는, TFE/프로필렌 코폴리머, TFE/프로필렌/VDF 코폴리머, VDF/HFP 코폴리머, TFE/VDF/HFP 코폴리머, TFE/에틸

비닐 에테르(EVE) 코폴리머, TFE/부틸 비닐 에테르(BVE) 코폴리머, TFE/EVE/BVE 코폴리머, VDF/CF₂=CFOCF₃F₇ 코폴리머, 에틸렌/HFP 코폴리머, CTFE/VDF 코폴리머, TFE/VDF 코폴리머, TFE/VDF/PMVE 코폴리머, VDF/TFE/프로필렌 코폴리머, TFE/VDF/PMVE/에틸렌 코폴리머 및 TFE/ VDF/ CF₂=CFO(CF₂)₃OCF₃ 코폴리머를 포함한다. 일 구현예에서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 VDF/HFP 코폴리머가 아니다.

[0038] 예시적인 플루오로폴리머로는, 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Co.에 의해 제조되는 것들; FE 5522X, FE 5730, FE 5830Q, FE 5840Q, FLS 2530, FLS 2650, FPO 3740, FPO 3741, FT 2320, FT 2350, FT 2430, FT 2481, FC 2110Q, FC 2120, FC 2121, FC 2122, FC 2123, FC 2144, FC 2145, FC 2152, FC 2170, FC 2174, FC 2176, FC 2177D, FC 2178, FC 2179, FC 2180, FC 2181, FC 2182, FC 2211, FC 2230, FC 2260, FC 2261Q, FE 5520X, FE 5542X, FE 5610, FE 5610Q, FE 5620Q, FE 5621, FE 5622Q, FE 5623, FE 5640Q, FE 5641Q, FE 5642, FE 5643Q, FE 5660Q, FG 5630Q, FG 5661X, FG 5690Q, FX 3734, FX 3735 및 FX 11818을 포함한다.

[0039] 본 개시내용에서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 경화 부위를 플루오로폴리머 내로 도입하기 위해, 사슬 전달제 및/또는 경화 부위 모노머의 존재하에 중합될 수 있다.

[0040] 예시적인 사슬 전달제로는, 요오도-사슬 전달제, 브로모-사슬 전달제 또는 클로로-사슬 전달제를 포함한다. 예를 들어, 중합에서 적합한 요오도-사슬 전달제는 RI_x의 식을 포함하며, 여기서, (i) R은 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기 또는 클로로퍼플루오로알킬기이고; (ii) x는 1 또는 2이다. 요오도-사슬 전달제는 퍼플루오르화된 요오도-화합물일 수 있다. 예시적인 요오도-퍼플루오로-화합물로는, 1,3-다이요오도퍼플루오로프로판, 1,4-다이요오도퍼플루오로부탄, 1,6-다이요오도퍼플루오로헥산, 1,8-다이요오도퍼플루오로옥탄, 1,10-다이요오도퍼플루오로데칸, 1,12-다이요오도퍼플루오로도데칸, 2-요오도-1,2-다이클로로-1,1,2-트리플루오로에탄, 4-요오도-1,2,4-트리클로로퍼플루오로부탄 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 브롬은 식: RBr_x의 브롬화된 사슬 전달제로부터 유래되며, 여기서, (i) R은 3개 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기 또는 클로로퍼플루오로알킬기이고; (ii) x는 1 또는 2이다. 사슬 전달제는 퍼플루오르화된 브로모-화합물일 수 있다.

[0041] 경화 부위 모노머가 사용되는 경우, 이는 적어도 하나의 브롬 경화 모이어티, 요오드 경화 모이어티 및/또는 질소 경화 모이어티를 포함한다.

[0042] 일 구현예에서, 경화 부위 모노머는 식: a) CX₂=CX(Z) (여기서, (i) X는 각각 독립적으로 H 또는 F이고; (ii) Z은 I, Br, R_f-U 이며, 여기서, U는 I 또는 Br이고, R_f는 선택적으로 O 원자를 함유하는, 퍼플루오르화된 알킬렌기 또는 부분적으로 퍼플루오르화된 알킬렌기임) 또는 (b) Y(CF₂)_qY(여기서, (i) Y는 Br, I 또는 Cl이고, (ii) q는 1 내지 6임)의 하나 이상의 화합물로부터 유래될 수 있다. 또한, 비-플루오르화된 브로모-올레핀 또는 비-플루오르화된 요오도-올레핀, 예를 들어, 비닐 요오다이드 및 알릴 요오다이드가 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 경화 부위 모노머는 CH₂=CHI, CF₂=CHI, CF₂=CFI, CH₂=CHCH₂I, CF₂=CFCF₂I, ICF₂CF₂CF₂CF₂I, CH₂=CHCF₂CF₂I, CF₂=CFCH₂CH₂I, CF₂=CFCF₂CF₂I, CH₂=CH(CF₂)₆CH₂CH₂I, CF₂=CFOCF₂CF₂I, CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂I, CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I, CF₂=CFCF₂OCH₂CH₂I, CF₂=CFO(CF₂)₃-OCF₂CF₂I, CH₂=CHBr, CF₂=CHBr, CF₂=CFBr, CH₂=CHCH₂Br, CF₂=CFCF₂Br, CH₂=CHCF₂CF₂Br, CF₂=CFOCF₂CF₂Br, CF₂=CFCI, CF₂=CFCF₂Cl, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로부터 유래된다.

[0043] 또 다른 구현예에서, 경화 부위 모노머는 질소-함유 경화 모이어티를 포함한다. 유용한 질소-함유 경화 부위 모노머로는, 니트릴-함유 플루오르화된 올레핀 및 니트릴-함유 플루오르화된 비닐 에테르, 예컨대, 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-다이옥사-1-옥텐); CF₂=CFO(CF₂)_lCN(여기서, l은 2 내지 12의 정수임); CF₂=CFO(CF₂)_uOCF(CF₃)CN(여기서, u는 2 내지 6의 정수임); CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]_q(CF₂O)_yCF(CF₃)CN 또는 CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]_q(CF₂)_yOCF(CF₃)CN(여기서, q는 0 내지 4의 정수이고, y는 0 내지 6의 정수임); 또는 CF₂=CF[OCF₂CF(CF₃)O]_r(CF₂)_tCN(여기서, r은 1 또는 2이며, t는 1 내지 4의 정수임); 및 이들의 유도체 및 조합을 포함한다. 니트릴-함유 경화 부위 모노머의 예로는, CF₂=CFO(CF₂)₅CN, CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN, CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF(CF₃)CN, CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CN, CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN; 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0044] 부분적으로 플루오르화된 폴리머는, 일반적으로 하나 이상의 유형의 모노머를 중합함으로써 수득되는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검이다. 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검은 가교될 수 있거나 가교되지 않을 수 있다. 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검의 가교는 일반적으로, 피옥사이드, 폴리올 또는 폴리아민 경화 시스템(또는 경화제)을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0045] 피옥사이드 경화제로는, 유기 피옥사이드 또는 무기 피옥사이드를 포함한다. 유기 피옥사이드가 바람직하며, 특히, 동적 혼합 온도 동안에 분해되지 않는 것들이 바람직하다.
- [0046] 피옥사이드를 사용한 가교는 일반적으로, 유기 피옥사이드를 가교제로서 사용하고, 바람직한 경우, 글리세린의 다이알릴 에테르, 트리알릴인산, 다이알릴 아디페이트, 다이알릴멜라민 및 트리알릴 이소시아누레이트(TAIC), 트리(메틸)알릴 이소시아누레이트(TMAIC), 트리(메틸)알릴 시아누레이트, 폴리-트리알릴 이소시아누레이트(폴리-TAIC), 자일틸렌-비스(다이알릴 이소시아누레이트)(XBD) 및 N,N'-m-페닐렌 비스말레이미드와 같은 가교 보조제를 사용함으로써 수행될 수 있다. 유기 피옥사이드의 예로는, 벤조일 피옥사이드, 다이쿠밀 피옥사이드, 다이-tert-부틸 피옥사이드, 2,5-다이-메틸-2,5-다이-tert-부틸피옥시헥산, 2,4-다이클로로벤조일 피옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸피옥시)-3,3,5-트리메틸클로로헥산, tert-부틸 피옥시 이소프로필카르보네이트(TBIC), tert-부틸 피옥시 2-에틸헥실 카르보네이트(TBEC), tert-아밀 피옥시 2-에틸헥실 카르보네이트, tert-헥실피옥시 이소프로필 카르보네이트, 카르보노피옥소산, 0,0'-1,3-프로판다이일 00,00'-비스(1,1-다이메틸에틸) 에스테르, tert-부틸피옥시 벤조에이트, t-헥실 피옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 피옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이(4-메틸벤조일) 피옥사이드, 라우렐 피옥사이드 및 사이클로헥산 피옥사이드를 포함한다. 다른 적합한 피옥사이드 경화제는 미국 특허 5,225,504(Tatsu et al.)호에 열거되어 있다. 사용되는 피옥사이드 경화 제제(curing agent)의 양은 일반적으로, 플루오로폴리머 100부 당 0.1 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 중량부 내지 3 중량부일 것이다. 다른 통상적인 라디칼 개시제는 본 개시내용에 따라 사용하기에 적합하다.
- [0047] 폴리올을 사용한 가교는 일반적으로, 가교제로서 폴리올 화합물을 사용함으로써, 암모늄염, 포스포늄염 및 이미늄염과 같은 가교 보조제를 사용함으로써, 그리고 마그네슘, 칼슘 또는 아연과 같은 2가 금속의 하이드록사이드 또는 옥사이드를 사용함으로써 수행된다. 폴리올 화합물의 예로는, 비스페놀 AF, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 다이하이드록시벤조페논, 하이드로퀴논, 2,4,6-트리머캅토-S-트리아진, 4,4'-티오다이페놀 및 이들의 금속염을 포함한다.
- [0048] 폴리아민을 사용한 가교는 일반적으로, 폴리아민 화합물을 가교제로서 사용하고 마그네슘, 칼슘 또는 아연과 같은 2가 금속의 옥사이드를 사용함으로써 수행된다. 폴리아민 화합물 또는 폴리아민 화합물의 전구체의 예로는, 헥사메틸렌디아민과 이의 카르바메이트, 4,4'-비스(아미노사이클로헥실)메탄과 이의 카르바메이트, 및 N,N'-다이신나밀리덴-1,6-헥사메틸렌디아민을 포함한다.
- [0049] 2가 금속의 하이드록사이드, 옥사이드 등으로 구성된 이러한 가교제, 가교 보조제 및 산-수용제는 각각 통상적으로 공지된 양으로 사용될 수 있으며, 사용되는 양은 플루오로폴리머와의 혼화성, 가교된 플루오로폴리머의 기계적 강도, 수익성 등을 고려하여 당업자에 의해 적절하게 결정될 수 있다. 가교에 참여하는 이들 성분 각각의 사용량은 예를 들어, 플루오로폴리머 100 질량부 당 약 1 질량부 이상, 약 5 질량부 이상, 약 10 질량부 이상 또는 약 15 질량부 이상이며, 약 60 질량부 이하, 약 40 질량부 이하, 약 30 질량부 이하 또는 약 20 질량부 이하일 수 있다. 가교에 참여하는 성분들의 총 양은 예를 들어, 플루오로폴리머 100 질량부 당 약 1 질량부 이상, 약 5 질량부 이상 또는 약 10 질량부 이상이며, 약 60 질량부 이하, 약 40 질량부 이하 또는 약 30 질량부 이하일 수 있다.
- [0050] 본 개시내용에서, 소량의 이온성 액체(즉, 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 미만, 8 중량% 미만, 6 중량% 미만, 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만 또는 심지어 1 중량% 미만의 이온성 액체)가 조성물에 존재한다. 그러나, 이온성 액체가 존재하지 않을 때와 비교하여, 본 개시내용의 조성물에서 일부 향상(이것이 가공 또는 최종적인 생성물의 특성에 관한 것이든지 간에)을 유도하기 위해서는, 충분한 양의 이온성 액체(예, 즉, 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 0.0005 중량% 초과)의 이온성 액체)가 사용되어야 한다.
- [0051] 일 구현예에서, 이온성 액체의 양은 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.010 중량% 초과, 0.020 중량% 초과, 0.050 중량% 초과, 0.070 중량% 초과, 0.10 중량% 초과, 0.20 중량% 초과 또는 심지어 0.50 중량% 초과이며, 1.0 중량% 미만, 0.90 중량% 미만, 0.80 중량% 미만 또는 심지어 0.60 중량% 미만이다.

- [0052] 또 다른 구현예에서, 이온성 액체의 양은 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 1.0 중량% 초과, 2.0 중량% 초과 또는 심지어 4.0 중량% 초과이며, 10.0 중량% 미만, 9.0 중량% 미만, 8.0 중량% 미만 또는 심지어 6.0 중량% 미만이다.
- [0053] 본 개시내용은 이온성 액체와 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 혼화성 블렌드를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 혼화성 블렌드는, 이온성 액체와 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 블렌드가 겔과 같은 미세상(microphase) 분리액 또는 분산액과 상이한 분자 수준의 분산액이며, 혼화성 블렌드는 하나의 성분으로서 거동할 것임을 의미한다. 즉, 혼화성 블렌드는 단일 유리 전이 온도 (T_g)를 가질 것이다. 본 개시내용에서, 혼화성 블렌드의 단일 T_g 는 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 T_g 와 실질적으로 동일할 것이다. 이온성 액체와 플루오로폴리머의 블렌드가 비혼화성인 경우, 2개의 T_g 들이 관찰될 것이며, 적어도 하나의 T_g 는 플루오로폴리머의 T_g 와 동일할 것이다.
- [0054] 유리 전이 온도(T_g)는, 폴리머가 비정질 상태에서부터 유리질 상태로 전이되는 온도이다. T_g 는 당업자에게 공지된 임의의 기술에 따라 측정될 수 있다. 예를 들어, 시차 주사 열량계(DSC), 또는 동적 기계적 분석기를 사용하여 손실 탄성율(G'')을 저장 탄성율(G')로 나누어서 계산한 $\tan \delta$ ($\tan \delta = G''/G'$)의 피크 온도를 확인하는 것이 유리 전이 온도를 확인하는 데 사용될 수 있다. 동일한 측정 기술을 사용하는 경우, 본 개시내용에 따른 혼화성 블렌드(부분적으로 플루오르화된 폴리머(경화 또는 비경화됨) 및 이온성 액체를 포함함)의 T_g 는 부분적으로 플루오르화된 폴리머(경화 또는 비경화됨)의 T_g 와 실질적으로 동일할 것이다. 즉, 이온성 액체를 부분적으로 플루오르화된 폴리머에 첨가하는 경우, 이온성 액체와 블렌딩된 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 T_g 는 3°C 미만, 2°C 미만, 1°C 미만 또는 심지어 0°C 미만이며, 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 T_g 자체와 상이하다.
- [0055] 소량의 이온성 액체를 부분적으로 플루오르화된 폴리머에 첨가함으로써, 엘라스토머 겔을 포함하는 조성물은 특히, 향상된 경화 속도, 보다 낮은 무니 점도 및/또는 향상된 압축 영구변형율을 가질 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0056] 이온성 액체는 이온 전도성 액체로서 공지되어 있다. 예를 들어, 문헌[Masayoshi Watanabe and Tomoo, Solid State Ionics, vol. 86-88 (1996) 353-356]을 참조한다. 일 구현예에서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머에 대해 이온성 액체가 소량(예, 10 중량% 미만)으로 사용되기 때문에, 이온성 액체는 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 이온성을 실질적으로 변환시키지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 소량의 이온성 액체의 첨가는 플루오로폴리머 겔의 전도성을 변화시킬 수 있지만, 실질적으로 변한다는 것은, 이온성 액체를 부분적으로 플루오르화된 폴리머에 첨가하는 것이, 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 비-전도성 물질(즉, 10^{-8} S/cm 미만)로부터 반도체성 물질(즉, 10^{-8} S/cm 내지 10^1 S/cm) 또는 전도성 물질(즉, 10^1 S/cm 초과)로 되게 하지 않으며, 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 반도체성 물질로부터 전도성 물질로 되게 하지 않음을 의미한다.
- [0057] 본 개시내용의 일 구현예에서, 조성물은 비-전도성이며, 이는, 조성물의 전도성이 약 1×10^{-8} S/cm 미만, 1×10^{-9} S/cm 미만 또는 심지어 1×10^{-10} S/cm 미만임을 의미한다.
- [0058] 사용되는 이온성 액체의 양, 및 생성되는 조성물에 대한 이의 영향은 사용되는 이온성 액체, 부분적으로 플루오르화된 폴리머 조성물 및 적용되는 경화 시스템에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 일 구현예에서, 소량의 이온성 액체가 사용되는 경우, 압축 영구변형율은 증가한다. 또 다른 구현예에서, 소량의 이온성 액체가 사용되는 경우, 압축 영구변형율은 변하지 않거나 약간 낮아지지만, 경화 시간은 단축된다. 또 다른 구현예에서, 소량의 이온성 액체가 사용되는 경우, 무니 점도는 감소한다.
- [0059] 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 일 구현예에서, 폴리머 및 경화 제제에 대한 용해성을 가질 수 있는 이온성 액체는 조성물의 균일성을 향상시키며, 따라서, 예를 들어 경화 속도 및/또는 압축 영구변형율을 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0060] 일 구현예에서, 제조업자가 비용 및/또는 환경적인 이유로 용매를 사용하지 않음에 따라, 폴리머에 혼입하는 경우 고체 경화제를 용해 또는 분산시키는 데 사용되어 온 전통적인 휘발성 용매(예, 에탄올 또는 메탄올)를 대체하기 위해 이온성 액체가 사용될 수 있다.
- [0061] 일 구현예에서, 고체 경화제(또는 경화 제제)는 23°C, 2.4 rpm(분당 회전수)에서 1시간 동안 롤링되는 경우, 이온성 액체에서 가용성(즉, 무색이며 투명하거나 흐릿함)이다. 일 구현예에서, 고체 경화제(또는 경화 제제)는

40℃, 2.4 rpm에서 16시간 동안 롤링되는 경우, 이온성 액체에서 가용성(즉, 무색이며 투명하거나 흐릿함)이다.

- [0062] 예를 들어, 강도를 증가하거나 작용성을 부여하기 위해, 산 수용제, 가공 보조제 또는 착색제와 같은 통상적인 보강제가 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0063] 이러한 충전제로는, 유기 충전제 또는 무기 충전제, 예컨대 클레이, 실리카(SiO₂), 알루미늄, 아이언 레드(iron red), 활석, 규조토, 바륨 설페이트, 규회석(CaSiO₃), 칼슘 카르보네이트(CaCO₃), 칼슘 플루오라이드, 티타늄 옥사이드, 철 옥사이드 및 카본 블랙 충전제, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, PFA(TFE/퍼플루오로비닐 에테르 코폴리머) 분말, 전기 전도성 충전제, 열 방산 충전제 등을 포함하며, 선택적인 성분으로서 조성물에 첨가될 수 있다. 당업자는, 가황된 화합물에서 원하는 물리적 특징을 달성하기 위해, 특정한 충전제를 필요한 양으로 선택할 수 있다. 충전제 성분은, 보다 낮은 온도(TR-10)에서 수축과 같은 원하는 특성을 유지하면서도, 신장도(elongation) 및 인장 강도 값으로 나타나는 바와 같이 바람직한 탄성 및 물리적 인장성(tensile)을 유지할 수 있는 화합물을 유도할 수 있다.
- [0064] 일 구현예에서, 조성물은 무기 충전제를 40 중량% 미만, 30 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만 또는 심지어 10 중량% 미만으로 포함한다.
- [0065] 생성되는 조성물의 특성을 증가하기 위해, 통상적인 보강제가 또한 본 개시내용의 조성물에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 산 수용제가 적용되어, 화합물의 경화 및 열적 안정성을 촉진할 수 있다. 적합한 산 수용제로는, 마그네슘 옥사이드, 납 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 칼슘 하이드록사이드, 2염기성 납 포스파이트, 아연 옥사이드, 바륨 카르보네이트, 스트론튬 하이드록사이드, 칼슘 카르보네이트, 하이드로탈사이트, 알칼리 스테아레이트, 마그네슘 옥살레이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 산 수용제는 바람직하게는, 폴리머 100 중량부 당 약 1 중량부 내지 약 20 중량부 범위의 양으로 사용된다.
- [0066] 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검, 이온성 액체 및 상기 기술된 다른 성분들을 함유하는 용액 또는 액체 분산액은 케톤(예, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤), 에테르(예, 다이에틸 에테르, 테트라하이드로푸란) 및 에스테르(예, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트)와 같은 용매를 사용하여 제조될 수 있으며, 제조된 용액 또는 액체 분산액은 종이, 섬유, 필름, 시트, 테이프, 플레이트, 튜브, 파이프, 탱크 및 용기와 같은 기관의 표면에 코팅될 수 있으며, 용매는 건조에 의해 제거될 수 있다. 이러한 방식으로, 조성물 층 및 기관을 함유하는 물품이 형성될 수 있다.
- [0067] 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검, 이온성 액체 및 상기 기술된 다른 성분들을 혼합하는 방법으로는, 예를 들어, 고무용 트윈 롤, 압력 니더 또는 밴버리 믹서를 사용하여 니딩하는 것을 포함한다.
- [0068] 그런 다음, 혼합물을 가공하고, 예컨대 압출 또는 성형에 의해 형상화하여, 본 개시내용의 조성물로 구성된 시트, 호스, 호스 라이닝, o-링, 개스킷(gasket) 또는 봉인물(seal)과 같은 다양한 모양의 물품을 형성할 수 있다. 그런 다음, 형상화된 물품을 가열하여, 검 조성물을 경화시키고, 경화된 엘라스토머 물품을 형성할 수 있다.
- [0069] 컴파운딩(compounded) 혼합물의 압축(즉, 압축 경화)은 전형적으로, 약 120℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 200℃의 온도에서 약 1분 내지 약 15시간, 통상 약 1분 내지 약 15분의 기간 동안 수행된다. 약 700 kPa 내지 약 20,000 kPa, 바람직하게는 약 3400 kPa 내지 약 6800 kPa의 압력이 전형적으로, 조성물의 성형에 사용된다. 몰드를 우선, 이형제로 코팅하고, 예비베이킹(prebaking)할 수 있다.
- [0070] 성형된 가황물은 검체의 단면 두께에 따라, 약 140℃ 내지 약 240℃의 온도, 바람직하게는 약 160℃ 내지 약 230℃ 온도의 오븐에서 약 1시간 내지 약 24시간 이상의 기간 동안 후경화(post curing)될 수 있다. 두꺼운 섹션의 경우, 후경화 동안 온도는 통상적으로, 범위의 하한에서 원하는 최대 온도로 서서히 상승된다. 사용되는 최대 온도는 바람직하게는 약 260℃이며, 이 값에서 약 1시간 이상 동안 유지된다.
- [0071] 본 개시내용의 조성물은 호스, 개스킷 또는 봉인물과 같은 물품에 사용될 수 있다. 이들 조성물은 경화될 수 있거나 경화되지 않을 수 있다.
- [0072] 본 개시내용의 예시적인 구현예는 하기를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다:
- [0073] 구현예 1. 하기의 (i) 내지 (ii)를 포함하는 조성물:
- [0074] (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검; 및

- [0075] (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만.
- [0076] 구현예 2. 구현예 1에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 유리 전이 온도를 가지며, 이온성 액체의 첨가는 유리 전이 온도를 실질적으로 변화시키지 않는, 조성물.
- [0077] 구현예 3. 구현예 1 또는 구현예 2에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.01 중량% 초과이며 1.0 중량% 미만인, 조성물.
- [0078] 구현예 4. 구현예 1 또는 구현예 2에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 1.0 중량% 초과이며 10.0 중량% 미만인, 조성물.
- [0079] 구현예 5. 구현예 1 내지 구현예 4 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 코폴리머인, 조성물.
- [0080] 구현예 6. 구현예 1 내지 구현예 5 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체는 약 100℃ 이하의 용융점을 가지는, 조성물.
- [0081] 구현예 7. 구현예 1 내지 구현예 6 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는, 테트라플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 트리플루오로클로로에틸렌, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 퍼플루오로알킬 알릴 에테르, 퍼플루오로알콕시 비닐 에테르 및 퍼플루오로알콕시 알릴 에테르 중 적어도 하나로부터 선택되는 하나 이상 플루오르화된 모노머(들)로부터 유래되는, 조성물.
- [0082] 구현예 8. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌/프로필렌 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드/PMVE 코폴리머, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드/프로필렌 코폴리머, 클로로트리플루오로에틸렌/비닐리덴 플루오라이드 코폴리머 또는 에틸렌/헥사플루오로프로필렌 코폴리머인, 조성물.
- [0083] 구현예 9. 구현예 1 내지 구현예 7 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머가 아니라는 단서를 가지는, 조성물.
- [0084] 구현예 10. 구현예 1 내지 구현예 9 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체의 음이온은 퍼플루오로알킬기를 포함하는, 조성물.
- [0085] 구현예 11. 구현예 1 내지 구현예 10 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체의 양이온 부분은 N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 N-메틸-N-프로필피페리디늄, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄, N-메틸-N,N,N-트리프로필암모늄, N,N,N-트리메틸-N-부틸암모늄, N,N,N-트리메틸-N-메톡시에틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리스(메톡시에틸)암모늄, N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄, N,N,N-트리메틸-N-헥실암모늄, N,N-다이에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄, 1-프로필-테트라하이드로티오페늄, 1-부틸-테트라하이드로티오페늄, 글리시딜트리메틸암모늄, N-에틸-N-메틸모르포늄, N,N,N-트리옥틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리옥틸암모늄, N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄, N,N-다이메틸-N-옥틸-N-(2-하이드록시에틸)암모늄 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.
- [0086] 구현예 12. 구현예 1 내지 구현예 11 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체의 음이온 부분은 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드, 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드, 비스(헵타플루오로프로판설포닐)이미드, 비스(노나플루오로부탄설포닐)이미드, 트리플루오로메탄설포네이트, 펜타플루오로에탄설포네이트, 헵타플루오로프로판설포네이트, 노나플루오로부탄설포네이트, 트리스(트리플루오로메탄설포닐)메티드, 트리스(펜타플루오로에탄설포닐)메티드, 트리스(헵타플루오로프로판설포닐)메티드, 트리스(노나플루오로부탄설포닐)메티드 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.
- [0087] 구현예 13. 구현예 1 내지 구현예 12 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 경화 부위를 추가로 포함하며, 경화 부위는 브롬 경화 모이어티, 요오드 경화 모이어티 및 질소 경화 모이어티 중 적어도 하나로부터 선택되는, 조성물.
- [0088] 구현예 14. 구현예 13에 있어서, 경화 부위는, $CF_2=CFBr$, $CF_2=CHBr$, $ICF_2CF_2CF_2CF_2I$, CH_2I_2 , $BrCF_2CF_2Br$, $CF_2=CFO(CF_2)_3-OCF_2CF_2Br$, $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$, $CH_2=CHCF_2CF_2Br$, $CH_2=CHCF_2CF_2I$, $CF_2=CFCI$, $CH_2=CHI$, $CF_2=CHI$, $CF_2=CFI$, $CH_2=CHCH_2I$, $CF_2=CFCF_2I$, $CF_2=CFCH_2CH_2I$, $CF_2=CFCF_2CF_2I$, $CH_2=CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$,

$CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$, $CF_2=CFCF_2OCH_2CH_2I$, $CF_2=CFO(CF_2)_3-OCF_2CF_2I$, $CH_2=CHBr$, $CH_2=CHCH_2Br$, $CF_2=CFCF_2Br$, $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)CN$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$, 및 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 중 적어도 하나로부터 유래되는 경화 부위 모노머로부터 선택되는 조성물.

- [0089] 구현예 15. 구현예 13 또는 구현예 14에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검은 피옥사이드 경화성인, 조성물.
- [0090] 구현예 16. 구현예 1 내지 구현예 15 중 어느 한 구현예에 있어서, 피옥사이드, 및 선택적으로 가교 보조제를 추가로 포함하는, 조성물.
- [0091] 구현예 17. 구현예 16에 있어서, 피옥사이드는, 벤조일 피옥사이드, 다이클로로벤조일 피옥사이드, 다이쿠밀 피옥사이드, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸피옥시)헥산, 다이-t-부틸 피옥사이드, t-부틸피옥시 벤조에이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸피옥시)헥산-3 및 라우렐 피옥사이드 중 적어도 하나로부터 선택되는, 조성물.
- [0092] 구현예 18. 구현예 13 또는 구현예 14에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검은 비스페놀 또는 아민 경화성인, 조성물.
- [0093] 구현예 19. 구현예 1 내지 구현예 18 중 어느 한 구현예에 있어서, 비스페놀 A를 추가로 포함하는, 조성물.
- [0094] 구현예 20. 구현예 1 내지 구현예 19 중 어느 한 구현예에 있어서, 무기 충전제를 추가로 포함하는, 조성물.
- [0095] 구현예 21. 구현예 20에 있어서, 무기 충전제는, 카본 블랙, 그래파이트, 클레이, 실리카, 활석, 규조토, 바륨 설페이트, 규회석, 칼슘 카르보네이트, 칼슘 플루오라이드, 티타늄 옥사이드 및 철 옥사이드 중 적어도 하나로부터 선택되는, 조성물.
- [0096] 구현예 22. 구현예 1 내지 구현예 21 중 어느 한 구현예에 있어서, 조성물은 무기 충전제를 20 중량% 미만으로 포함하는, 조성물.
- [0097] 구현예 23. 구현예 1 내지 구현예 22 중 어느 한 구현예에 있어서, PTFE 분말 및 PFA 분말 중 적어도 하나로부터 선택되는 유기 충전제를 추가로 포함하는, 조성물.
- [0098] 구현예 23. 구현예 1 내지 구현예 22 중 어느 한 구현예에 있어서, 조성물은 비-전도성인, 조성물.
- [0099] 구현예 24. 구현예 1 내지 구현예 23 중 어느 한 구현예에 따른 조성물을 포함하는, 물품.
- [0100] 구현예 25. 구현예 1 내지 구현예 23 중 어느 한 구현예에 따른 조성물을 포함하는, 경화된 물품.
- [0101] 구현예 26. 구현예 25에 있어서, 경화된 물품은 호스, 개스킷(gasket) 또는 봉입물(seal)인, 경화된 물품.
- [0102] 구현예 27. (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검, 및 (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만을 블렌딩하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0103] 구현예 28. 구현예 27에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 유리 전이 온도를 가지며, 이온성 액체의 첨가는 유리 전이 온도를 실질적으로 변화시키지 않는, 방법.
- [0104] 구현예 29. 구현예 27 또는 구현예 28에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 0.01 중량% 초과이며 1.0 중량% 미만인, 방법.
- [0105] 구현예 30. 구현예 27 또는 구현예 28에 있어서, 이온성 액체의 양은, 이온성 액체 및 부분적으로 플루오르화된 폴리머의 총 중량을 기준으로, 1.0 중량% 초과이며 10.0 중량% 미만인, 방법.
- [0106] 구현예 31. 구현예 27 내지 구현예 30 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 코폴리머인, 방법.
- [0107] 구현예 32. 구현예 27 내지 구현예 31 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체는 약 100°C 이하의 용융점을 가지는, 방법.
- [0108] 구현예 33. 구현예 27 내지 구현예 32 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머가 아니라는 단서를 가지는, 방법.
- [0109] 구현예 34. 구현예 27 내지 구현예 33 중 어느 한 구현예에 있어서, 이온성 액체의 음이온은 퍼플루오로알킬기

를 포함하는, 방법.

- [0110] 구현예 35. 구현예 27 내지 구현예 34 중 어느 한 구현예에 있어서, 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머 검을, 피옥사이드 시스템, 폴리올 시스템 및 폴리아민 시스템 중 적어도 하나로부터 선택되는 경화 시스템으로 경화하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.
- [0111] 구현예 36. 호스, 개스킷 또는 봉입물에 있어서의, 구현예 25에 따른 경화된 물품의 용도.
- [0112] 구현예 37. 하기의 (i) 내지 (ii)를 포함하는 조성물:
- [0113] (i) 부분적으로 플루오르화된 폴리머를 포함하는, 경화된 부분적으로 플루오르화된 엘라스토머; 및
- [0114] (ii) 부분적으로 플루오르화된 폴리머 및 이온성 액체의 총 중량을 기준으로, 이온성 액체 10 중량% 미만.
- [0115] 구현예 38. 구현예 37에 있어서, 경화된 부분적으로 플루오르화된 폴리머는 유리 전이 온도를 가지며, 이온성 액체의 첨가는 유리 전이 온도를 실질적으로 변화시키지 않는, 조성물.
- [0116] **실시예**
- [0117] 이 개시내용의 이점 및 구현예는 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에서 언급되는 특정 물질 및 이의 양뿐만 아니라 다른 조건 및 상세한 사항은 본 발명을 과도하게 제한하는 것이 아니어야 한다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비(ratio)는 다르게 지시되지 않는 한, 중량에 의한 것이다.
- [0118] 모든 물질들은 예를 들어, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 Sigma-Aldrich Chemical Company로부터 상업적으로 입수가능하거나, 또는 다르게 언급되거나 명백하지 않는 한, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0119] 이들 약어는 하기의 실시예에 사용된다: dNm = 데시 뉴턴 미터(decimeter Newton meter); g = 그램, kg = 킬로그램, min = 분, mol = 몰, cal= 칼로리, cc= 입방 센티미터, cm= 센티미터, min = 분; mm = 밀리미터, mL = 밀리리터, L = 리터, N= 뉴턴, psi= 제곱인치 당 압력, MPa = 메가파스칼, rad/s= 초당 라디안(radian per second), 및 wt = 중량, MU = 무니 단위(Mooney Unit), PAVE = 퍼플루오로알킬비닐 에테르, E#= 실시예 번호 및 CE#= 비교예 번호, S = 지멘스(Siemens) 및 phr= 고무 100 중량부 당 중량부.

[0120] 물질 표

명칭	공급원
F1	VDF 약 78 볼% 및 HFP 약 22 볼%를 포함하는, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Co.로부터 상표명 "3M DYNEON FC 2178" 하에 입수가 가능한, 66 중량% F 고 무니 점도(110 MU) VDF/ HFP 코폴리머
F2	VDF 약 78 볼% 및 HFP 약 22 볼%를 포함하는, 3M Co.로부터 상표명 "3M DYNEON FC 2145" 하에 입수가 가능한, 66 중량% F 저 무니 점도(28 MU) VDF/ HFP 코폴리머
F3	VDF 약 78 볼% 및 HFP 약 22 볼%를 포함하는, 3M Co.로부터 상표명 "3M DYNEON FC 2162" 하에 입수가 가능한, VDF/ HFP 코폴리머 무니 점도 (25 MU) VDF/ HFP 코폴리머
F4	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 상표명 "3M DYNEON FPO 3730" 하에 입수가 가능한, TFE/VDF 와 HFP 의 67 중량% F 터폴리머
F5	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 상표명 "3M DYNEON FPO 3740" 하에 입수가 가능한, TFE/VDF 와 HFP 의 69.5 중량% F 터폴리머
F6	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Company로부터 상표명 "3M DYNEON LTPE-6400" 하에 입수가 가능한, TFE, VDF 와 PAVE 의 67 중량% F 터폴리머
F7	VDF 약 78 볼% 및 HFP 약 22 볼%를 포함하는, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Co.로부터 상표명 "3M DYNEON FC 2299" 하에 입수가 가능한, 66 중량% F 고 무니 점도(142 MU) VDF/ HFP 코폴리머
F8	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Co.로부터 상표명 "3M DYNEON FC 2120" 하에 입수가 가능한, 66 중량% F 중 저 점도 (23 MU) VDF/ HFP 경화 혼합된 겜
IL#1	트리-n-부틸메틸암모늄 비스-(트리플루오로메탄설포닐)이미드; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M Co.로부터 상표명 "3M 이온성 액체 대전방지제 FC-4400" 하에 상업적으로 입수가 가능한 (n-C ₄ H ₉) ₃ (CH ₃)N ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂
IL#2	일본 도쿄 소재의 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.로부터 상표명 "EMI-TFSI" 하에 상업적으로 입수가 가능한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드
탄소	캐나다 메디슨 헛 소재의 CanCarb Ltd.로부터 상표명 "THERMAX FLOFORM N-990" 하에 상업적으로 입수가 가능한 카본 블랙
경화제 1	에탄올 중의 비스페놀 AF(4,4'-[2,2,2-트리플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸리덴]비스-페놀, Aldrich Chem. Co.로부터 입수가 가능)의 70 중량% 용액.
경화제 2	벤젠, 염소 및 황 클로라이드(S ₂ Cl ₂)와의 비스페놀 AF 반응 생성물의 43 중량% 용액(CAS RN [921213-47-0])
경화제 3	메탄올에서 트리페닐셀로소포늄과 비스페놀 AF 의 1:1 복합체 43 중량%
경화제 4	미국 코네티컷주 노워크 소재의 Vanderbilt Chemicals, LLC.로부터 상표명 "VAROX DBPH-50" 하에 입수가 가능한, 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸페옥시)-헥산, 50% 환성.
공동작용제	일본 소재의 Nippon Kasei로부터 상표명 "TAIC" 하에 입수가 가능한, 트리알릴 이소시아누레이트, 98%.
MgO	미국 메사추세츠주 덴버스 소재의 Morton International, Inc.로부터 상표명 "ELASTOMAG 170" 하에 입수가 가능한, 마그네슘 옥사이드.
Ca(OH) ₂	미국 일리노이주 시카고 소재의 Hallstar Co.로부터 상표명 "칼슘 하이드록사이드 HHP-XL" 하에 입수가 가능한, 칼슘 하이드록사이드.

[0121]

[0122] 시험

[0123] 무니 점도

[0124] 컴파운딩된 제형의 무니 점도를 문헌[ASTM D-1646-07 "Standard Test Method for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)"]에 개시된 바와 같은 절차에 따라 시험하였다. 예열 시간은 121°C에서 1분이었으며, 시험 시간은 121°C에서 10분이었다.

[0125] MDR

[0126] 컴파운딩된 플루오로엘라스토머 겜 검체의 경화 리올로지를, 177°C에서, 예열 없이, 12분의 경과 시간 및 0.5°C arc에서 ASTM D 5289-95에 기술된 절차 및 MDR(이동성 다이 유량계(Moving Die Rheometer)) 모드로, Alpha Technology RPA 2000을 사용하여 비경화된, 컴파운딩된 혼합물을 시험함으로써 조사하였다. 최소 토크(ML) 및 최대 토크(MH), 즉, 평탄부 또는 최대가 수득되지 않을 때 명시된 기간 동안 수득되는 최고 토크를 기록하였다. 또한, Ts2(ML보다 2 단위 증가시키기 위한 토크 시간), T50(ML +0.5[MH-ML]에 도달하기 위한 토크 시간) 및 T90(ML +0.9[MH-ML]에 도달하기 위한 토크 시간)을 보고하였다.

[0127] 물리적 특성

[0128] 경화된 플루오로엘라스토머 겜(경화된 시트)의 물리적 특성을, 파단 후 인장 세트(tensile set after break; Tb) 및 파단 시 신장도(Eb)에 대해서는 문헌[ASTM D 412-06a "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber

and Thermoplastic Elastomers- Tension"]에 개시된 바와 유사한 절차에 따라 시험하고, 쇼어 A 경도(HS)에 대해서는 문헌[ASTM D 2240-05 "Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness"]에 개시된 바와 유사한 절차에 따라 시험하였다.

- [0129] 압축 영구변형율
- [0130] 경화된 플루오로엘라스토머 검(경화된 버튼)의 압축 영구변형율을 문헌[ASTM D 395-03 "Standard Test Methods for Rubber Property- Compression Set" Method B]에 개시된 바와 유사한 절차에 따라 시험하였다.
- [0131] 유리 전이 온도
- [0132] 유리 전이 온도를, 문헌[ASTM D 6204-07 "Standard Test Method for Rubber- Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers"]에 따라 동적 기계적 분석기, AR 2000EX(미국 텔라웨어주 뉴캐슬 소재의 TA Instruments에 의해 제작됨)를 사용하여 저장 탄성율(G') 및 손실 탄성율(G'')로부터 계산한 $\tan \delta$ 의 피크 온도에 의해 확인하였다. 환경적 시험 챔버(environmental test chamber; ETC)가 구비된 비틀림 직사각형 클램프(torsion rectangular clamp)를 지그(jig)로서 사용하였다. 직사각형 검체의 크기는 대략 두께가 2 mm, 폭이 6.4 mm이고, 길이가 24.5 mm였다. 저장 탄성율(G') 및 손실 탄성율(G'')을, 1.0 Hz (6.3 rad/s)의 진동수(ω) 및 5%의 스테인(stain)에서 5°C/분의 속도로 -60°C에서 25°C까지 온도 경과(temperature sweep)에 의해 측정하였다.
- [0133] 저항 및 전도성
- [0134] 검체의 내부부피 및 전도성을, 문헌[ASTM D 257-07 "Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials"]에 기술된 바와 유사한 절차에 따라, 10 볼트에서 프로브(probe)(미국 펜실베이니아주 글렌사이드 소재의 Electro-Tech Systems, Inc.로부터 Model 803B 프로브와 함께 Model 872 "Wide Range Resistance Meter"로서 입수가가능함)와 함께 저항/저항성 미터를 사용하여 후경화된 시트를 시험함으로써, 조사하였다.
- [0135] 실시예 1A 내지 실시예 8B(E1A 내지 E8B) 및 비교예 1 내지 비교예 8(CE1 내지 CE8).
- [0136] 실시예 및 비교예의 플루오로엘라스토머 검을 제조하는 데 사용된 물질의 양을 하기의 표 1 내지 표 4에 나타내며, 여기서, 양은 중량부로 제시된다.
- [0137] 플루오로엘라스토머 검을 제조하기 위해, 플루오로폴리머, 이온성 액체, 및 사용되는 경우 경화제 1, 경화제 2 또는 경화제 3을 6-인치(152-mm) 직경의 개봉형 롤 체분기에서 함께 컴파운딩하였다. 혼합물이 균질화된 후, 무니 점도를 상기 기술된 "무니 점도" 방법을 사용하여 측정하였다. 검체에 대한 무니 점도를 하기의 표 5 내지 표 8에 나타낸다. 그런 다음, 사용되는 경우, 탄소, 경화제 4, 공동작용제, MgO 및 Ca(OH)₂를 폴리머 밴드의 중심에 두고, 2롤 체분기에서 다시 컴파운딩하였다.

[표 1]

[0139]

물질	CE1	E1A	E1B	E1C	E1D	E1E	E1F	E1G	CE7	E7
F1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
IL#1	0	0.1	0.2	0.5	1	2.5	5	10	0	0
IL#2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
경화제 1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
경화제 2	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
경화제 3	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82

[0140] [표 2]

물질	CE2	E2	CE3	E3	CE4	E4A	E4B	E4C	E4D
F2	100	100	0	0	0	0	0	0	0
F3	0	0	100	100	0	0	0	0	0
F4	0	0	0	0	100	100	100	100	100
IL#1	0	0.1	0	0.1	0	0.1	1	5	10
경화제 1	2.5	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0
경화제 2	1.21	1.21	1.21	1.21	0	0	0	0	0
경화제 3	0.82	0.82	0.82	0.82	0	0	0	0	0
경화제 4	0	0	0	0	2	2	2	2	2
공동작용제	0	0	0	0	3	3	3	3	3
탄소	30	30	30	30	35	35	35	35	35
MgO	3	3	3	3	0	0	0	0	0
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	0	0	0	0	0

[0141]

[0142] [표 3]

물질	CE5	E5A	E5B	CE6	E6A	E6B	E6C
F5	100	100	100	0	0	0	0
F6	0	0	0	100	100	100	100
IL#1	0	1	5	0	1	5	10
경화제 4	2	2	2	2	2	2	2
공동작용제	3	3	3	3	3	3	3
탄소	35	35	35	35	35	35	35

[0143]

[0144] [표 4]

물질	CE8	E8A	E8B
F7	100	100	100
IL#1	0	5	10
경화제 1	1.72	1.72	1.72
경화제 2	0.78	0.78	0.78

[0145]

[0146] 그런 다음, 상기 컴파운드된 플루오로엘라스토머 검 검체를 상기 기술된 "MDR" 방법에 따라 경화 특성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기의 표 5 내지 표 8에 나타낸다.

[0147] 물리적 특성의 측정을 위해, 컴파운드된 플루오로엘라스토머 검 검체를 표 5 내지 표 8에 지시된 온도 및 시간에서, 두께가 15 × 15 cm, 2 mm인 몰드를 사용하여 압축-경화시켰다. 그런 다음, 압축-경화된 시트를 표 5 내지 표 8에 지시된 온도 및 시간에서 후경화시켰다. 물리적 특성용 덤벨(dumbbell)을 경화된 시트로부터 ASTM Die D에 따라 절단하였다. 압축-경화된 다음 후경화된 후의 검체를 상기 기술된 "물리적 특성" 방법을 사용하여 물리적 특성에 대해 시험하였다. 후경화된 시트 검체를 또한, 상기 기술된 "유리 전이 온도" 및 "저항성 및 전도성" 방법을 사용하여 시험하였다. 그 결과를 표 5 내지 표 8에 나타낸다.

[0148] 압축 영구변형을 시험을 위해, 컴파운드된 플루오로엘라스토머 검 검체를 표 5 내지 표 8에 지시된 온도 및 시간에서, 직경이 1 인치(25 mm)이며 두께가 0.5 인치(12.5 mm)인 몰드를 사용하여 압축-경화시켰다. 그런 다음, 압축-경화된 버튼을 표 5 내지 표 8에 지시된 온도 및 시간에서 후경화시켰다. 압축-경화된 다음 후경화된 검체를 상기 기술된 "압축 영구변형율" 방법을 사용하여 압축 영구변형 저항성에 대해 시험하였다. 그 결과를 표 5 내지 표 8에 나타낸다.

[0149]

[표 5]

시험		CE1	E1A	E1B	E1C	E1D	E1E	E1F	E1G	CE7	E7
무니 점도 (MU)		88.5	78.9	79.9	77.6	69.6	71.9	62.4	50.1	88.5	77.9
MDR 177℃ x 12min.	ML (dNm)	3.3	3.6	3.7	3.7	4.2	3.6	3.3	2.8	4.3	4.3
	MH (dNm)	24.1	31.3	31.3	31.3	34.8	32.4	31.3	28.4	34.2	35.9
	Tan 델타 ML	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
	Tan 델타 MH	0.035	0.037	0.033	0.036	0.041	0.045	0.041	0.023	0.029	0.041
	Ts2 (min.)	3.1	1.9	1.9	1.6	0.9	1.0	0.7	0.6	2.3	1.8
	T50 (min.)	4.5	3.0	3.2	2.6	1.4	1.5	1.0	0.8	4.5	4.0
T90 (min.)	5.7	4.3	4.2	3.4	1.9	1.9	1.3	1.1	6.5	5.8	
경화 조건: 177℃에서 12분 동안 경화된 압축 경화(시트) 160℃에서 20분 동안 경화된 압축 경화(버튼) 230℃에서 24시간 동안 경화된 후경화											
물리적 특성	HS	80	75	74	73	77	77	76	74	76	79
	Tb [MPa]	15.6	13.1	15.4	14.2	16.5	13.6	13.7	12.7	15.4	16.2
	Eb[%]	164	159	190	168	199	175	173	184	202	189
	탄성률[MPa]	9.7	8.2	8	7.8	7.6	7.7	8.2	6.4	7.2	8.1
저항성 (Ω-cm)	1.2 x 10 ¹²	6.4x 10 ¹¹	1.8x 10 ¹¹	7.1x 10 ¹⁰	NT	NT	NT	NT	NT	NT	
전도성 (S/m)	8x 10 ⁻¹¹	1.6x 10 ⁻¹⁰	5.6x 10 ⁻¹⁰	1.4x 10 ⁻⁹	NT	NT	NT	NT	NT	NT	
유리 전이 온도 (°C)	-11	NT	NT	NT	-9.4	NT	-9.5	NT	NT	NT	
200℃에서 70시간 동안 압축으로 유지되는 경우, 압축 영구변형 특성											
3회 시험의 평균		8.3	10.6	9.3	10.5	12.6	13.2	14.3	13.9	7.0	13.1
1		8.3	11.2	9.1	10.5	13.6*	12.3	15.1	14.3	5.9	13.6
2		8.0	11.5	10.0	10.9	11.6	13.1	13.6	13.5	7.9	13.0
3		8.7	9.2	8.7	10.2	12.6	14.1	14.3	14.0	7.3	12.6

*는 분할(split)을 나타냄.

NT는 시험되지 않음을 나타냄.

[0150]

[0151] [표 6]

시험		CE2	E2	CE3	E3	CE4	E4A	E4B	E4C	E4D
무니 점도 (MU)		25.7	25.9	23.4	23.1	38.1	36.9	37	33.3	25.6
MDR 177℃ x 12min.	ML (dNm)	0.8	0.8	0.6	0.6	1.1	0.9	1.0	0.8	0.6
	MH (dNm)	24.0	24.4	8.0	9.1	17.5	18.4	18.4	14.8	11.8
	Tan 델타 ML	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Tan 델타 MH	0.042	0.045	0.132	0.129	0.092	0.086	0.089	0.093	0.094
	Ts2 (min.)	4.9	4.5	13.5	11.4	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6
	T50 (min.)	6.2	5.6	14.9	12.8	1.2	1.1	1.0	0.9	0.9
	T90(min.)	9.5	8.8	21.4	19.1	4.2	3.7	3.5	3.1	3.0
경화 조건 및 특성										
압축 경화(시트)		177℃에서 12분			180℃에서 30분		170℃에서 15분			
압축 경화(버튼)		177℃에서 20분			180℃에서 30분		170℃에서 15분			
후경화		230℃에서 24시간			230℃에서 24시간		200℃에서 8시간			
물리적 특성	HS	78	78	68	72	73	70	72	68	63
	Tb[MPa]	13.6	13.0	9.2	9.1	18.9	19.0	19.3	15.0	14.2
	Eb[%]	214	224	331	321	240	241	247	245	306
	탄성율 [MPa]	5.5	5.3	2.3	2.4	4.2	4.1	4.5	3.5	2.2
저항성 (ohm-cm)		1.1 x10 ¹²	2.3 x 10 ¹¹	6.4x 10 ¹²	1.1x 10 ¹¹	2.5x 10 ¹³	NT	NT	2.1x 10 ¹⁰	NT
전도성 (S/m)		9.1 x 10 ⁻¹¹	4.3 x 10 ⁻¹⁰	1.6x 10 ⁻¹¹	9.4x 10 ⁻¹⁰	4x 10 ⁻¹²	NT	NT	4.7x 10 ⁻⁹	NT
200℃에서 70 시간 동안 압축으로 유지되는 경우, 압축 영구변형 특성										
3 회 시험의 평균		11.0	10.4	25.1	26.5	18.8	15.0	11.5	14.4	16.6
1		11.2	11.3	24.4	25.8	18.8	15.4	11.6	13.3	15.9
2		11.2	10.6	24.1	24.9	18.0	14.8	11.5	14.2	16.5
3		10.7	9.3	26.7*	28.9*	19.6	14.9	11.5	15.6	17.3
200℃에서 168 시간 동안 압축으로 유지되는 경우, 압축 영구변형 특성										
3 회 시험의 평균		NT				28	25	20	22	27
1						29	25	20	23	27
2						27	25	19	21	25
3						29	25	20	23	28

*는 분할(split)을 나타냄.

NT는 시험되지 않음을 나타냄.

[0152]

[0153] [표 7]

시험		CE5	E5A	E5B	CE6	E6A	E6B	E6C
무니 점도 (MU)		41	35.4	21.5	99.7	79.9	58.9	29.2
MDR 177℃ x 12min.	ML (dNm)	1.7	1.0	0.9	3.2	3.0	2.6	2.2
	MH (dNm)	20.8	20.6	16.9	12.4	11.9	10.5	8.9
	Tan 델타 ML	0.9	0.8	0.8	0.5	0.4	0.4	0.4
	Tan 델타 MH	0.098	0.090	0.080	0.099	0.101	0.086	0.087
	Ts2 (min.)	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.8
	T50 (min.)	0.9	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
	T90(min.)	3.0	2.7	2.7	3.4	3.0	3.1	3.3
경화 조건: 170℃에서 15분 동안 경화된 압축 경화(시트) 170℃에서 15분 동안 경화된 압축 경화(버튼) 200℃에서 8시간 동안 경화된 후경화								
물리적 특성	HS	76	75	71	63	60	58	53
	Tb[MPa]	19	18.1	11.3	8.6	10.3	6.8	2.8
	Eb[%]	194	229	278	185	187	232	176
	탄성율[MPa]	6.73	5.68	2.96	2.99	3.80	2.08	1.17
저항성 (ohm-cm)	7.1x 10 ¹²	1.2x 10 ⁸	1.6x 10 ⁷	1.1x 10 ¹²	1.8x 10 ¹⁰	4.3x 10 ⁸	7.8x 10 ⁶	
전도성 (S/m)	1.4x 10 ⁻¹¹	8x 10 ⁻⁷	6.1x 10 ⁻⁶	9.4x 10 ⁻¹¹	5.6x 10 ⁻⁹	2.3x 10 ⁻⁷	1.3x 10 ⁻⁵	
200℃에서 70시간 동안 압축으로 유지되는 경우, 압축 영구변형 특성								
3회 시험의 평균		18.5	15.8	20.2	19.4	15.8	19.2	시험되지 않음
1		17.4	15.5	19.5	19.7	15.8	19.0	
2		19.0	16.2	20.5	18.9	15.3	19.3	
3		19.0	15.8	20.7	19.6	16.3	19.4	

[0154]

[0155] [표 8]

시험		CE8	E8A	E8B
무니 점도 (MU)		101.7	73.7	52.1
MDR 177℃ x 12min.	ML (dNm)	4.1	3.2	2.4
	MH (dNm)	32.1	32.1	28.2
	Tan 델타 MH	0.036	0.034	0.03
	Ts2 (min.)	1.7	0.7	0.5
	T50 (min.)	2.6	0.9	0.6
	T90(min.)	3.4	1.2	0.8
경화 조건: 170℃에서 15분 동안 경화된 압축 경화				
200℃에서 8시간 동안 경화된 후경화				
물리적 특성	HS	74	77	74
	Tb[MPa]	17	13.2	10.4
	Eb[%]	185	144	126
	탄성률[MPa]	8.1	9.3	8.4
저항성 (ohm-cm)		9.9x 10 ¹²	2.1x 10 ⁹	1x 10 ⁹
전도성 (S/m)		1x 10 ⁻¹¹	4.7x 10 ⁻⁸	9.7x 10 ⁻⁸
유리 전이 온도 (°C)		6.3	6.3	6.3
200℃에서 70시간 동안 압축으로 유지되는 경우, 압축 영구변형 특성 170℃에서 15분 동안 경화된 압축 경화 200℃에서 8시간 동안 경화된 후경화				
3회 시험의 평균		15.4	17.9	17.5
1		15.5	17.9	17.7
2		15.4	17.7	17.7
3		15.4	17.9	17.2

[0156]

[0157] 실시예 9 내지 실시예 14

[0158] 이온성 액체에서 경화제의 용해성을 조사하였다. 하기 기술되는 바와 같은 경화제 및 이온성 액체를 유리병에 두었다. 그런 다음, 다르게 지시되지 않는 한, 유리병을 23℃에서 롤러(2.4 rpm)에 1시간 동안 두었다. 유리병을 꺼내고, 내용물을 시각적으로 조사하였다. 사용된 경화제와 이온성 액체의 양, 및 시각적 조사의 결과를 하기에 나타낸다.

[0159] 실시예 9: 비스페놀 AF(고체) 0.1그램을 유리병에서 IL#1 9.9그램에 첨가하여, 1% 용액을 제조하였다. 생성된 용액은 투명하고 무색이었다.

[0160] 실시예 10: 비스페놀 AF(고체) 1.0그램을 유리병에서 IL#1 9.0그램에 첨가하여, 10% 용액을 제조하였다. 생성된 용액은 투명하고 무색이었다.

[0161] 실시예 11: 비스페놀 AF(고체) 2.0그램을 유리병에서 IL#1 8.0그램에 첨가하여, 20% 용액을 제조하였다. 롤러 상에서 40℃에서 16시간 후, 생성된 용액은 투명하고 무색이었다.

[0162] 실시예 12: 벤질트리페닐 포스포늄 클로라이드(고체) 0.1그램을 유리병에서 IL#1 9.9그램에 첨가하여, 1% 용액을 제조하였다. 롤러 상에서 40℃에서 16시간 후, 용액은 투명하고 무색이었다.

[0163] 실시예 13: 벤질트리페닐 포스포늄 클로라이드(고체) 1.0그램을 유리병에서 IL#1 9.0그램에 첨가하여, 10% 용액을 제조하였다. 생성된 용액은 백색이고 탁했으며, 이는 경화제가 완전히 용해되지 않았음을 나타낸다.

[0164] 실시예 14: 경화제 2 0.1그램을 유리병에서 IL#1에 첨가하여, 1% 용액을 제조하였다. 롤러 상에서 40℃에서 16시간 후, 생성된 용액은 투명하고 무색이었다.

[0165] 실시예 15: 트리페닐벤질포스포늄과 비스페놀 AF(고체)의 1:1 복합체 0.1그램을 유리병에서 IL#1에 첨가하여, 1% 용액을 제조하였다. 롤러 상에서 40℃에서 16시간 후, 생성된 용액은 무색이고 흐릿하였으며, 이는 경화제가 거의 완전히 용해되었음을 나타낸다.

[0166] 실시예 16(E16), 실시예 17(E17) 및 비교예(CE7): 화합물을 실시예 1A와 같이 제조하였다. 실시예 및 비교예의 플루오로엘라스토머 검의 제조에 사용된 물질의 양을 하기의 표 9에 나타내며, 여기서, 양은 중량부로 제시된다. 그런 다음, 상기 컴파운딩된 플루오로엘라스토머 검 검체를 상기 기술된 "MDR" 방법에 따라 경화 특성에 대해 시험하였다. 그 결과를 하기의 표 10에 나타낸다.

[0167] [표 9]

물질	E16	E17	CE7
F8	100	100	100
IL#1	1.0	2.0	0
탄소	30	30	30
MgO	10	10	10

[0168]

[0169] [표 10]

시험		E16	E17	CE7
무니 점도 (MU)		23		
MDR 177°C x 60min.	ML (dNm)	0.8	0.7	0.6
	MH (dNm)	19.9	22.3	22.0
	Tan 델타 ML	1.3	1.3	1.4
	Tan 델타 MH	0.076	0.066	0.057
	Ts2 (min.)	6.0	5.0	4.8
	T50 (min.)	10.0	9.2	8.5
	T90 (min.)	20.3	18.4	18.0

[0170]

[0171] 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경은 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않으면서 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시적인 목적을 위해 본 출원에 제시된 구현예에 의해 한정되어서는 안된다.