



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0099947  
(43) 공개일자 2017년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 23/28* (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)  
*C08K 5/05* (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)  
*C08L 27/16* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*C08L 23/28* (2013.01)  
*C08J 3/244* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7019629  
(22) 출원일자(국제) 2015년12월16일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년07월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/065933  
(87) 국제공개번호 WO 2016/100421  
국제공개일자 2016년06월23일  
(30) 우선권주장  
1422777.1 2014년12월19일 영국(GB)

(71) 출원인  
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박  
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자  
그로타에르트 워너 엠에이  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터  
구에라 미구엘 에이  
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오  
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인  
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물

### (57) 요 약

경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물 및 이의 방법이 본 명세서에 기재된다. 본 조성물은 (i) 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체 - 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있고, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체에는 브롬, 요오드, 및 니트릴이 실질적으로 없음 -; 및 (ii) 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 경화체를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C08K 5/05* (2013.01)

*C08K 5/06* (2013.01)

*C08L 27/16* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (i) 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체 - 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있고, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체에는 브롬, 요오드, 및 니트릴이 실질적으로 없음 -; 및
- (ii) 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 경화제를 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 경화제는 폐놀성 기를 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 경화제는 비-방향족 올레핀성 알코올을 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 경화제는 다이-비닐 및 다이-알릴 화합물 중 적어도 하나로부터 선택되는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 경화제는 화학식  $CX_1X_2=CX_3-R$  (여기서,  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$ 은 독립적으로 H, Cl, 및 F로부터 선택되고;  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$  중 적어도 하나는 H이고; R은 알코올, 아민, 티올, 카르복실산, 및 올레핀으로부터 선택되는 말단 기를 포함하는 1가 기임)을 갖는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 (i) VDF 및 HFP의 인접한 공중합 단위; (ii) 산성 수소 원자를 갖는 플루오르화 공단량체 및 VDF의 공중합 단위; (iii) 산성 수소 원자를 갖는 플루오르화 공단량체 및 TFE의 공중합 단위; 및 (iv) 이들의 조합을 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 보조제(coagent)가 실질적으로 없는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 유기오늄 화합물을 추가로 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 산 수용체를 추가로 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 경화된 조성물을 포함하는 물품.

#### 청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물을 제공하는 단계; 및 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 부분 플루오르화 탄성중합체의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 경화제를 사용한, 요오드, 브롬 및 니트릴 경화 부위가 실질적으로 없는 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 포함하는 조성물의 경화가 개시된다.

### 발명의 내용

[0002] 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 위한 신규한 경화 시스템을 확인하고자 하는 요구가 있다.

[0003] 일 태양에서,

[0004] (i) 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체 - 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있고, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체에는 브롬, 요오드, 및 니트릴이 실질적으로 없음 -; 및

[0005] (ii) 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 경화제

[0006] 를 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물이 개시된다.

[0007] 다른 태양에서, 경화된 전술한 조성물을 포함하는 물품이 개시된다.

[0008] 또 다른 태양에서, 상기에 개시된 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 부분 플루오르화 탄성중합체의 제조 방법이 개시된다.

[0009] 상기 발명의 내용은 각 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 기술된다. 다른 특징, 목적 및 이점이 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어

[0011] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고;

[0012] "및/또는"은 하나 또는 둘 모두가 언급된 경우가 발생할 수 있음을 나타내는 데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함하고;

[0013] "골격"은 중합체의 주된 연속적인 사슬을 지칭하며;

[0014] "가교결합"은 화학 결합 또는 화학 기를 사용하여 2개의 사전-형성된 중합체 사슬을 연결하는 것을 지칭하고;

[0015] "경화-부위"는 가교결합에 참여할 수 있는 작용기를 지칭하고;

[0016] "혼성중합된"(interpolymerized)은 함께 중합되어 중합체 골격을 형성하는 단량체를 지칭하고;

[0017] "중합체"는 다수 (예를 들어, 수백개 이상)의 혼성중합된 단량체 단위로 구성된 거대분자이고 고분자량 (예를 들어, 10,000, 20,000, 50,000 또는 심지어 100,000 그램/몰 초과)을 갖는다.

[0018] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).

[0019] 또한 본 명세서에서, "적어도 하나"의 언급은 1 이상의 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등).

[0020] 본 발명에서는, 브롬, 요오드, 및 니트릴 기가 실질적으로 없는 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체가, 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 화합물을 사용하여 경화될 수 있음이 밝혀졌다.

[0021] 플루오로중합체

[0022] 본 발명의 무정형 플루오로중합체는 부분 플루오르화 중합체이다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, 무정형 부분 플루오르화 중합체는 중합체의 골격 상에 적어도 하나의 탄소-수소 결합 및 적어도 하나의 탄소-불소 결합을 포함하는 중합체이다. 일 실시 형태에서, 무정형 부분 플루오르화 중합체는 고도로 플루오르화되며, 중합체 골격

의 60, 70, 80, 또는 심지어 90% 이상이 C-F 결합을 포함한다.

[0023] 본 발명의 무정형 플루오로중합체는 또한 탄소-탄소 이중 결합을 포함하고/포함하거나 중합체 사슬을 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있다. 일 실시 형태에서, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체의 골격을 따라 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체의 골격을 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체의 골격으로부터의 웨덴트기에 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있다.

[0024] 플루오로중합체가 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있다는 것은, 플루오로중합체가 이중 결합을 형성할 수 있는 단위를 함유함을 의미한다. 그러한 단위는, 중합체 골격 또는 웨덴트 측쇄를 따라, 예를 들어, 2개의 인접한 탄소를 포함하며, 여기서, 제1 탄소에는 수소가 부착되고 제2 탄소에는 이탈기(leaving group)가 부착된다. 제거 반응(예를 들어, 열 반응, 및/또는 산 또는 염기의 사용) 동안, 이탈기 및 수소가 이탈하여 2개의 탄소 원자들 사이에 이중 결합을 형성한다. 예시적인 이탈기에는 플루오라이드, 알콕사이드, 하이드록사이드, 토실레이트, 메실레이트, 아민, 암모늄, 설파이드, 설포늄, 설폴사이드, 설폰 및 이들의 조합이 포함된다.

[0025] 무정형 플루오로중합체는 복수의 이를 기(탄소-탄소 이중 결합 또는 이중 결합을 형성할 수 있는 기)를 포함하여 충분한 경화를 가져온다. 일반적으로, 이는 0.1, 0.5, 1, 2, 또는 심지어 5 몰% 이상 7, 10, 15, 또는 심지어 20 몰% 이하(즉, 중합체 1 몰당 이러한 탄소-탄소 이중 결합 또는 이의 전구체의 몰)를 의미한다.

[0026] 일 실시 형태에서, 무정형 부분 플루오르화 중합체는 적어도 하나의 수소 함유 단량체, 예를 들어 비닐리텐 플루오라이드로부터 유도된다.

[0027] 일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체는 비닐리텐 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 인접한 공중합 단위; VDF(또는 테트라플루오로에틸렌) 및 산성 수소 원자를 중합체 골격으로 전달할 수 있는 플루오르화 공단량체, 예를 들어 트라이플루오로에틸렌; 비닐 플루오라이드; 3,3,3-트라이플루오로프로펜-1; 웨덴트 플루오로프로펜(예를 들어, 2-하이드로웨덴트플루오로프로필렌 및 1-하이드로웨덴트플루오로프로필렌); 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜의 공중합 단위; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0028] 일부 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체가 본 명세서에 개시된 경화제를 사용하여 경화될 수 있기만 하다면, 소량(예를 들어, 10, 5, 2, 또는 심지어 1 중량% 미만)의 추가적인 단량체가 첨가될 수 있다.

[0029] 일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체는 추가적으로 웨덴트플루오로프로필렌(예를 들어, 2-하이드로웨덴트플루오로프로필렌), 프로필렌, 에틸렌, 아이소부틸렌, 및 이들의 조합을 포함하는 수소 함유 단량체로부터 유도된다.

[0030] 일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체는 추가적으로 퍼플루오르화 단량체로부터 유도된다. 예시적인 퍼플루오르화 단량체에는 헥사플루오로프로펜; 테트라플루오로에틸렌; 클로로트라이플루오로에틸렌; 퍼플루오로(알킬비닐 에테르), 예를 들어 퍼플루오로메틸 비닐 에테르,  $CF_2=CFOCFC_2CF_2OCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2OC_3F_7$ , 퍼플루오로(알킬알릴 에테르), 예를 들어 퍼플루오로메틸 알릴 에테르, 퍼플루오로(알킬옥시알릴 에테르), 예를 들어 퍼플루오로-4,8-다이옥사-1-노넨(즉,  $CF_2=CFCF_2O(CF_2)_3OCF_3$ ), 및 이들의 조합이 포함된다.

[0031] 중합체의 예시적인 유형에는, (i) 비닐리텐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌; (ii) 비닐리텐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 예를 들어 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르); (iii) 비닐리텐 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌; (iv) 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 비닐리텐 플루오라이드; (v) 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리텐 플루오라이드, (vi) 비닐리텐 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르; (vii) 비닐리텐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, (viii) 비닐리텐 플루오라이드, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 하이드로웨덴트플루오로에틸렌 및 선택적으로, 테트라플루오로에틸렌; (ix) 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌, 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜; (x) 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌; (xi) 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 및 선택적으로 3,3,3-트라이플루오로프로필렌; (xii) 비닐리텐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 알릴 에테르, (xiii) 비닐리텐 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬 알릴 에테르; (xiv) 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 및 선택적으로 3,3,3-트라이플루오로프로필렌; (xv) 비닐리텐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 알릴 에테르, (xvi) 비닐리텐 플루오라이드 및 퍼플루

오로알킬 알릴 에테르; (xvii) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르, (xviii) 비닐리덴 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르; (xiv) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르, (xv) 비닐리덴 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르; 및 (xvi) 이들의 조합으로부터 유도되는 혼성중합 단위를 포함하는 것들이 포함된다.

[0032] 유리하게는, 본 명세서에 개시된 경화제를 사용함으로써, 본 발명의 무정형 플루오로중합체는 중합체 골격을 따른 펜던트 브롬, 요오드, 또는 니트릴 경화 부위가 필요 없이 경화될 수 있다. 종종, 플루오로중합체 및/또는 사슬 말단으로 중합되는 요오드 및 브롬-함유 경화 부위 단량체는 특히 고가일 수 있다.

[0033] 본 발명의 무정형 플루오로중합체에는 I, Br, 및 니트릴 기가 실질적으로 없으며, 무정형 플루오로중합체는 총 중합체에 대해 0.1, 0.05, 0.01, 또는 심지어 0.005 몰% 미만을 포함한다.

[0034] 일 실시 형태에서, 본 발명의 무정형 플루오로중합체는 그래프팅되지 않으며, 이는 비닐, 알릴, 아크릴레이트, 아미도, 셀폰산 염, 피리딘, 카르복실산 에스테르, 카르복실산 염, 지방족 또는 방향족 트라이에테르 또는 트라이에스테르인 장애(hindered) 실란을 포함하는 펜던트 기를 포함하지 않음을 의미한다. 일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체는 모노페놀 그래프트를 포함하지 않는다.

#### [0035] 경화제

[0036] 본 발명의 경화제는 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 적어도 하나의 말단 올레핀을 함유하는 화합물이다. 다시 말해, 경화제는 탄소 중 적어도 하나가 적어도 하나의 수소를 포함하는 말단 탄소-탄소 이중 결합을 포함한다.

[0037] 일 실시 형태에서, 본 발명의 경화제는 하기 화학식 I로 나타내어진다:

[0038] [화학식 I]

[0039]  $CX_1X_2=CX_3-R$

[0040] 여기서,  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$ 은 독립적으로 H, Cl, 및 F로부터 선택되고,  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$  중 적어도 하나는 H이고; R은 1가 기이다.

[0041] R은, 선형, 분지형 또는 환형일 수 있는, 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 1가 기이다. R은 방향족일 수 있거나, 지방족일 수 있거나, 방향족 부분과 지방족 부분 둘 모두를 포함할 수 있다. R은 비-플루오르화되거나 (불소 원자를 포함하지 않음), 부분 플루오르화되거나 (적어도 하나의 C-H 결합 및 적어도 하나의 C-F 결합을 포함함), 또는 퍼플루오르화될 수 있다 (C-H 결합을 함유하지 않고 적어도 하나의 C-F 결합을 포함함).

[0042] 일 실시 형태에서, R은 적어도 하나의 카테나형(catenated) 헤테로원자, 예를 들어 O, S 또는 N (예를 들어, 에테르 결합)을 포함한다. 일 실시 형태에서, R은 알코올 (-OH), 아민 (-NH<sub>2</sub>, -NHR, 및 -NRR', 여기서 R 및 R'은 유기 기임), 티올 (-SH), 카르복실산 (-COOH), 올레핀으로부터 선택되는 말단 기를 포함한다.

[0043] 예시적인 R 기에는:  $-O-R'-O-CX=CX_2$ ;  $-CX_2-O-R'-O-CX=CX_2$ ;  $-CX_2-O-R'-O-CX_2CX=CX_2$ ;  $-R'-OH$ 가 포함되며; 여기서, R'은 부분 플루오르화 또는 비-플루오르화 2가 기이고, X는 독립적으로 H, Cl 및 F로부터 선택된다. R'은, 1, 2, 4, 또는 심지어 6개 이상의 탄소 원자 및 30, 25, 20, 또는 심지어 15개 이하의 탄소 원자를 포함하는, 알킬렌 기, 사이클로알킬렌, 아릴렌 기 또는 이들의 조합 (예를 들어, 알크아릴렌)을 포함한다.

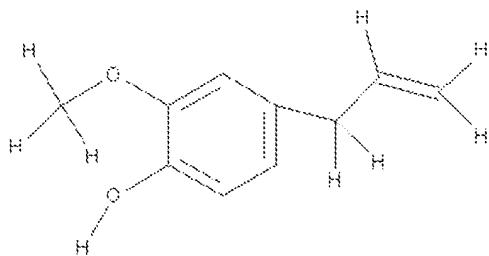
[0044] 경화제는 분자량이 2000, 1500, 1000, 500, 250, 또는 심지어 175 g/mol 미만인 비-중합체성의 소분자이다.

[0045] 일 실시 형태에서, 경화제는 다이비닐 및 다이알릴 화합물 중 적어도 하나로부터 선택된다. 다시 말해, 적어도 2개의 비닐 모이어티(moiety) 또는 적어도 2개의 알릴 모이어티를 포함하는 화합물이다. 일 실시 형태에서, 경화제는 비닐 모이어티 및 알릴 모이어티를 포함한다.

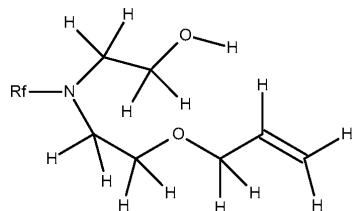
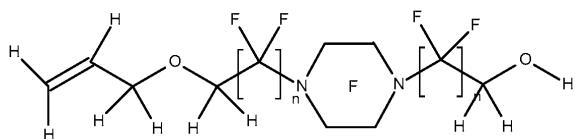
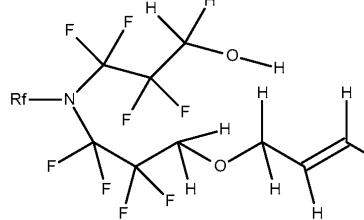
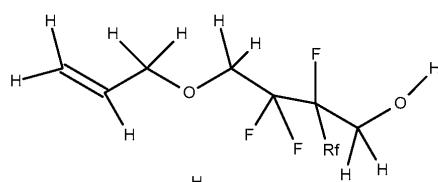
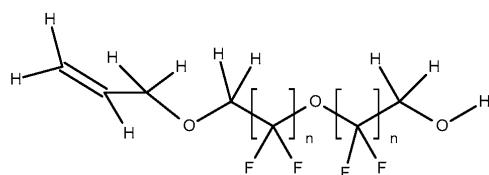
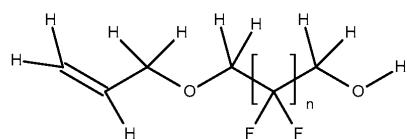
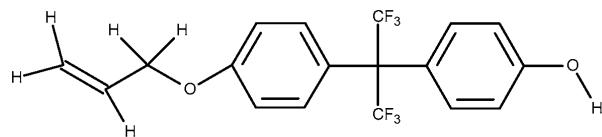
[0046] 일 실시 형태에서, 경화제는 적어도 하나의 비-플루오르화 말단 올레핀 기를 포함한다. 일 실시 형태에서, 경화제는 비-방향족 말단 올레핀 및/또는 비-방향족 알코올을 포함한다. 일 실시 형태에서, 경화제는 적어도 하나의 페놀성 기를 포함한다.

[0047]

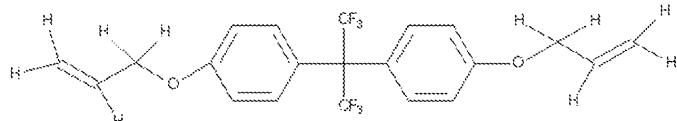
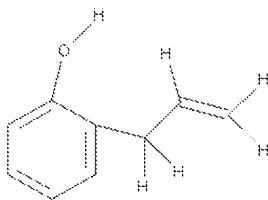
예시적인 경화제에는,



[0048]



[0049]



[0050]

및 이들의 조합이 포함되며, 여기서, n은 독립적으로 1 내지 50, 1 내지 20, 1 내지 10, 또는 심지어 2 내지 10의 정수로부터 선택되고, Rf는 플루오르화 알킬 기이다. Rf는 부분 또는 완전 플루오르화될 수 있다. 일 실시 형태에서, Rf는 카테나형 헤테로원자, 예를 들어 O, S, 또는 N을 포함할 수 있다. Rf는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화일 수 있다. 일 실시 형태에서 Rf는 C1 내지 C12 플루오르화 알킬 기 (선택적으로, 퍼플루오르화됨)이다.

[0051]

경화제는, 무빙 다이 레오미터(moving die rheometer)에서 토크의 상승에 의해 나타나는 바와 같이, 무정형 플루오로중합체가 경화되게 하기에 실질적으로 충분한 양으로 사용되어야 한다. 예를 들어, 무정형 플루오로중합체 100부당 적어도 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 또는 심지어 4 밀리몰 이상이 사용된다. 너무 적은 경화제가 사용되는 경우, 무정형 플루오로중합체가 경화되지 않을 것이다. 예를 들어, 무정형 플루오로중합체 100부당 20, 15, 10, 또는 심지어 8 밀리몰 이하의 경화제가 사용된다. 너무 많은 경화제가 사용되는 경우, 무정형 플루오로중합체가 취성으로 될 수 있다.

[0052]

일 실시 형태에서, 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물에는 모노페놀이 실질적으로 없으며, 이는 무정형 플루오로중합체를 포함하는 조성물이 무정형 플루오로중합체의 몰에 대해 0.1, 0.01, 또는 심지어 0.001% 미만의 모노페놀의 몰을 포함함을 의미한다.

[0053]

#### 산 수용체

[0054]

일 실시 형태에서, 산 수용체가 본 발명에서 사용되며, 그러한 산 수용체에는 유기 수용체, 무기 수용체, 또는 이들의 블렌드가 포함된다. 무기 수용체의 예에는 산화마그네슘, 산화납, 산화칼슘, 수산화칼슘, 2염기성 인산납, 산화아연, 탄산바륨, 수산화스트론튬, 탄산칼슘, 하이드로탈사이트 등이 포함된다. 유기 수용체에는 아민, 에폭시, 소듐 스테아레이트, 및 마그네슘 옥살레이트가 포함된다. 특히 적합한 산 수용체에는 수산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화아연이 포함된다. 산 수용체의 블렌드가 또한 사용될 수 있다. 산 수용체의 양은 일반적으로 사용되는 산 수용체의 성질에 따라 좌우될 것이다.

[0055]

일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체 100부당 0.5, 1, 2, 3, 또는 심지어 4부 이상의 산 수용체가 사용된다. 일 실시 형태에서, 무정형 플루오로중합체 100부당 10, 7, 또는 심지어 5부 이하의 산 수용체가 사용된다.

[0056]

#### 오늄 화합물

[0057]

일 실시 형태에서, 유기오늄 화합물은 상 전이 촉매로서 조성물에 첨가되어 무정형 플루오로중합체의 가교결합을 돋고/돕거나 탈플루오르화수소화(dehydrofluorination)를 통해 플루오로중합체 상에 이중 결합을 생성하는데 사용될 수 있다. 그러한 유기오늄 화합물에는 4차 암모늄 하이드록사이드 또는 염, 4차 포스포늄 하이드록사이드 또는 염, 및 3차 설포늄 하이드록사이드 또는 염이 포함된다.

[0058]

간단히 말해, 포스포늄 및 암모늄 염 또는 화합물은, 각각, 탄소-인 (또는 탄소-질소) 공유 결합에 의해서 4개의 유기 모이어티에 공유 결합된, 인 또는 질소의 중심 원자를 포함하며 음이온과 이온 결합된다. 유기 모이어티들은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0059]

간단히 말해, 설포늄 화합물은, 적어도 하나의 황 원자가 탄소-황 공유 결합에 의해 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 3개의 유기 모이어티에 공유 결합된, 황-함유 유기 화합물이며 음이온과 이온 결합된다. 유기 모이어티들은 동일하거나 상이할 수 있다. 설포늄 화합물은 하나를 초과하는 상대적으로 양의 황 원자를 가질 수 있고

(예를 들어,  $[(C_6H_5)_2S^+(CH_2)_4S^+(C_6H_5)_2]_2Cl^-$ ), 2개의 탄소-황 공유 결합은 2가 유기 모이어티의 탄소 원자들 사이에 있을 수 있으며, 즉, 황 원자는 환형 구조체 내의 해테로원자일 수 있다.

[0061] 본 발명에 사용하기에 적합한 유기오늄 화합물은 본 기술 분야에 공지되어 있으며 기재되어 있다. 예를 들어, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,262,490호 (콜브(Kolb) 등) 및 제4,912,171호 (그루타어트(Grootaert) 등)를 참조한다.

[0062] 예시적인 유기오늄 화합물에는  $C_3-C_6$  대칭성 테트라알킬암모늄 염, 비대칭성 테트라알킬암모늄 염 (여기서, 알킬 탄소의 합은 8 내지 24개임) 및 벤질트라이알킬암모늄 염 (여기서, 알킬 탄소의 합은 7 내지 19개임) (예를 들어, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이부틸암모늄 클로라이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 수소 설페이트 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 페닐트라이메틸암모늄 클로라이드, 테트라펜틸암모늄 클로라이드, 테트라프로필암모늄 브로마이드, 테트라헥실암모늄 클로라이드, 및 테트라헵틸암모늄 브로마이드, 테트라메틸암모늄 클로라이드); 4차 포스포늄 염, 예를 들어 테트라부틸포스포늄 염, 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 벤질트라이페닐포스포늄 클로라이드, 트라이부틸알릴포스포늄 클로라이드, 트라이부틸벤질 포스포늄 클로라이드, 트라이부틸-2-메톡시프로필포스포늄 클로라이드, 벤질다이페닐(다이메틸아미노)포스포늄 클로라이드, 8-벤질-1,8-다이아조바이사이클로[5.4.0]7-운데세늄 클로라이드, 벤질트리스(다이메틸아미노)포스포늄 클로라이드, 및 비스(벤질다이페닐포스핀)이미늄 클로라이드가 포함된다. 다른 적합한 유기오늄 화합물에는 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔 및 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔이 포함된다. 페놀레이트가 4차 암모늄 및 포스포늄 염을 위한 바람직한 음이온이다.

[0063] 일 실시 형태에서, 유기오늄 화합물은 무정형 플루오로중합체 100부당 1 내지 5 밀리몰 (mmhr)로 사용된다.

[0064] 페옥사이드

[0065] 일 실시 형태에서, 경화성 조성물은 경화를 개시하는 데 사용되는 페옥사이드를 포함한다. 그러한 페옥사이드는 유기 페옥사이드를 포함한다. 많은 경우에, 3차 탄소 원자가 페옥시 산소에 부착된 3차 부틸 페옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0066] 예시적인 페옥사이드에는 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸페옥시)헥산; 다이쿠밀 페옥사이드; 다이(2-t-부틸페옥시아이소프로필)벤젠; 다이알킬 페옥사이드; 비스(다이알킬 페옥사이드); 2,5-다이메틸-2,5-다이(3차 부틸페옥시)3-헥신; 다이벤조일 페옥사이드; 2,4-다이클로로벤조일 페옥사이드; 3차 부틸 페벤조에이트; a, a '-비스(t-부틸페옥시-다이아이소프로필벤젠); t-부틸 페옥시 아이소프로필카르보네이트, t-부틸 페옥시 2-에틸헥실 카르보네이트, t-아밀 페옥시 2-에틸헥실 카르보네이트, t-헥실페옥시 아이소프로필 카르보네이트, 다이[1,3-다이메틸-3-(t-부틸페옥시)부틸] 카르보네이트, 카르보노페옥소산, 0,0'-1,3-프로판다이일 00,00'-비스(1,1-다이메틸에틸) 에스테르, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0067] 일반적으로 사용되는 자유 라디칼 공급원의 양은 무정형 플루오로중합체 100부당 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 또는 심지어 1.5 중량부 이상; 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 또는 심지어 5.5 중량부 이하일 것이다.

[0068] 전형적인 보조제(coagent)는, 경화 동안 중합체에 혼입되어 경화, 전형적으로 페옥사이드 경화를 돋는, 말단 불포화 부위를 포함하는 화합물이다. 예시적인 보조제에는, 트라이(메틸)알릴 아이소시아누레이트 (TMAIC), 트라이알릴 아이소시아누레이트 (TAIC), 트라이(메틸)알릴 시아누레이트, 폴리-트라이알릴 아이소시아누레이트 (폴리-TAIC), 트라이알릴 시아누레이트 (TAC), 자일릴렌-비스(다이알릴 아이소시아누레이트) (XBD), N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, 다이알릴 프탈레이트, 트리스(다이알릴아민)-s-트라이아진, 트라이알릴 포스파이트, 1,2-폴리부타다이엔, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 및 이들의 조합이 포함된다. 다른 유용한 보조제는 화학식  $CH_2=CH-R_{f1}-CH=CH_2$ 로 나타내어질 수 있으며, 여기서,  $R_{f1}$ 은 1 내지 8개의 탄소 원자의 페플루오로알킬렌일 수 있다. 본 명세서에 개시된 경화제를 사용함으로써, 본 발명의 무정형 플루오로중합체는 이들 보조제의 사용 없이 경화될 수 있거나, 브롬, 요오드, 또는 니트릴 말단 기가 필요 없이, 이들 보조제를 사용하여 경화될 수 있다. 다시 말해, 경화성 조성물에는 전형적인 보조제가 실질적으로 없다 (1, 0.5, 또는 심지어 0.1 중량% 미만 또는 심지어 겉출 한도 미만). 이는 보조제 비용, 플루오르화 중합체와의 불상용성, 및 가공에 대한 영향 (예를 들어, 조성물의 유출(bleeding out), 주형 파울링(mold fouling)) 때문에 유리할 수 있다.

[0069] 경화성 조성물은, 탄성중합체 조성물의 제조에 보통 사용되는 유형의 매우 다양한 첨가제, 예를 들어 안료, 충

전체 (예를 들어, 카본 블랙), 기공-형성제, 및 본 기술 분야에 공지된 것들을 또한 함유할 수 있다.

[0070] 경화성 무정형 플루오로중합체 조성물은 통상적인 고무 가공 설비에서 무정형 플루오로중합체 및 경화제를, 다른 성분들 (예를 들어, 산 수용체, 오늄 화합물, 퍼옥사이드 및/또는 추가적인 첨가제)과 함께 혼합하여, 본 기술 분야에서 "컴파운드"(compound)로 또한 지칭되는, 고체 혼합물, 즉, 추가 성분을 함유하는 고체 중합체를 제공함으로써 제조될 수 있다. 성분들을 혼합하여, 다른 성분들을 함유하는 그러한 고체 중합체 조성물을 생성하는 이러한 공정을 전형적으로 "컴파운딩"(compounding)이라고 부른다. 그러한 설비에는 고무 밀(mill), 내부 혼합기, 예컨대 밴버리(Banbury) 혼합기, 및 혼합 압출기가 포함된다. 혼합 중에 혼합물의 온도는 전형적으로 약 120°C 초과로 상승하지 않을 것이다. 혼합 중에 성분들 및 첨가제는 생성되는 플루오르화 중합체 "컴파운드" 또는 중합체 시트 전체에 균일하게 분포된다. 이어서, "컴파운드"를 주형, 예를 들어 공동(cavity) 또는 이송 주형(transfer mold) 내에서 프레싱하거나 압출한 후에 오븐-경화시킬 수 있다. 대안적인 실시 형태에서, 경화는 오토클레이브(autoclave) 안에서 수행될 수 있다.

[0071] 경화는 전형적으로 경화성 무정형 플루오로중합체 조성물을 열-처리함으로써 달성된다. 유효 온도 및 유효 시간으로 열-처리를 수행하여 경화된 플루오로탄성중합체를 생성한다. 경화된 플루오로탄성중합체를 기계적 특성 및 물리적 특성에 대해 조사함으로써 최적 조건을 시험할 수 있다. 전형적으로, 경화는 120°C 초과 또는 150°C 초과의 온도에서 수행된다. 전형적인 경화 조건은 160°C 내지 210°C 또는 160°C 내지 190°C의 온도에서의 경화를 포함한다. 전형적인 경화 기간은 3 내지 90분을 포함한다. 경화는 바람직하게는 압력 하에서 수행된다. 예를 들어, 10 내지 100 바의 압력을 가할 수 있다. 경화 공정이 완전히 완결되는 것을 보장하기 위하여 후 경화(post curing) 사이클이 적용될 수 있다. 후 경화는 170°C 내지 250°C의 온도에서 1 내지 24시간의 기간 동안 수행될 수 있다.

[0072] 경화성 조성물 내의 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 121°C에서 대형 로터 (ML 1+10)를 사용하여 MV 2000 기기 (미국 오하이오주 소재의 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies)로부터 입수가능함)에 의해 ASTM D1646-06 타입 A에 따른 무니(Mooney) 점도를 갖는다. 경화 시에, 본 명세서에 개시된 경화제를 사용하여, 무정형 플루오로중합체는 탄성중합체로 되어, 비-유동 플루오로중합체로 되고, 무한한 점도를 갖는다 (따라서, 측정가능한 무니 점도를 갖지 않는다).

[0073] 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 경화제 및 무정형 플루오로중합체를 포함하는 경화 시스템은 전형적인 요오드/브롬 및 보조제 함유 퍼옥사이드 경화 시스템의 내화학성을 나타낼 수 있는 동시에, 브롬 또는 요오드의 결여로 인해, 통상적인 이들 요오드 또는 브롬 함유 플루오로탄성중합체의 불량한 내열성을 향상시키며, 따라서, 충분한 내열성 및 내화학성을 동시에 갖는 경화된 플루오로중합체를 생성한다.

[0074] 경화된 플루오로탄성중합체는, 특히 자동차, 화학 가공, 반도체, 항공우주, 및 석유 산업 응용에서, 시일 (seal), 개스킷, 및 성형 부품으로서 특히 유용하다.

[0075] 예시적인 실시 형태는 하기를 포함한다:

[0076] 실시 형태 1.

[0077] (i) 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체 - 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체를 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있고, 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체에는 브롬, 요오드, 및 니트릴이 실질적으로 없음 -; 및

[0078] (ii) 적어도 하나의 올레핀성 수소를 갖는 말단 올레핀을 포함하는 경화제

[0079]를 포함하는 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0080] 실시 형태 2. 퍼옥사이드를 추가로 포함하는, 실시 형태 1의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

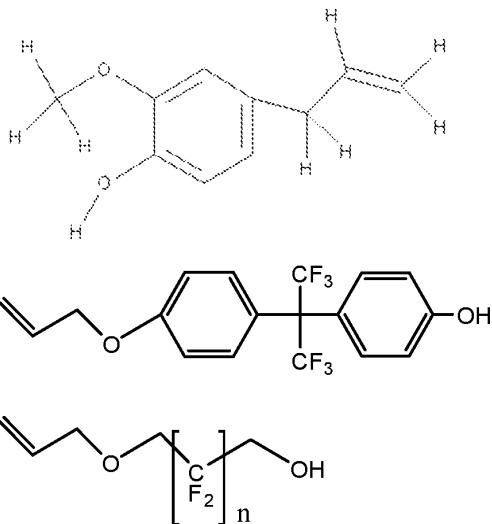
[0081] 실시 형태 3. 경화제는 페놀성 기를 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0082] 실시 형태 4. 경화제는 비-방향족 올레핀성 알코올을 포함하는, 실시 형태 1 및 실시 형태 2 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

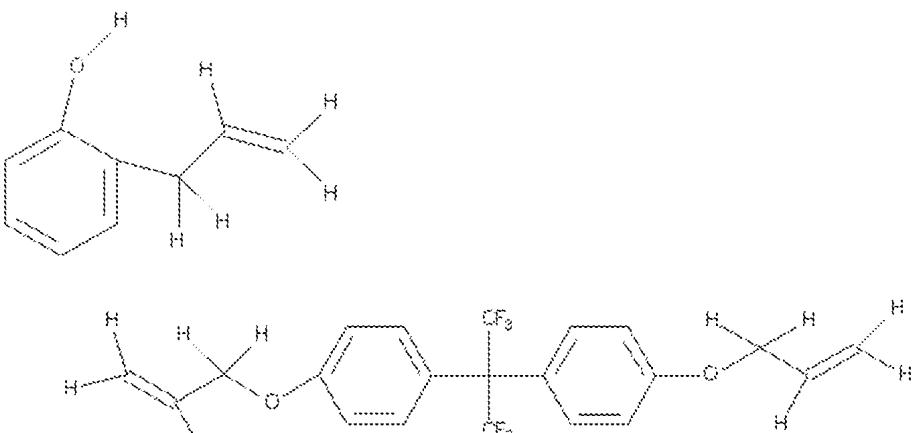
[0083] 실시 형태 5. 경화제는 다이-비닐 및 다이-알릴 화합물 중 적어도 하나로부터 선택되는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0084] 실시 형태 6. 경화제는 화학식  $CX_1X_2=CX_3-R$  (여기서,  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$ 은 독립적으로 H, Cl, 및 F로부터 선택되고;  $X_1$ ,  $X_2$ , 및  $X_3$  중 적어도 하나는 H이고; R은 알코올, 아민, 티올, 카르복실산, 및 올레핀으로부터 선택되는 밀단 기를 포함하는 1가 기임)을 갖는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0085] 실시 형태 7. 경화제는



[0086]



[0087]

[0088] 및 이들의 조합 (여기서, n은 1 내지 10의 정수임) 중 적어도 하나로부터 선택되는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0089] 실시 형태 8. 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체의 골격을 따라 탄소-탄소 이중 결합을 포함하거나 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체의 골격을 따라 탄소-탄소 이중 결합을 형성할 수 있는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0090] 실시 형태 9. 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 (i) VDF 및 HFP의 인접한 공중합 단위; (ii) 산성 수소 원자를 갖는 플루오르화 공단량체 및 VDF의 공중합 단위; (iii) 산성 수소 원자를 갖는 플루오르화 공단량체 및 TFE의 공중합 단위; 및 (iv) 이들의 조합을 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0091] 실시 형태 10. 산성 수소 원자를 갖는 플루오르화 공단량체는 트라이플루오로에틸렌; 비닐 플루오라이드; 3,3,3-트라이플루오로프로펜-1; 펜타플루오로프로펜; 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜으로부터 선택되는, 실시 형태 8의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

[0092] 실시 형태 11. 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체는 (i) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌; (ii) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 예를 들어 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르); (iii) 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌; (iv) 헥사플루

오포프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 비닐리덴 플루오라이드; (v) 혼사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드, (vi) 비닐리덴 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르; (vii) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, (viii) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 하이드로펜타플루오로에틸렌 및 선택적으로, 테트라플루오로에틸렌; (ix) 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌, 및 3,3,3-트라이플루오로프로펜; (x) 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌; (xi) 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 및 선택적으로 3,3,3-트라이플루오로프로필렌; (xii) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬 알릴 에테르, (xiii) 비닐리덴 플루오라이드, 및 퍼플루오로알킬 알릴 에테르; (xiv) 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르, (xv) 비닐리덴 플루오라이드 및 퍼플루오로알킬옥시알릴 에테르; 및 (xvi) 이들의 조합으로부터 유도되는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.

- [0093] 실시 형태 12. 보조제가 실질적으로 없는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0094] 실시 형태 13. 유기오늄 화합물을 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0095] 실시 형태 14. 유기오늄 화합물은 포스포늄 또는 설포늄 중 적어도 하나로부터 선택되는, 실시 형태 13의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0096] 실시 형태 15. 산 수용체를 추가로 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0097] 실시 형태 16. 산 수용체는 산화마그네슘, 산화납, 산화칼슘, 수산화칼슘, 2염기성 인산납, 산화아연, 탄산바륨, 수산화스트론튬, 탄산칼슘, 및 하이드로탈사이트 중 적어도 하나로부터 선택되는, 실시 형태 15의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0098] 실시 형태 17. 퍼옥사이드는 2,5-다이메틸-2,5-다이(t-부틸퍼옥시)-헥산, 다이쿠밀 퍼옥사이드, 다이(2-t-부틸퍼옥시아이소프로필)벤젠, 및 이들의 조합 중 적어도 하나로부터 선택되는, 실시 형태 2 내지 실시 형태 16 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0099] 실시 형태 18. 부분 플루오르화 무정형 플루오로중합체 100부당 1 내지 10 밀리몰의 경화제를 포함하는, 전술한 실시 형태들 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물.
- [0100] 실시 형태 19. 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 경화된 조성물을 포함하는 물품.
- [0101] 실시 형태 20.
- [0102] 실시 형태 1 내지 실시 형태 18 중 어느 하나의 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물을 제공하는 단계; 및
- [0103] 경화성 부분 플루오르화 중합체 조성물을 경화시키는 단계
- [0104] 를 포함하는 부분 플루오르화 탄성중합체의 제조 방법.
- [0105] **실시예**
- [0106] 본 발명의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그의 양과 더불어 다른 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0107] 모든 재료는, 예를 들어 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 달리 언급되거나 명백하지 않다면, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0108] 이들 약어가 하기 실시예에 사용된다: phr = 고무 100부당 부(part per hundred rubber); g = 그램, kg = 킬로그램; min = 분; mol = 몰; hr = 시간, °C = 섭씨 도; mL = 밀리리터; L = 리터; mm = 밀리미터; kN = 킬로뉴턴; kPa = 킬로파스칼; GC/MS = 기체 크로마토그래피 질량 분석법; Pa = 파스칼; psig = 제곱인치당 파운드; LC/UV= 액체 크로마토그래피 자외선 검출; 및 phr = 고무 (또는 무정형 중합체) 100부당 부.

[0109]

재료

명칭	설명
TFE	테트라플루오로에틸렌
VDF	비닐리NFL루오라이드
HFP	헥사플루오로프로필렌
P	프로필렌
BTFE	브로모트라이플루오로에틸렌
VDF/HFP	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Co.)로부터 상표명 “쓰리엠 디아네온 초고점도 플루오로탄성 중합체(3M Dyneon Ultra High Viscosity Fluoroelastomer) FC-2299”로 구매 가능한 VDF/HFP 공중합체
VDF/BTFE/MA31	“VDF/BTFE/MV31의 제조”에 따라 제조된 VDF/BTFE 빛 $CF_3=CFCF_2OC_3F_6OCF_3$ (MA31)의 무정형 공중합체
VDF/TFE/P #1	“VDF/TFE/P#1의 제조”에 따라 제조된 내연기성 무정형 플루오로중합체 35 몰% VDF/40 몰% TFE/ 25 몰% P
VDF/TFE/P #2	일본 도쿄 소재의 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 상표명 AFLAS 200P로 구매 가능한 VDF/TFE/P의 무정형 공중합체.
VDF/TFE/HFP	VDF/TFE/HFP의 제조”에 따라 제조된 무정형 공중합체 VDF/TFE/HFP 삼원공중합체
카본 블랙	미국 매사추세츠주 보스턴 소재의 캐보트(Cabot)로부터 구매 가능한 N990 카본 블랙
실리카 충전제	미국 매사추세츠주 프레데릭 소재의 유에스 실리카(US Silica)로부터 상표명 “MIN-U-SIL 5”로 구매 가능함
오늘 1	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매 가능한 트라이페닐벤질포스포늄 클로라이드 경화 충전제
오늘 2	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠으로부터 상표명 “다이나마르(Dynamar) FX 5166”으로 구매 가능한 유기포스포늄 경화 충전제.
유제놀	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매 가능한 말단 올레핀, 4-알릴-2-메톡시베놀
$CH_2=CHCH_2-OCH_2C_4F_9CH_2-OH$ (OFHDAE)	“옥타플루오로헥산 디아울의 경화성 알릴 에테르 ( $CH_2=CHCH_2-OCH_2C_4F_9CH_2-OH$ )”에 따라 제조된 말단 올레핀
BF6DAE	“비스페놀 AF의 경화성 디아일릴 에테르 (BF6DAE)”에 따라 제조된 말단 올레핀
BF6MAE	“비스페놀 AF의 경화성 모노알릴 에테르 (BF6MAE)”에 따라 제조된 말단 올레핀
4-하이드록시벤조페놀	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 구매 가능한 오늘 암정제
페옥사이드	미국 코네티컷주 노워크 소재의 알티.반더빌트 컴퍼니 인크.(R.T.Vanderbilt Company, Inc.)로부터 상표명 “바록스(VAROX) DBPH-50”으로 구매 가능한 페옥사이드
하이드로탈사이트	산 수용체. 일본 도쿄 소재의 교와 케미칼(Kyowa Chemical)로부터 상표명 “DHT-4A”로 구매 가능한, 일반식 $Mg_2Al_2CO_3(OH)_6 \cdot 4(H_2O)$ 의 총상 이중 하이드록사이드
MgO	산 수용체. 미국 오하이오주 아크론 소재의 아크로켐 코포레이션(Akrochem Corp.)으로부터 상표명 “엘라스토마그(ELASTOMAG) 170”으로 구매 가능한 산화마그네슘 분말
Ca(OH) <sub>2</sub>	산 수용체. 독일 만하임 소재의 라인케미(RheinChemie)로부터 상표명 “레노피트(Rhenofit) CF”로 구매 가능한 수산화칼슘

[0110]

VDF/BTFE/MA31의 제조

[0111]

무산소 조건 하에 4 리터 케틀(kettle)에 3400 mL의 탈이온수를 충전하였다. 12 g의  $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 를 유화제로서 첨가하였다. 90°C로 가열한 후에 40 g의 테트라플루오로에텐 (TFE), 77 g의 VDF, 3 g의 1-브로모트라이플루오로에텐 (BTFE)을 첨가하고 140 g의 퍼플루오로-4,8-다이옥사-1-노넨 (MA31, 미국 특허 제 5,891,965호 (웜(Worm) 등)에서의 “PMEAЕ”와 유사하게 제조됨)을 예비 에멀젼으로서 첨가하였다 (국제특허 공개 WO200149752호에 기재됨). 280 mL의 탈이온수에 용해된 1.4 g의 암모늄 퍼옥소다이설페이트 (APS)를 연속적 투입에 의해 첨가하여 반응을 개시하였다. 10 바의 압력 및 90°C에서 200 g의 TFE, 380 g의 VDF, 6.2 g의 BTFE, 560 g의 MA31 (예비 에멀젼으로서)을 190 min의 기간에 걸쳐 공급하였다. 생성된 라텍스는 고형물 함량이 27%였고, 이를 12 g의  $MgCl_2$ 에 의해 응고시켰다. 생성된 1.1 kg의 중합체를 130°C에서 건조하였다.

[0112]

생성된 중합체의 조성은 13.5 몰%의 MV31, 69.7 몰%의 VDF, 16.1 몰%의 TFE, 및 0.7 몰%의 BTFE였다. (DSC에 의한) 유리 전이 온도는  $T_g = -42^\circ\text{C}$ 였고 무니 점도 ( $1+10'$ ,  $121^\circ\text{C}$ )는 51이었다.

[0113]

비스페놀 AF의 경화성 디아일릴 에테르 (BF6DAE)

[0114]

기계적 교반기, 응축기 및 열전쌍이 구비된 3구 1 리터 동근 바닥 플라스크에, 4 g의 탈이온수 (DI 수) 및 250 g의 글라임 중에 용해된, 100 g, 0.3 mol의  $HO-C_6H_4C(CF_3)_2C_6H_4-OH$ , 117 g, 0.97 mol의 알릴 브로마이드, 12 g,

0.04 mol의 테트라부틸 암모늄 브로마이드를 충전하였다. 용액을 교반하고 50°C로 가열하였다. 34 g의 탈이온수 중에 용해된 53 g, 0.94 mol의 KOH의 용액을 30 min에 걸쳐 적가하여 침전물을 얻었고 온도를 62°C로 증가시켰다. 반응물을 2 hr 동안 65°C로 가열한 후에 25°C로 냉각하였다. 상부 글라임 용액 상을 제거하여 등근 바닥 플라스크에 넣고 대기압 중류에 의해 글라임을 제거하였다. 점성 생성물을 100 g 메틸 tert-부틸 에테르에 용해시키고 유리 트레이 상에 놓고, 용매를 증발시키고, 이어서 진공 오븐에서 60°C/1.6 kPa (12 토르(torr))에서 20시간 동안 가열하여 124 g의 점성 생성물을 정량적 수율로 단리하였다. LC/UV 분석은 하기의 몰%를 제공하였다: 91.6%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  및 1.4%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ . 중합체 내로의 혼입을 더 잘 촉진하기 위해, 합성된 그대로의 재료를 50% 고형물 농도로 메탄을 중에 희석하였다.

[0116] 비스페놀 AF의 경화성 모노알릴 에테르 (BF6MAE)

기계적 교반기, 응축기 및 열전쌍이 구비된 3구 2 리터 등근 바닥 플라스크에, 4 g의 탈이온수 및 500 g의 글라임 중에 용해된, 250 g, 0.7 mol의  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ , 30 g, 0.3 mol의 알릴 브로마이드, 5 g, 0.02 mol의 테트라부틸 암모늄 브로마이드를 충전하였다. 용액을 교반하고 50°C로 가열하였다. 18 g의 탈이온수 중에 용해된 16 g, 0.3 mol의 KOH의 용액을 15 min에 걸쳐 적가하여 침전물을 얻었고 온도를 62°C로 증가시켰다. 반응물을 1 hr 동안 65°C로 가열한 후에 25°C로 냉각하였다. 상부 글라임 용액 상을 제거하여 등근 바닥 플라스크에 넣고 50°C/2 토르에서 회전 증발시켰다. 그 후에, 1시간 동안 진공 펌프를 사용하여 0.13 kPa (1 토르)에서 50°C로 가열한 다음, 400 g의 클로로포름을 첨가하고 슬러리를 20 hr 동안 교반하였다. 슬러리를 여과하고 용액을 50°C/20 토르에서 회전 증발시켜, 50 g의 점성 유성 생성물을 단리하였다. 고형물에 대해 수행된 두 번째 클로로포름 추출에 의해 21 g의 추가적인 유성 생성물을 76% 수율로 얻었다. LC/UV 분석은 하기의 몰%를 제공하였다: 66.8%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ , 6.6%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 및 23.7%의  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ . 알릴 에테르 페닐 헥사플루오로플루오로아이소프로필리덴 폐놀의 단리는, 비극성 용매로서의 헵탄으로 먼저 용리하고 극성 용매로서의 에틸 아세테이트로 종료하여, 실리카 젤 칼럼을 갖는 플래시 크로마토그래피 (미국 캘리포니아주 산타 클라라 소재의 아날로직스 컴퍼니(Analogix Co.)의 상표명 "인텔리플래시 (INTELLIFLASH) 280"으로 입수가능함)에 의해 수행하였다. LC/UV 분석은 99.23 몰%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 를 제공하였다. 중합체 내로의 혼입을 더 잘 촉진하기 위해, 합성된 그대로의 재료를 50% 고형물 농도로 메탄을 중에 희석하였다.

[0118] 옥타플루오로헥산 다이올의 경화성 알릴 에테르 (OFHDAE /  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2-\text{OH}$ )

기계적 교반기, 응축기 및 열전쌍이 구비된 3구 500 ml 등근 바닥 플라스크에 50 g, 0.19 mol의  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2-\text{OH}$  (엑스플루오르 리서치 코포레이션(Exflour Research Corporation)으로부터 입수가능함) 및 150 g의 메틸-t-부틸 에테르를 충전하였다. 용액을 교반하고, 26 g의 탈이온수 중에 용해된 12 g, 0.18 mol의 KOH의 용액을 첨가한 후에, 3 g의 탈이온수 중에 용해된 2 g, 0.01 mol의 테트라부틸 암모늄 브로마이드를 첨가하였다. 용액을 교반하고 50°C로 가열하고 22 g, 0.18 mol의 알릴 브로마이드를 20 min에 걸쳐 적가하고 50°C에서 2 hr 동안 유지한 후에 25°C로 냉각하였다.

상부 메틸-t-부틸 에테르 용액 상을 제거하여 등근 바닥 플라스크에 넣고, 회전 증발기를 사용하여 50°C/1.33 kPa (10 토르)에서 증발시켰다. 55 g의 헥산을 생성물 혼합물에 충전하고 교반하여 2개의 상을 얻었다. 하부 상을 추가로 50 g의 헥산으로 추출하였다. 하부 상을 클로로포름으로 2회 세척하여 원하는 생성물을 추출하고 여과하여 불용성 출발 다이올을 제거하였다. 클로로포름 용액을 제거하고 등근 바닥 플라스크에 넣고, 회전 증발기를 사용하여 55°C/10 토르에서 증발시켜 19 g의 생성물 혼합물을 단리하였다. GC/MS 분석은 하기의 몰%를 제공하였다: 84%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2-\text{OH}$ , 12.5%의  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  및 3.9%의  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2-\text{OH}$ . 중합체 내로의 혼입을 더 잘 촉진하기 위해, 합성된 그대로의 재료를 50% 고형물 농도로 메탄을 중에 희석하였다.

[0121] VDF/TFE/HFP의 제조

2,000 갤런 (7,570 L) 케틀에 13,180 파운드 (5,978 kg)의 탈이온수, 50 파운드 (22.6 kg)의, 인산수소칼륨의 50% 수용액, 2 파운드 (0.9 kg)의 헥사메틸다이실란을 충전하고, 이어서 용액을 160°F로 가열하였다. 교반은 100 rpm으로 설정하였다. 케틀을 155 파운드 (70 kg)의 HFP, 38 파운드 (17 kg)의 VDF 및 53 파운드 (24 kg)의 TFE로 130 psig (896 kPa)의 압력으로 가압하였다. 12 파운드 (5 kg)의 암모늄 퍼설페이트로 중합을 개시하

였다. 반응이 시작하였을 때 1/0.739/1.330의 비로 VDF/TFE/HFP를 첨가하여 압력을 130 psig (896 kPa)에서 유지하였다. 160°F (71°C)의 반응 온도를 유지하였다. 1,726 파운드 (783 kg)의 VDF를 첨가하였을 때 HFP 밸브를 닫고, 70 파운드 (32 kg)의 VDF가 첨가될 때까지, 추가적인 양의 VDF 및 TFE를 VDF/TFE = 1.4/1의 비로 첨가하였다. 라텍스에는 응고물이 없었으며 고형물 함량이 대략 28%였다. 염화마그네슘으로 응고시키고, 탈이온수로 세척하고, 0.5 중량% 미만의 수분 함량에 도달할 때까지 266°F (130°C)에서 오븐 건조하여 중합체를 단리하였다.

[0123] VDF/TFE/P#1의 제조

[0124] 2,000 갤런 (7,570 L) 케틀에 12,940 파운드 (5,869 kg)의 탈이온수 및 50 파운드 (23 kg)의, 인산수소칼륨의 50% 수용액을 충전하고, 이어서 용액을 160°F (71°C)로 가열하였다. 교반은 100 rpm으로 설정하였다. 케틀을 189 파운드 (86 kg)의 VDF 및 111 파운드 (50 kg)의 TFE로 220 psig (1,516 kPa)의 압력으로 가압하였다. 이어서 60 파운드 (27 kg)의 암모늄 페설레이트로 중합을 개시하였다. 반응이 시작하였을 때 1/1.885/0.394의 비로 VDF/TFE/프로필렌을 첨가하여 압력을 220 psig에서 유지하였다. 160°F (71°C)의 반응 온도를 유지하였다. 1,487 파운드 (674 kg)의 VDF를 첨가하였을 때 VDF 밸브를 닫고, 40 파운드 (18 kg)의 TFE가 첨가될 때까지, 추가적인 양의 TFE 및 프로필렌을 TFE/P = 4:1의 비로 첨가하였다. 라텍스에는 응고물이 없었으며 고형물 함량이 대략 27%였다. 염화마그네슘으로 응고시키고, 탈이온수로 세척하고, 0.5 중량% 미만의 수분 함량에 도달할 때까지 280°F (138°C)에서 건조하여 중합체를 단리하였다.

[0125] 방법

[0126] 경도:

[0127] ASTM D-2240 (2010)에 따라 그리고 표 2 및 표 3에 표시된 바와 같이 후 경화된 샘플에 대해 경도 쇼어 A (2")를 측정하였다.

[0128] 인장 강도 및 연신율:

[0129] 표 2 및 표 3에 표시된 바와 같이 200 mm/min의 일정한 크로스 헤드 변위 속도에서 DIN 53504 (2009) (S2 DI E)에 따라 1 kN 로드 셀을 갖는 기계적 인장 시험기 (미국 매사추세츠주 노우드 소재의 인스트론(Instron))를 사용하여, 후 경화된 샘플에 대해 인장 강도 및 연신율을 결정하였다.

[0130] 경화 유동학

[0131] 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 몬сан토 컴퍼니(Monsanto Company)에 의해 상표명 몬сан토(Monsanto) 무빙 다이 레오미터(MDR) 모델 2000으로 시판되는 레오미터를 사용하여, 177°C에서 예열 없이 30분의 경과 시간 및 0.5도의 아크(arc)에서 ASTM D 5289-93a에 따라, 경화되지 않은, 배합된 샘플을 사용하여 경화 리올로지 시험을 수행하였다. 평탄역 또는 최대 토크가 얻어지지 않은 경우 명시된 기간 동안 얻어진 최고 토크 ( $M_H$ ), 및 최소 토크 ( $M_L$ )를 둘 모두 측정하였다. 토크가  $M_L$ 을 초과하여 2 단위 증가하는 시간 ( $t_s2$ ), 토크가  $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ 과 동일한 값에 도달하는 시간 ( $t' 50$ ), 및 토크가  $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ 에 도달하는 시간 ( $t' 90$ )뿐만 아니라  $M_L$  및  $M_H$ 에서의 tan(델타)를 또한 측정하였다. Tan(델타)는 인장 저장 탄성률에 대한 인장 손실 탄성률의 비와 같다 (더 낮은 tan(델타)는 더 탄성임을 의미한다). 0-링 성형 및 압축 변형

[0132] 단면 두께가 0.139 인치(3.5 mm)인 0-링을 성형(177°C에서 15 min 경화)한 후에, 16 hr 동안 232°C에서 공기 중에서 후 경화시켰다. ASTM 395-89 방법 B에 기재된 바와 유사한 방법에 따라 표 2 및 표 3에 따른 다양한 시간 및 온도에서 25%의 초기 휨(deflection)으로 0-링에 대해 압축 변형 시험을 행하였다 (삼중 실험으로 분석함).

[0133] 각각의 실시예 (E) 및 비교예 (CE)에 대해, 표 1에 나타나 있는 바와 같은 사용된 성분의 양 (고무 100부당 양이 팔호 안에 열거됨)을 2-를 밀에서 컴파운딩하였다. 상기에 기재된 시험 방법을 사용하여 각각의 실시예 및 비교예에 대해 경화 유동학 평가를 수행하였다. 결과는 표 2 및 표 3에 나타나 있다. 0-링을 성형하고, 경화시키고 (177°C에서 15 min 동안 프레스 경화시키고 232°C에서 16 hr 동안 후 경화시킴), 상기에 기재된 바와 같은 "0-링 성형 및 압축 변형" 방법을 사용하여 평가하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

[0134]

[표 1]

샘플	고무	말단 올레핀	오늘	산 수용체	페록사이드	카본 블랙
E1	VDF/HFP (100)	유제놀 (2)	오늘1 (1)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30
E2	VDF/HFP (100)	유제놀 (2)	오늘2 (1.5)	하이드로틸사이트 (6)	2.5	30
E3	VDF/HFP (100)	OFHDAE (4.4)	오늘2 (3)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30
E4**	VDF/HFP (100)	BF6DAE (4.4)	오늘2 (1.5)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30
E5	VDF/HFP (100)	BF6MAE (4.3)	오늘1 (1)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	없음	30
E6	VDF/HFP (100)	BF6MAE (4.3)	오늘1 (1)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30
E7	VDF/HFP (100)	유제놀 (2)	오늘2 (1.5)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	없음	대신에 실리카 충전제 (30)
E8	VDF/TFE/P #1(100)	유제놀 (2)	오늘2 (3)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30
E9	VDF/TFE/P #2(100)	유제놀 (2)	오늘2 (1.5)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6)	2.5	30
E10*	VDF/TFE/P #2(100)	유제놀 (2)	아무것도 첨가되지 않음*	Ca(OH) <sub>2</sub> (6)	2.5	30
CEA	VDF/TFE/P #2(100)	유제놀 (2)	아무것도 첨가되지 않음*	없음	2.5	30
E11	VDF/BTFE/M A31 (100)	유제놀 (2)	오늘2 (1.5)	Ca(OH) <sub>2</sub> (6) MgO (3)	2.5	30

\* = 1H-NMR 분석은 VDF/TFE/P #2 (AFLAS 200P)가 오늘을 함유함을 나타낸다. 조합된 1D 및 2D <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 데이터를 사용하여 테트라부틸암모늄 양이온성 화학종을 갖는 소량의 성분 (0.36 중량%의 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>(+)</sup>)의 존재를 양성으로 확인하였다.

\*\* = 2 phr 4-하이드록시벤조페논을 또한 함유함.

[0135]

[0136]

[표 2]

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
M <sub>L</sub> (in-lb (N-m))	4.37	4.32	5.4	2.94	3.46	4.09	5.52	1.13
M <sub>H</sub> (in-lb (N-m))	18.9	7.85	20.1	7.44	8.48	16.0	12.1	11.8
델타 토크	14.5	3.53	14.7	4.5	5.02	11.9	6.6	10.7
t <sub>50</sub> (min)	0.69	0.65	0.4	0.48	0.49	0.43	0.51	1.49
t'50 (min)	1.61	0.58	1.24	0.54	0.51	0.89	0.73	3.13
t'90 (min)	5.54	3.25	4.98	6.86	1.97	5.74	3.33	8.05
M <sub>H</sub> 에서 Tan(델타)	0.046	0.118	0.047	0.152	0.168	0.048	0.104	0.100

NT = 시험하지 않음

[0137]

[표 3]

	E9	E10	CEA	E11
M <sub>L</sub> (in-lb (N-m))	1.4	1.48	1.3	1.75
M <sub>H</sub> (in-lb (N-m))	17.96	10.37	1.97	14.08
델타 토크	16.56	8.89	0.67	12.33
t <sub>50</sub> (min)	1.02	2.63	해당 없음	1.5
t'50 (min)	3.14	4.88	3.16	3.78
t'90 (min)	8.37	9.87	8.79	8.53
M <sub>H</sub> 에서 Tan(델타)	0.037	0.087	0.507	0.064

NT = 시험하지 않음

[0138]

[0140]

[표 4]

	E1	E3	E4	E5	E7	E8	E9	E11
인장 강도 (psi)	2939	2516	2289	2820	1873	2405	2956	1477
인장 강도 (psi) 50°C에서 72 hr 열 노화	1911	2463	1901	1872	NT	NT	NT	NT
인장 강도 (psi) 250 °C에서 168 hr 증기 노화	903	NT	NT	1009	NT	NT	NT	NT
파단 연신율 (%)	171	71	124	117	132	112	100	64
파단 연신율 (%) 250°C에서 72 hr 열 노화	167	61	86	103	NT	NT	NT	NT
파단 연신율 (%) 168 hr 증기 노화	28	NT	NT	17	NT	NT	NT	NT
100% 탄성률 (psi)	1451	NT	1741	2335	1505	2064	2956	NT
100% 탄성률 (psi) 50°C에서 72 hr 열 노화	1247	NT	NT	1224	NT	NT	NT	NT
경도 (쇼어 A)	80	84	85	79	80	81	81	84
경도 (쇼어 A) 50°C에서 72 hr 열 노화	82	NT	89	86	NT	NT	NT	NT
경도 (쇼어 A) 168 hr 증기 노화	90	NT	NT	89	NT	NT	NT	NT
압축 변형 % (200°C에서 72 hr) 232°C에서 16 hr 후 경화	34	63	65	34	37	47	65	59
압축 변형 % (230°C에서 72 hr). 232°C에서 16 hr 후 경화	59	93	102	83	NT	86	94	NT

NT = 시험하지 않음

[0141]

본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되어서는 안 된다.

[0142]