(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C08J 3/16 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C08F 6/22 (2006.01)
C08F 14/18 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0012640
(43) 공개일자 2007년01월26일

(21) 출원번호 10-2006-7015086
(22) 출원일자 2006년07월26일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/043916
국제출원일자 2004년12월29일
(87) 국제공개번호 WO 2005/066218
국제공개일자 2005년07월21일

(30) 우선권주장 60/533,462 2003년12월30일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 반 굴 기
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터
버슈어 앨런
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터
그루터트 워너 엠 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 334273엠 센터

(74) 대리인 강승옥
김성기

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 플루오로중합체 응집 방법 및 조성물

(57) 요약

오늄 화합물을 사용하여 중합체 입자를 포함하는 라텍스를 응집하는 것을 포함하는 퍼할로겐화 엘라스토머의 제조 방법을 제공하며, 그 중합체 입자는 하나 이상의 퍼할로겐화 공단량체(들) 및 하나 이상의 경화 부위 단량체의 상호중합 단위로 필수적으로 이루어지며, 여기에서, 응집은 금속 이온 또는 금속염이 필수적으로 없는 상태에서 수행된다. 또한, 엘라스토머가 추가의 성분의 첨가 없이 경화할 수 있으며, 조성물은 필수적으로 금속 이온 및 금속염이 없는, 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도되고 오늄 화합물로 응집된 상호중합 단위를 포함하는 경화성 퍼할로겐화 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 조성물이 제공된다. 또한, 플루오로중합체 제품 및 플루오로중합체 조성물 및 제품의 제조 방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

응집제로써 오늄 화합물을 사용하여 중합체 입자를 포함하는 라텍스를 응집시키는 단계를 포함하는 퍼할로겐화 중합체의 제조 방법에 있어서, 중합체 입자는 주로 하나 이상의 퍼할로겐화 공단량체(들) 및 하나 이상의 경화 부위 단량체의 상호중합 단위(interpolymerized units)로 이루어지며, 응집은 주로 금속 이온 또는 금속염 없이 수행되며, 임의로 라텍스는 플루오르화 유화제가 실질적으로 없는 시스템에서 제조되는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체를 세척하는 단계 및 임의로 중합체를 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 오늄 화합물이 하기 식으로 표시되는 것인 방법:

$R_kQ^{(+)}X^{(-)}$

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 알케닐기이고, Q는 N, P, S, As, Sb이며; k는 Q의 원자가보다 1 크고; X 는 OH, Br, Cl, HCOO, R'COO 또는 OR'(여기서, R'는 플루오르화되거나 플루오르화되지 않을 수 있는 C_1-C_{10} 알킬임)이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 오늄 화합물이 암모늄, 포스포늄 및 술포늄으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 오늄 화합물이 테트라알킬오늄 히드록시드, 테트라알킬오늄 알콕시드, 테트라알킬오늄 카르복실레이트 및 테트라부틸포스포늄 히드록시드로부터 선택되며, 테트라알킬오늄 중의 각각의 알킬기는 독립적으로 C_1-C_{10}인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 라텍스는 하나 이상의 경화 부위 단량체와 함께 하나 이상의 퍼플루오르화 공단량체(들)을 플루오르화 유화제 및 개시제로 중합하여 제조하며, 임의로 개시제는 암모늄 퍼술페이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 중합은 수성 매질에서 수행되는 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 경화 부위 단량체는 질소 함유 경화 부위 단량체, 니트릴 함유 경화 부위 단량체 또는 할로겐화 경화 부위 단량체로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 중합체는 질소 함유 경화 부위 단량체를 포함하며 추가 성분의 첨가 없이 경화될 수 있는 것인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 중합체를 건조시키는 단계 및 중합체를 조형(shaping)하는 단계와, 임의로 건조, 조형된 중합체를 경화시키는 단계를 포함하며, 임의로 조형은 시이트, 호스, 개스킷, 또는 오링(O-ring)을 형성하는 것인 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 퍼플루오로중합체와 경화제를 블렌딩하는 단계를 더 포함하며, 임의로 경화제는 아미딘염, 퍼옥시드, 암모늄염, 암모니아 생성 화합물, 치환된 트리아진 유도체, 비치환된 트리아진 유도체, 퍼옥시드, 비스-아미노페놀, 비스-아미도옥심, 및 유기주석 화합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 퍼할로겐화 중합체가 약 10,000 ppb 미만의 금속 이온 및 금속염을 포함하는 것인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 퍼할로겐화 중합체가 약 1000 ppb 미만의 금속 이온 및 금속염을 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 경화 부위 단량체가 $CF_2=CFO(CF_2)_LCN$; $CF_2=CFO(CF_2)_uOCF(CF_3)CN$; $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$; $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_q(CF_2O)_yCF(CF_3)CN$; $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_rO(CF_2)_tCN$(여기서 L=2-12; q=0-4; r=1-2; y=0-6; t=1-4, 및 u=2-6임); 및 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐)으로부터 선택된 화합물인 방법.

청구항 15.

질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도되며 오늄 화합물로 응집된 상호중합 단위를 포함하는 경화성 퍼할로겐화 엘라스토머를 포함하는 엘라스토머 조성물로서, 엘라스토머는 추가 성분의 첨가 없이 경화될 수 있으며, 조성물은 실질적으로 금속 이온 및 금속염이 없는 엘라스토머 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머는 약 1000 ppb 미만의 금속 이온 및 금속염을 포함하는 조성물.

청구항 17.

제15항에 있어서, 오늄 화합물은 하기 식으로 표시되는 것인 조성물:

$R_kQ^{(+)}X^{(-)}$

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{20} 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 알케닐기이며, Q는 N, P, S, As, Sb이고; k는 Q의 원자가 보다 1 크며; X는 OH, Br, Cl, HCOO, R'COO 또는 OR'(여기서 R'는 플루오르화되거나 플루오르화되지 않을 수 있는 C_1-C_{10} 알킬임)이다.

청구항 18.

제15항에 있어서, 오늄 화합물은 암모늄, 포스포늄 및 술포늄으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 19.

제15항에 있어서, 오늄 화합물은 테트라부틸 포스포늄 히드록시드, 테트라부틸 포스포늄 아세테이트, 테트라부틸 포스포늄 클로라이드, 테트라부틸 포스포늄 브로마이드, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 20.

제15항에 있어서, 오늄 화합물은 테트라알킬 오늄, 테트라알킬오늄 히드록시드, 테트라알킬오늄 알콕시드, 테트라알킬오늄 카르복실레이트, 및 테트라부틸포스포늄 히드록시드, 또는 이들의 조합으로부터 선택되며, 테트라알킬오늄 내의 각각의 알킬기는 독립적으로 C_1-C_{10}인 조성물.

청구항 21.

제15항에 있어서, 질소 함유 경화 부위 단량체가 임의로 CF_2=CFO(CF_2)$_5$CN, CF_2=CFO(CF_2)$_L$CN; CF_2=CFO(CF_2)$_u$OCF(CF_3)CN; CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]$_q$(CF_2O)$_y$CF(CF_3)CN; 또는 CF_2=CF[$OCF_2CF(CF_3)$]$_r$O(CF_2)$_t$CN(여기서 L=2-12; q=0-4; r=1-2; y=0-6; t=1-4, 및 u=2-6임); 및 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐)으로 부터 임의로 선택된 니트릴 함유 단량체를 포함하는 것인 조성물.

청구항 22.

제15항에 있어서, 경화제를 더 포함하며, 임의로 경화제는 아미딘염, 퍼옥시드, 암모늄염, 암모니아 생성 화합물, 치환된 트리아진 유도체, 비치환된 트리아진 유도체, 퍼옥시드, 비스-아미노페놀, 비스-아미도옥심 및 유기주석 화합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 23.

제15항에 있어서, 플루오로중합체는 (i)테트라플루오로에틸렌, 및 (ii)퍼플루오르화 공단량체, 및 임의로 (iii)하나 이상의 퍼플루오로비닐에테르로부터 유도된 상호중합 단위를 포함하는 것인 조성물.

청구항 24.

(a) 제15항에 따른 조성물을 제공하는 단계; 및

(b) 조성물을 경화하는 단계를 포함하고,

임의로

(c) 경화 전에 조성물을 조형하는 단계를 포함하는 플루오로중합체의 제조 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 경화하기 전에 경화제를 조성물에 혼합하는 것을 더 포함하며, 임의로 경화제는 하나 이상의 아미딘염, 퍼옥시드, 암모늄염, 암모니아 생성 화합물, 치환된 트리아진 유도체, 비치환된 트리아진 유도체, 퍼옥시드, 비스-아미노페놀, 비스-아미도옥심 및 유기주석 화합물로부터 선택되는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 플루오로중합체의 응집 및 응집된 조성물에 관한 것이다.

배경기술

수성 에멀션 중합은 부분적으로 플루오르화된 공중합체의 경화성 조성물의 수성 라텍스를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 첫번째로 폴리-히드록시 화합물의 염 또는 폴리-히드록시 화합물 및 질소 또는 인 가황 성분을 함유하는 사차 화합물 혼합물을 첨가하고 두번째로 응집을 위한 산을 첨가하여 수성 라텍스로부터 비닐리덴 플루오라이드 및 하나 이상의 플루오르화 올레핀의 탄성 공중합체를 응집 및 단리 또는 분리하는 것이 또한 기술되어 있다.

산 세척을 통해 플루오로플라스틱으로부터 금속 이온을 제거하는 것은 알려져 있다 그러나, 이러한 용액은 플루오로엘라스토머의 경화 부위와 반응할 수 있고 및/또는 이들 경화 부위의 목적을 파괴 또는 효력을 제한할 수 있다. 일반적으로, 금속 이온은 플루오로중합체에서 발견되는 바람직하지 않은 불순물이다. 반도체 산업은 이러한 금속 이온이 특히 바람직하지 않다는 것을 알아내었다.

발명의 요약

본 발명자들은 실질적으로 금속염 및 금속 이온이 없는 퍼플루오로엘라스토머를 제공하는 용액을 발견하였다. 간단히, 본 발명은 응집제로써 오늄 화합물을 사용하여 중합체 입자를 포함하는 라텍스를 응집시키는 것을 포함하는 퍼할로겐화 엘라스토머의 제조 방법을 제공하며, 중합체 입자는 주로 하나 이상의 퍼할로겐화 공단량체(들) 및 하나 이상의 경화 부위 단량체의 상호중합 단위(interpolymerized units)로 이루어지며, 응집은 실질적으로 금속 이온 또는 금속염 없이 수행된다.

다른 양상에서, 본 발명은 하나 이상의 경화 부위 단량체의 상호중합 단위와 함께 하나 이상의 퍼할로겐화 또는 퍼플루오르화 공단량체(들)의 상호중합 단위로 중합체 라텍스를 제공하고, 오늄 화합물을 사용하여 라텍스를 응집하고, 여기에서 응집은 필수적으로 금속 이온 및 금속염이 없는 상태에서 수행되고, 응집된 라텍스를 세척하며, 임의로 응집된 라텍스를 건조하는 것을 포함하는 퍼플루오로엘라스토머와 같은 퍼할로겐화 엘라스토머의 제조 방법을 제공한다. 한 양상에서, 라텍스는 하나 이상의 경화 부위 단량체와 함께 하나 이상의 퍼할로겐화 또는 퍼플루오르화된 공단량체(들)을 수성 매질 내에서 플루오르화 유화제 및 개시제로 중합하여 제공될 수 있다.

다른 양상에서, 본 발명은 질소- 또는 니트릴- 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 포함하는 퍼플루오로중합체와 같은 경화성 퍼할로겐화 중합체를 포함하는 엘라스토머 조성물을 제공하며, 여기에서 중합체는 오늄 화합물로 응축되고, 중합체는 추가의 성분의 첨가 없이 경화할 수 있으며 조성물은 금속 이온 및 금속염이 필수적으로 없다.

다른 양상에서, 본 발명은 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 포함하는 퍼플루오로중합체와 같은 경화성 퍼할로겐화 중합체를 제공하며, 여기에서 중합체는 오늄 화합물로 응축되고; 임의로 추가의 성분의 첨가 없이 중합체를 경화하며, 조성물은 금속이온 및 금속염이 필수적으로 없고; 열을 통해 조성물을 경화하며; 임의로 경화된 조성물을 후 경화 및/또는 열 노화하는 것을 포함하는 플루오로중합체 조성물의 제조 방법을 제공한다.

금속 이온의 도입을 최소화하거나 제거하는 응집 방법을 제공하는 것이 본 발명의 한양상의 유리한 점이다. 필수적으로 금속 이온이 없고 필수적으로 금속염이 없는 경화성 플루오로중합체 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 다른 양상의 유리한 점이다. 자기 경화성(self-curable) 플루오로중합체 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 또 다른 양상의 유리한 점이다. 이 밖에, 본 발명의 플루오로중합체는 공지의 플루오로중합체 시스템과 비교시 일반적으로 개선된 경화 속도 및 개선된 스코치 안정성을 갖는다.

본 발명의 다른 특징 및 장점은 하기 본 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백해 질 것이다. 상기 명세서의 원리의 요약은 각각 설명된 구현예 또는 본 명세서의 모든 이행을 기술하고자 하는 것은 아니다. 하기의 상세한 설명은 여기에서 개시된 원리를 사용하여 특정한 바람직한 구현예를 더 구체적으로 예시하고자 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명으로, 유효량의 오늄 화합물이 퍼플루오로중합체 조성물을 응집하기 위해 사용될 수 있으며, 따라서, 선행 방법에서 전형적으로 사용된 금속 이온 및 금속염의 도입을 최소화하거나 예방할 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 양상에서 플루오르화 유화제 및 개시제로 수성 매질 내에서 하나 이상의 퍼플루오르화 단량체(들)을 하나 이상의 경화 부위 단량체(예컨대, 질소 함유 경화 부위 단량체)와 함께 중합하여 라텍스를 형성하는 것을 포함하는 퍼플루오로중합체의 제조 방법을 제공한다. 라텍스는 그후 유효량의 유기-오늄 화합물의 사용을 통해 응집되어 응집된 라텍스를 형성한다. 이 응집 조작은 최소 금속 이온 및 금속염으로 성취된다. 일반적으로 본 발명으로 금속 이온 및 금속염의 도입을 방지하는 것이 바람직하다. 농축 후, 응집 라텍스는 1회 이상 세척되며, 세척된 라텍스는 필요할 때 건조될 수 있다. 이러한 세척은 중합 공정으로부터 생성한 음이온을 제거한다. 다른 구현예에서, 라텍스는 실질적으로 플루오르화 유화제가 없는 시스템을 경유할 때만 제외하고 상기와 같이 제조될 수 있다. 즉, 약 0.5중량% 미만, 더 바람직하게는 약 0.1 미만, 또는 때때로 더 바람직하게는 약 0.5 중량% 미만의 플루오르화 유화제를 갖는 시스템에서이다. 이러한 시스템은 약 0.1 미만, 약 0.001 미만, 또는 심지에 0 인 레벨(중량%)과 같은 더욱더 적은 플루오르화 유화제를 가질 수 있다.

유기 오늄 화합물의 유효량은 전형적으로 원하는 공정 조건하에 퍼플루오로중합체를 응집하는 오늄 레벨을 의미한다. 예를 들어, 소량은 응집될 수 있지만 추가 시간이 필요하므로 덜 효율적이며, 다량도 또한 응집할 수 있지만 불필요한 비용이 추가될 수 있거나 또는 추가의 물질 없이 경화하고 증징된 스코치 특성(scorching character)을 갖는 퍼플루오로중합체를 초래할 수 있다. 일반적으로, 유효량은 100g의 건조 중합체당 적어도 약 1 내지 2 mmole(mmhr), 더 바람직하게는 적어도 약 3.5mmhr, 또는 더욱 적어도 약 8.5mmhr이다. 다른 양상에서, 유효량은 바람직하게는 적어도 약 4mmhr 내지 약 6mmhr이다. 다른 양상에서, 유효량은 바람직하게는 약 20mmhr 미만, 더 바람직하게는 약 10mmhr 미만이다.

본 발명의 조성물은 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호 중합 단위를 포함하는 경화성 퍼플루오로중합체를 포함한다. 조성물은 특히 금속 이온 및 금속염이 실질적으로 없다. 다른 양상에서, 본 발명의 조성물은 질소 함유 경화 부위 단량체와 같은 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 포함하는 자기 경화성 퍼플루오로중합체를 포함한다. 이러한 양상에서, 퍼플루오로중합체가 경화제의 첨가 없이 경화될 것이지만, 퍼플루오로중합체는 임의로 경화제를 포함하는 추가의 물질과 배합될 수 있다.

본 발명에서, 적당한 플루오로중합체는 경화 부위 단량체 및 바람직하게는 적어도 두 주 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 포함한다. 주 단량체에 대한 적당한 후보는 퍼할로올레핀(예컨대, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 및 퍼플루오로알켄에테르(예컨대, 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르 및 퍼플루오로(알콕시 비닐)에테르)를 포함한다.

퍼할로겐화 플루오로중합체는 바람직하게는 퍼플루오르화된 것이며, TFE, CTFE, 또는 그의 조합으로부터 유도된 적어도 약 50몰 퍼센트(몰 %)의 그의 상호중합 단위를 종종 함유하며, 임의로 HFP를 포함한다. 퍼플루오로중합체(10 내지 50 mol%)의 상호작용 단위의 균형은 하나 이상의 퍼플루오로(비닐 에테르) 및 경화 부위 단량체(하기 기술된 바와 같은)를 포함한다. 경화 부위 단량체는 약 0.1 내지 약 5mol%(더 바람직하게는 약 0.3 내지 약 2mol%)의 중합체를 구성한다.

적당한 퍼플루오르화 비닐 에테르는 하기식의 화합물을 포함한다.

화학식 I

$$CF_2=CFO(R^2_fO)_a(R^3_fO)_bR^4_f \text{ (I)}$$

(식중, R^2_f 및 R^3_f 는 동일하거나 상이한 1-6 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기이며; a 및 b 는 독립적으로 0 또는 1 내지 10의 정수이고; R^4_f는 1-6 탄소 원자의 퍼플루오로알킬기이다.) 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르의 한 바람직한 부류는 하기식의 조성물을 포함한다:

화학식 II

$$CF_2=CFO(CF_2CFXO)_dR^4_f \text{ (II)}$$

(식중, X는 F 또는 CF_3 이며; d는 0-5이고, R^4_f는 1-6 탄소 원자의 퍼플루오로알킬기이다.) 더 바람직한 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르는 상술한 화학식(I) 또는 화학식(II)를 참고로 하여 d는 0 또는 1이고 각각의 R^2_f, R^3_f, 및 R^4_f는 1-3 탄소 원자를 포함하는 것이다. 이러한 퍼플루오르화 에테르의 예는 퍼플루오로(메틸비닐)에테르, 퍼플루오로(에틸비닐)에테르, 및 퍼플루오로(프로필비닐)에테르를 포함한다.

다른 유용한 퍼플루오르화 단량체는 하기식의 화합물을 포함한다:

화학식 III

$$CF_2=CFO[(CF_2)_e(CFZ)_gO]_hR^4_f \text{ (III)}$$

(식중, R^4_f 는 1-6 탄소 원자를갖는 퍼플루오로알킬기이며, e는 1-5이고, g는 0-5이며, h는 0-5이고, Z은 F 또는 CF_3이다.) 이러한 부류의 바람직한 구성원은 R^4_f 가 C_3F_7이며, e는 1 또는 2이고, g는 0 또는 1이며, h는 1이다. 본 발명에서 유용한 추가의 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르 단량체는 하기식의 화합물을 포함한다:

화학식 IV

$$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O)_k(CF_2)_pO(CF_2)_q]C_rF_{2r+1} \text{ (IV)}$$

(식중, k는 0-10이고, p는 1-6이며, q는 0-3이고, r은 1-5이다.) 이러한 부류의 바람직한 구성원은 k가 0 또는 1 이고, p가 1-5이며, q는 0 또는 1이고, r은 1 인 화합물을 포함한다.

유용한 퍼플루오로(알콕시 비닐)에테르는 하기식의 화합물을 포함한다:

화학식 V

$$CF_2=CFO(CF_2)_t[CF(CF_3)]_uO(CF_2O)_wC_xF_{2x+1} \text{ (V)}$$

(식중, t는 1-3이고, u는 0-1이며, w는 0-3이고, x는 1-5이며, 바람직하게는 1이다.) 특히 유용한 퍼플루오로(알콕시 비닐)에테르의 대표적인 예는 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2OCF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$를 포함한다.

퍼플루오로(알킬비닐)에테르 및 퍼플루오로(알콕시비닐)에테르의 조합이 또한 사용될 수 있다.

본 발명에서 유용한 퍼플루오로올레핀은 하기 화학식의 화합물을 포함한다:

화학식 VI

$CF_2=CF-R^5_f$ (VI)

[식중, R^5_f는 플루오르 또는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 3 탄소 원자의 퍼플루오로알킬이다.]

유용한 플루오로중합체의 한 예는 테트라플루오로에틸렌 및 하나 이상의 퍼플루오로(알킬비닐)에테르의 주단량체 단위로 구성된다. 이러한 공중합체에서, 공중합화된 퍼플루오르화 에테르 단위는 중합체 내에 총 단량체 단위의 약 10 내지 약 50 몰%(더 바람직하게는 15 내지 35 몰%)로 구성된다. 퍼플루오로중합체는 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5몰%의 경화 부위 단량체를 포함한다.

하나 이상의 다른 플루오로중합체는 예컨대 한 라텍스와 다른 라텍스의 블렌딩 또는 분말 또는 펠릿의 블렌딩을 통해 상술한 플루오로중합체로 혼입될 수 있다. 이밖에, 하나 이상의 다른 플루오로중합체(하나 이상의 공중합체를 포함할 수 있음)는 질소 함유 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 갖는 플루오로중합체(공중합체를 포함할 수 있음)와 블렌딩될 수 있다. 블렌딩에서 유용한 이러한 다른 플루오로중합체 및/또는 공중합체는 부분적으로 플루오르화되거나 또는 플루오르화 되지 않은 상호중합 단위뿐만 아니라, 상술한 상호중합 단위를 포함하는 단독중합체 및 공중합체를 포함해서 당업계에 알려진 것을 포함한다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 PFA(테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬 비닐)에테르)가 유용하다. 다른 플루오로중합체(들)은 퍼플루오로엘라스토머 거나 아닐 수 있으며, 이것은 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위가 부족할 수 있으며 및/또는 선택된 경화 시스템에 적응된 반응성 부위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 니트릴기를 포함할 수 있는 질소 함유 경화 부위 단량체와 같은 경화 부위 단량체로부터 유도된 상호중합 단위를 각기 갖는 두개의 다른 플루오로중합체는 블렌딩 되어 본 발명을 위한 플루오로중합체를 제공할 수 있다.

또 다른 플루오로중합체는 선택된 성질을 제공하는 하기 기술되는 바와 같은 적당한 경화제와 함께 본 발명의 플루오로중합체가 포함될 수 있다. 예를 들어, 퍼옥시드 경화를 위해 적당한 플루오로중합체 및 퍼옥시드 경화제가 화학 안정성의 개선을 위해 포함될 수 있다. 이러한 블렌드는 수득한 블렌드의 열 안정성 및 화학 안정성의 균형을 위해 사용될 수 있으며 또한 경제적인 이익을 제공할 수 있다. 다른 경화제도 또한 질소 함유 경화 부위 단량체가 부족한 플루오로중합체를 포함할 필요 없이 질소 함유 경화 부위 단량체를 갖는 플루오로중합체의 블렌드를 경화하기 위해 사용될 수 있다.

경화 부위 단량체를 갖는 퍼플루오로중합체(들)은 바람직하게는 필요한 만큼의 총 조성물을 구성하여 본 발명의 조성물을 결여한 비교 플루오로중합체 보다 증진된 열 안정성을 제공한다. 이러한 양은 일반적으로 본 발명의 조성물중의 총 플루오로중합체의 25중량%(중량%) 이상, 더 바람직하게는 50 중량% 이상이다.

본 발명의 퍼플루오로중합체는 몇몇 예외와 함께 공지 방식을 통해 제조된다. 예를 들어, 중합 공정은 유기 용매 내의 용액 중합 또는 수성 에멀션 중합으로써 단량체의 자유 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있다. 플루오로중합체 블렌드가 요구될 때, 혼입의 바람직한 방식은 선택된 비로 플루오로중합체 격자의 블렌딩에 이어 응집 및 건조에 의한다. 본 발명에서, 응집 조작은 여기에서 기술된 바에 의해 수정된다.

말단기의 성질 및 양은 본 발명의 플루오로엘라스토머의 경화에서 성공하기 위해 중요하지 않다. 예를 들어, 중합체는 암모늄 퍼술페이트(APS)/술파이트 개시제 시스템에 의해 생성된 $SO_3^{(-)}$ 말단기를 함유할 수 있거나, 또는 중합체는 APS 개시제 시스템에 의해 생성된 $COO^{(-)}$ 말단기를 함유할 수 있거나 또는 플루오로엘라스토머는 "중성" 말단기, 예컨대 플루오로술피네이트 또는 유기 퍼옥시드 개시제 시스템의 사용에 의해 발생된 것을 가질 수 있다. 임의의 종류의 사슬 이동제는 말단기의 수를 상당히 감소할 수 있다.

경화 부위 성분, 또는 경화 부위 단량체는 본 발명의 퍼플루오로중합체를 경화하도록 허용하는 것이다. 한 구현예에서, 하나 이상의 플루오로중합체의 하나 이상의 경화 부위 성분은 질소 함유기를 포함한다. 본 발명의 경화 부위 단량체로 유용한 질소 함유 기의 예는 니트릴, 이미데이트, 아미딘, 아미드, 이미드, 및 아민-옥시드 기를 포함한다. 유용한 질소 함유 경화 부위 단량체는 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 $CF_2=CFO(CF_2)_uOCF(CF_3)CN$을 포함하며, 여기에서, 이들 식을 참고로 하여, L=2-12; q=0-4; r=1-2; y=0-6; t=1-4, 및 u=2-6이다. 이러한 경화 부위 단량체의 대표적인 예는 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF(CF_3)CN$, 및 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐)을 포함한다.

본 발명에서 유용한 다른 적당한 경화 부위 성분은 퍼옥시드 경화 반응에서 침전할 수 있는 할로겐을 함유하는 플루오로중합체 또는 플루오르화 단량체 물질이다. 이러한 할로겐은 플루오로중합체 사슬 및/또는 말단 위치를 따라 존재할 수 있다. 전형적인 할로겐은 브롬 또는 요오드이다. 공중합은 플루오로중합체 사슬을 따른 위치에서 할로겐을 도입하는 것이 바람직하다. 이 방식에서, 상술한 플루오로중합체 성분의 선택은 적당한 플루오르화 경화 부위 단량체와 결합된다. 이러한 단량체는 예를 들어 $Z-R_f-O_x-CF=CF_2$ 로부터 선택될 수 있으며, 여기에서 Z 은 Br 또는 I이며, R_f 는 치환 또는 비치환 C_1-C_{12} 플루오로알킬렌이며, 이것은 퍼플루오르화 될 수 있으며 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유할 수 있고, x 는 0 또는 1이다. 브로모- 또는 요오도- 플루오르화 올레핀의 예는 하기를 포함한다: 브로모디플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 요오도트리플루오로에틸렌, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌, 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1, 등, 뿐만 아니라 브로모- 요오도- 플루오로비닐 에테르 예컨대:$BrCF_2OCF=CF_2$, $BrCF_2CF_2OCF=CF_2$, $BrCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$, $CF_3CF(Br)CF_2OCF=CF_2$, 등. 또한, 플루오르화 되지 않은 브로모- 또는 요오도-올레핀, 예컨대, 비닐 브로마이드 및 4-브로모-1-부텐, 이 사용될 수 있다.

플루오루중합체의 측쇄 위치에서 경화 부위 성분의 양은 일반적으로 약 0.05 내지 약 5몰%(더 바람직하게는 0.1 내지 2 몰%)이다.

경화 부위 성분은 플루오로중합체 사슬의 말단 위치에서 또한 일어날 수 있다. 사슬 이동제 또는 개시제는 말단 위치에 할로겐을 도입하기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, 적당한 사슬 이동제는 중합체 제조 동안 반응 매질에 도입되거나 또는 적당한 개시제로부터 유도된다.

유용한 사슬 이동제의 예는 R_f가 치환 또는 비치환된 C_1-C_{12} 플루오로알킬 라디칼이며, 이것은 퍼플루오르화될 수 있고, Z은 Br 또는 I 이며, x는 1 또는 2이다. 브롬화물을 포함하는 특정 예는: CF_2Br_2, $Br(CF_2)_2Br$, $Br(CF_2)_4Br$, $CF_2(Cl)Br$, $CF_3CF(Br)CF_2BR$, 등을 포함한다.

본 발명의 퍼플루오로중합체 조성물은 적어도 부분적으로 유기-오늄 조성물을 사용하여 응집된다. 유용한 오늄 화합물은 플루오로엘라스토머 조성물에서 유용한 촉매 또는 경화제로써 미리 기술된 것들을 포함한다. 본 발명에서, 이러한 오늄 화합물은 응집 조작에서 포함되며, 여전히 이것은 질소 함유 경화 부위가 사용될 때 경화되지 않으며 자기 경화성인 물질을 남긴다. 본 발명의 장점은, 금속염 및 금속 이온이 응집을 위해 필요하지 않다는 것이다. 이것은 또한 고순도의 퍼플루오로중합체 및 거의 없거나 또는 없는 금속염 또는 금속 이온을 가능하게 한다. 물론, 금속 추출 수단은 일반적으로 금속이 포함되어 있지 않을 때 필요하다.

한 구현예에서, 본 발명에 유용한 오늄 화합물은 하기 일반식을 갖는 화합물을 포함한다:

화학식 VII

$$R_kQ^{(+)}X^{(-)} \quad (VII)$$

식 VII에서, Q 는 인(P), 황(S), 질소(N), 비소(As), 또는 안티몬(Sb)이며, k는 Q의 원자가 보다 1 크다. 각각의 R은 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 알케닐기이다. 이밖에, R은 치환 또는 비치환, 플루오르화 또는 플루오르화되지 않을 수 있다.

식 VII의 음이온은 ^-OH, Br^-, Cl^-, $HCOO^-$ 또는R'가 C_1-C_{10} 알킬인 $^-OR'$이다. 알킬기는 치환 또는 비치환, 플루오르화 또는 플루오르화되지 않을 수 있다. 한 양상에서, 바람직한 음이온은 히드록시드, 카르복실레이트, 및 알콕시드이다.

바람직한 오늄은 R이 알킬, 벤질, 및 페닐로부터 선택된 것을 포함한다. 오늄 조성물은 임의의 공지 방법에 의해 제조되거나 또는 구입될 수 있다.

당업계에서 공지된 바와 같이, 유기-오늄은 루이스 염기(예컨대, 포스핀, 아민, 및 설파이드)의 공액산이며 루이스 염기의 전자 공여 원자 및 유기-오늄의 양전하의 확장을 초래하는 루이스 염기와 적당한 알킬화제(예컨대, 알킬 할라이드 또는 아실 할라이드)의 반응에 의해 형성될 수 있다. 본 발명에 대한 바람직한 유기-오늄 화합물은 하나 이상의 헤테로원자, 즉 유기 부분에 결합된 P, S, 또는 N과 같은 비탄소 원자를 함유한다.

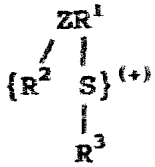
본 발명에서 특히 유용한 유기-오늄 화합물의 한 부류는 광범위하게, 인, 황 또는 질소가 일반적으로 양이온의 중심 원자를 포함하며, 음이온은 플루오르화 되지 않거나 부분적으로 플루오르화될 수 있는 알킬 또는 시클로알킬 산 음이온, 즉 하나 이상의 수소 원자가 플루오르로 대체된 것을 포함하는 상대적으로 양이온 및 상대적으로 음이온을 포함하는 것이며, 단 하나 이상의 수소 원자가 잔존하거나, 또는 퍼플루오르화된다.

적당한 인 화합물의 예로는 테트라메틸포스포늄, 트리부틸알킬포스포늄, 트리부틸벤질포스포늄, 디부틸디페닐포스포늄, 테트라부틸포스포늄, 트리부틸(2-메톡시)프로필포스포늄, 트리페닐벤질포스포늄, 및 테트라페닐포스포늄을 포함한다. 포스포늄은 히드록시드, 클로라이드, 브로마이드, 알콕시드, 펜옥시드, 등일 수 있다. 테트라알킬 포스포늄 히드록시드 및 테트라알킬 포스포늄 알콕시드가 바람직하다.

본 발명에서 유용한 술포늄 화합물은 음이온과 이온적으로 연관되며 탄소-황 공유 결합의 수단에 의해 세개의 유기 부분(R')에 공유 결합된 하나 이상의 황 원자를 갖는다. 이들 유기 부분은 동일하거나 상이할 수 있다. 술포늄 화합물은 1 초과의 상대적으로 양성인 황 원자, 예컨대, $[(C_6H_5)_2S^+(CH_2)_4S^+(C_6H_5)_2]2Cl^-$, 를 가질 수 있으며, 탄소-황 공유 결합 중의 둘은 이가 유기 부분의 탄소 원자 사이에 있을 수 있다, 즉 황 원자는 시클릭 구조 내에서 헤테로원자일 수 있다.

본 발명에서 유용한 술포늄 화합물의 한 부류는 하기식을 갖는 염이다:

화학식 VIII



(VIII)

[식중, 각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있으며, 단 이러한 기의 하나 이상은 방향족이고, 이러한 기는 C_4-C_{20} 방향족 라디칼(예컨대, 치환 및 비치환된 페닐, 티에닐, 및 푸라닐) 및 C_1-C_{20} 알킬 라디칼로부터 선택될 수 있다. 알킬 라디칼은 치환된 알킬 라디칼(예컨대, 할로겐, 히드록시, 알콕시, 아릴과 같은 치환기)을 포함한다. Z은 산소; 황; >S=O; >C=O; -SO_2-; -NR"-, 여기에서 R"는 아릴 또는 아실(예컨대 아세틸, 벤조일, 등); 탄소-탄소 결합에서 선택되며;

-CR^4R^5- 식중 R^4 및 R^5은 수소, C_1-C_4 알킬 라디칼, 및 C_2-C_4 알케닐 라디칼로부터 선택된다. 바람직하게는, 술포늄 화합물은 하나 이상의 아릴기를 포함한다.

Q가 질소일 때, 바람직한 양이온은 일반식 $[NR'_4]^+$ 또는 $[HNR_3]^+$이며, R은 화학식 VII에 대해서 상술한 것과 같다. 전구체 화합물로써 유용한 대표적인 사차 유기 오늄은 페닐트리메틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라프로필암모늄, 테트라헥실암모늄, 테트라헵틸암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리부틸벤질암모늄, 트리부틸알릴암모늄, 테트라벤질암모늄, 테트라페닐암모늄, 디페닐디에틸아미노 암모늄, 트리페닐벤질암모늄, 8-벤질-1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-에늄, 벤질트리스(디메틸아미노)포스포늄, 및 비스(벤질디페닐포스핀)이미늄을 포함한다. 이들 암모늄은 히드록시드, 클로라이드, 브로마이드, 알콕시드, 펜옥시드, 등 일 수 있다. 이들 양이온 중에서, 테트라부틸암모늄 및 테트라페닐암모늄이 바람직하다.

Q가 As 또는 Sb일 때, 바람직한 양이온은 테트라페닐아르소늄 클로라이드 및 테트라페닐스티보늄 클로라이드를 포함한다.

전반적으로, 테트라알킬포스포늄 화합물이 촉매의 양이온을 위해 더 바람직하다.

유기-오늄 화합물의 혼합물이 또한 본 발명에서 유용하다. 상술한 전구체는 일반적으로 상업적으로 입수 가능하며(예컨대, 알드리치 케미칼사, 밀워키, 위스콘신주로 부터) 또는 공지 절차에 의해 제조될 수 있다.

몇몇 구현예에서, 본 발명의 퍼플루오로중합체는 추가의 경화제가 첨가될 필요가 없는 자기 경화이며 퍼플루오로중합체는 가열을 통해 경화될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 퍼플루오로중합체는 자기 경화될 수 있으며, 여전히 경화제가 다른 경화 특성을 수행하기 위해 및/또는 경화된 엘라스토머의 성질 변화를 수행하기 위해 첨가된다.

본 발명은 플루오로중합체 조성물, 예컨대 플루오로엘라스토머 조성물,및 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 제조에 유용하다. 본발명의 플루오로중합체 조성물은 금속염 및 금속 이온이 필수적으로 없다. 이러한 물질은 고순도 플루오로중합체 적용분야, 예를 들어 금속 이온이 해롭다고 믿어지는 반도체 분야에서 특정한 유용성을 찾는다.

본 발명의 목적 및 장점은 하기 실시예에 의해 더 설명되며, 이들 실시예에서 설명되는 특정 물질 및 그의 양, 및 기타 조건 및 설명으로 본 발명을 부당하게 한정하는 것으로 파악하지 말아야 한다.

실시예

본 발명은 다른 언급이 없는 한 하기 시험 방법을 사용하여 지시된 결과가 수득 되었다. 시험 결과는 하기 표에 나타낸다.

시험 방법

경화 유동성(Cure rheology): 시험은 177℃에서, 예열 없이, 30분의 경과시간(그렇지않으면 12분이 언급되었음), 및 0.5도 아크(degree arc.)에서 ASTM D5289-93a에 따라 몬산토 무빙 다이 레오미터(Monsanto Moving Die Rheometer (MDR)) 모델 2000을 사용하여 샘플을 배합하였다. 플래토가 없거나 또는 최대 토크(M_H)가 측정되었을 때 특정 기간 동안 이루어진 최소 토크(M_L)및 가장 높은 토크 양자가 수득되었다. 또한 M_L("Ts2") 위의 2 단위를 증진시키는 토크를 위한 시간, $M_L + 0.5(M_H - M_L)$("Tc50")과 동일한 값에 도달하는 토크를 위한 시간, 및 $M_L + 0.9(M_H - M_L)$("Tc90") 도달하는 토크를 위한 시간을 측정하였다.

프레스 경화(Press-Cure): 150x150x2.0mm 크기의 샘플 시이트는 다른 언급이 없으면, 177℃에서 15분간 약 6.9 메가파스칼(MPa)에서 가압함으로써 물성 결정을 위해 제작하였다.

후 경화(Post-Cure): 프레스 경화된 샘플 시이트를 공기(250℃에서 16시간)하에 열에 노출하였다. 샘플은 시험하기 전에 주위 온도로 되돌렸다.

물성: 파단 인장 강도, 파단 신장률, 및 100% 신장에서의 탄성률을 ASTM 다이 D로 프레스 경화 또는 후 경화 시이트로부터 절단한 샘플에 대하여 ASTM D412-92를 사용하여 측정하였다. 단위는 MPa로 기록된다.

경도: 샘플은 타입 A-2 쇼어 경도계로 ASTM D2240-85 방법A를 사용하여 측정되었다. 단위는 쇼어 A 스케일 상에서 포인트로 기록된다.

압축 영구 줄음률(Compression set): 오링 샘플은 ASTM D395-89 방법 B를 사용하여 측정되었다. 오링은 0.139인치(3.5mm)의 단면 두께를 갖는다. 결과는 원래 굴절의 백분율로써 기록된다.

물질

모든 물질은 다른 지적이 없으면 알드리치 케미칼사, 밀워키, 위스콘신주로부터 상업적으로 입수할 수 있다.

실시예 1-7

물중의 40% 테트라부틸포스포늄 히드록시드 15g의 양(TBPOH 40%)을 500mL의 탈이온(DI)수에 첨가하였다. 이 혼합물에 600g양의 라텍스(수성 에멀션 중합을 통해 65.4몰 퍼센트(몰%)테트라플루오로에틸렌, 33.3몰% 퍼플루오로메틸비닐에테르, 및 1.3몰% $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$을 함유하는 수성 라텍스를 제조함(이후 "라텍스 A"))를 교반 하면서 적가 하였다. 추가의 30mL DI수로 유리 제품을 헹구었다. 블렌드는 투박한 무명(cheesecloth)을 통해 여과하고 과량의 물은 수득한 조각(crumb)을 짜내어 제거하였다. 조각은 여기에 1600mL 따뜻한 DI수(50-55℃)에 첨가하여 4회 세척하고, 약 10분간 교반하고, 그후 투박한 무명을 통해 여과하였다. 수득한 응고물은 105℃의 오븐에서 6 시간 건조하고 그후 작동하는 MDR

레오미터 트레이스를 177℃(12분), 160℃(30분) 및 140℃(60분)에서 수행하여 경화성을 평가하였다. 실시예2-7은 하기 표에 나타낸 바와 같이 변경된 TBPOH의 양으로 실시예 1에서와 같이 수행하였다. 모든 샘플은 건조 후 회색이도는 흰색이었다.

[표 1] 응집 및 세척

실시예	1	2	3	4	5	6	7
TBPOH(g)	15	10	8	6	5	4	2
mmol	21.75	14.5	11.6	8.7	7.2	5.8	2.9
응집 및세척 후 세척수의 pH							
응집	3.9	3.4	3.0	2.8	2.7	2.3	2.2
1차 세척	4.6	4.0	3.5	3.3	3.4	3.3	3.2
2차 세척	4.8	4.2	4.0	3.9	4.0	4.0	4.6
3차 세척	4.7	4.4	4.2	4.2	4.2	4.6	4.9
4차 세척	4.8	4.7	4.6	4.4	4.5	-	5.3
중량(g)							
건조전 (짜냄)	251	230	235	245	232	181	87
건조응집	179	177	176	175	174	133	87

[표 2] 경화 특성(12분)

실시예	1	2	3	4	5	6	7
M_L (Nm)	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11
M_H (Nm)	0.99	0.99	0.97	0.94	0.95	0.72	0.48
M_H-M_L (Nm)	0.85	0.87	0.85	0.82	0.83	0.61	0.37
Tan d@M_L	0.720	0.793	0.800	0.796	0.817	0.824	0.842
Tan d@M_H	0.031	0.034	0.031	0.036	0.036	0.074	0.158
Ts2 (분)	2.1	2.2	2.5	3.0	3.2	4.9	8.7
Tc50(분)	3.0	3.1	3.5	3.9	4.1	5.6	8.1
Tc90(분)	6.4	6.4	6.9	7.5	7.7	9.4	10.9

실시예 8

1665mL의 DI수에 첨가된 TBPOH의 양이 33.3g이었고, 상술한 2000g 라텍스 A 가 교반 하면서 적가 되었다는 것만 제외하고 실시예 1에서와 같이 수행되었다. 4번째 세척 조작을 생략하였다는 것만 제외하고 물질은 실시예 1에서와 같이 여과(투박한 무명)하고 세척하였다. 수득한 응집물은 105℃의 오븐에서 밤새 건조하였다. 초기의 샘플 및 노화된 물질을 시험하고 결과를 하기 표에 나타냈다.

비교예 1-2(CE 1 및 CE 2)

CE1에서, 9g 양의 염화마그네슘을 1500mL DI 수에 첨가하였다. 이 조합물에, 상술한 2000g 양의 라텍스 A를 교반하면서 적가 하였다. 수득한 물질을 여과 세척하고, 실시예 8 에서와 같이 건조하였다. 초기 및 노화 물질의 샘플을 시험하고 결과를 하기 표에 나타낸다.

CE2는 하기 기술되는 바와 같이 제조된 7.5g의 촉매A를 94g의 CE1 플루오로중합체에 첨가하여 제조하였다. 샘플은 CE1에서와 같이 시험하고 결과는 하기 표에 나타낸다. 표 3에서는 실온(약 22℃)에서 95% 상대 습도의 높은 습도 조건을 사용하였다.

촉매A는 80중량% PFE131TX(Dyneon 으로부터 입수가능)와 20중량% 테트라부틸포스포늄 퍼플루오로아디페이트의 블렌드이었으며, 하기와 같이 제조될 수 있다. 2L 둥근 바닥 플라스크는 자기 교반기, 온도 탐침, 및 질소 발포기로의 연결부를 장치한다. 플라스크는 188g(0.65 몰) 퍼플루오로아디프산(신퀘스트 래보러토리즈 사, 앨라쿠아, 플로리다주로부터 입수 가능한 옥타플루오로아디포일 플루오라이드로 제조) 및 488g의 증류수로 충전하였다. 교반하면서, 898g(1.3몰)의 40중량% 테트라부틸암모늄 히드록시드 수용액(알드리치로부터 입수가능)을 1시간에 걸쳐 첨가하고 약간의 발열 반응이 관

측된다. 혼합물은 실온(약 23℃)에서 한 시간 동안 교반 하였다. 플라스크는 15토르(2kPa)의 감압하에 65℃로 가열하여 물을 제거하고 정량적인 수율로 523g(0.65몰)의 $(C_4H_9)_4POOC(CF_2)_4COOP(C_4H_9)_4$를 수득하였다. 비스-(테트라부틸 포스포늄)-퍼플루오로아디페이트는 123℃의 융점을 가지며 FNMR은 구조 및 2:1 몰비를 확인한다. 그후, 80중량%의 플루오로중합체의 혼합물은 20중량%의 비스-테트라부틸 포스포늄 퍼플루오로 아디페이트와 2-롤 밀을 사용하여 블렌드 함으로써 촉매 A를 제조하였다.

[표 3] 경화 특성(30분)

실시예	8	CE1	CE2
초기			
M_L (Nm)	0.09	없음	0.05
M_H (Nm)	0.85	경화	0.93
M_H-M_L (Nm)	0.75		0.88
Ts2(분)	2.8		8.3
Tc50(분)	3.6		11.5
Tc90(분)	8.3		22.0
고습도 보존 3주 후			
M_L (Nm)	0.09	없음	0.05
M_H (Nm)	0.82	경화	0.92
M_H-M_L (Nm)	0.73		0.87
Ts2(분)	2.9		7.8
Tc50(분)	3.7		10.5
Tc90(분)	8.1		19.5
고습도 보존 10주 후			
M_L (Nm)	0.09	없음	0.05
M_H (Nm)	0.76	경화	0.84
M_H-M_L (Nm)	0.67		0.79
Ts2(분)	3.0		8.2
Tc50(분)	3.7		10.4
Tc90(분)	7.8		18.5

본 발명의 양상은 플루오로중합체가 자기 경화성이기 때문에 첨가된 경화제가 필요하지 않다는 것을 나타낸다. 추가로, 플루오로중합체 응집의 전통적인 방식은 자기 경화하는 플루오로중합체를 초래하지 않았다. 또한, 이러한 본 발명의 구현예는 우수한 저장 수명 및 개선된 경화성을 갖는 자기 경화성 플루오로중합체를 제공한다.

실시예 9

실시예4의 100 phr (parts per hundred rubber) 플루오로중합체의 조합물은 40phr 황산 바륨, 및 5phr 이산화티탄과 배합되었다.

비교예 3(CE 3)

플루오로중합체는 PFE131 TX(다이네온)이었고 1.5phr 실리카 충진제(데구사, 파르시퍼니, 뉴저지주로부터 아에로실 R972로써 입수 가능하다. 파르시퍼니(뉴저지주), 5phr 촉매(다이네온 E-18412), 및 0.5phr 디메틸 술폰을 첨가(40phr 황산바륨 및 5phr 이산화 티탄에 대하여)하였다는 것만 제외하고 실시예 9에서 제조하였다.

실시예 10

실시예4의 100phr 플루오로중합체의 조합물을 20phr FEF N550 카본 블랙과 배합하였다.

비교예 4(CE 4)

1phr 촉매B만 제외하고 실시예 10에서와 같이 제조하였다

(하기 기술된 바와 같이 제조된 테트라부틸포스포늄 아세테이트)를 (20phr 카본 블랙에 더하여) 첨가하였다.

촉매 B는 테트라부틸포스포늄 히드록시드(0.143 mol)의 물 중에서 40 중량% 용액 98.66g의 혼합물을 사용하여 제조하였다. 이것은 8.6g의 아세트산(99.7% 순도)으로 500 mL 플라스크 내에서 중화하였다. 혼합물은 약 5분간 소용돌이치게 하였다 (pH 종이는 9의 pH를 나타낸다). 물은 더 이상의 물이 응축되지 않을 때까지 50℃ 부근의 욕온을 사용하여 회전 증발기(rotovap)를 사용하여 혼합물로부터 제거하였다. 에탄올(100mL)를 플라스크에 첨가하고 용액은 더 이상의 응축이 일어나지 않을 때까지 회전증발기 상에서 제거하였다. 또 다른 100mL의 에탄올을 용액에 첨가하고, 그후 더 이상의 응축이 일어 나지 않을 때까지 회전 증발기 상에서 스트립핑하였다. 이것은 투명하고, 약간 점성인 오일 약 60g 을 산출한다. NMR 분석은 이 오일이 19% 에탄올을 함유하는 것을 나타낸다. 칼-피셔(Karl-Fisher) 적정은 오일이 원하는 테트라부틸포스포늄 아세테이트와 함께 1.8중량% 물을 함유하는 것으로 나타난다.

경화 유동성 시험은 CE 3 및 CE 4 뿐만 아니라 실시예 9 및 10의 경화되지 않은 배합 샘플에 대하여 수행되었다. 각기 배합된 혼합물의 시이트는 프레스 경화되었고 시험 되었으며 후속하여 후 경화되었다. 후 경화된 샘플은 압축 영구 줄음률에 대하여 시험 되었다. 모든 시험 결과는 하기 표에 포함된다.

[표 4] 경화 특성

실시예	9	CE 3	10	CE 4
12분(CE3은 187℃ 였다)				
ML(Nm)	0.153	0.068	0.182	n/m
MH(Nm)	0.824	1.328	0.904	n/m
MH-ML(Nm)	0.671	1.260	0.722	n/m
Tan d @ ML	0.919	1.250	0.888	n/m
Tan d @ MH	0.144	0.064	0.169	n/m
Ts2(분)	2.1	3.7	6.6	n/m
Tc50(분)	2.7	5.5	7.7	n/m
Tc90(분)	6.6	10.6	10.8	n/m
30분	9	CE 3	10	CE 4
ML(Nm)	n/m	n/m	0.182	0.478
MH(Nm)	n/m	n/m	1.192	1.420
MH-ML(Nm)	n/m	n/m	8.9	8.3
Tan d @ ML	n/m	n/m	0.888	0.551
Tan d @ MH	n/m	n/m	0.112	0.122
Ts2(분)	n/m	n/m	6.6	3.3
Tc50(분)	n/m	n/m	9.0	6.4
Tc90(분)	n/m	n/m	19.1	20.4

[표 5] 물성

실시예:	9	CE 3	10	CE 4
프레스 및 후 경화				
경도 쇼아 A-2	70	70	74	78
탄성률 100%(MPa)	3.5	4.5	8.1	10.3
인장(MPa)	7.3	7.9	14.9	12.9
신장률 %	304	198	197	137
압축 영구 줄음률	9	CE 3	10	CE 4
230℃에서 70 시간	48	37	29	n/m
290℃에서 70 시간	59	47	45	n/m

실시예 11

물 중에 있는 33.3g 양의 40% 테트라부틸포스포늄 히드록시드(TBPOH 40%)를 1665mL 탈이온(DI)수에 첨가하였다. 이 혼합물에, 2000g 양의 라텍스(수성 에멀션 중합을 통해 만들어진 62.5몰 퍼센트(몰%) 테트라플루오로에틸렌, 36.9몰% 퍼플루오로메틸비닐에테르, 및 0.6몰% 브로모트리플루오로에틸렌의 공중합체 30중량%를 함유하는 수성 라텍스)를 교반하면서 적가하였다. 블렌드를 투박한 무명을 통해 여과하고 DI수로 3회 세척하였다. 수득한 응집물은 105℃의 오븐에서 밤새 건조하고 그후 MDR 트레이스 및 다른 시험을 하기 표6에 나타낸 바와 같이 수행하였다. 경화 및 물성 시험을 위해 이 실시예의 150 phr(parts per hundred rubber) 플루오로중합체의 조합물은 20phr 카본 블랙(MT N-990 데구사 아게로부터 입수 가능), 2.5phr아연 산화물, 3.5phr 트리알릴 이소시아네이트(니폰 카제이 케미칼 사로부터 퍼칼링크 301-50D로써 입수 가능), 1.35phr 퍼옥시드 경화제(분말, 불활성 충전제와 50% 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산으로써 기술된 아크조 노벨 케미칼로 부터의 트리고녹스 101-50D) 및 1phr 가공 보조제(스트루크톨 WB-222, 고농도, 물이 없는 고 분자량의 지방족, 지방산 에스테르 및 축합 생성물의 블렌드, 미국의 스트루크톨사(Struktol Comppany of America)에서 입수 가능)와 배합되었다.

비교예 (CE 5)

9g양의 염화마그네슘을 1500mL 탈이온(DI)수에 첨가하였다. 이 혼합물에 2000g 양의 라텍스(표 11 참조)를 교반 하면서 적가 하였다. 블렌드는 투박한 무명을 통해 여과하고 DI수로 3회 세척하였다. 수득한 응집물은 105℃의 오븐에서 밤새 건조하고 그후 MDR 트레이스 및 다른 시험을 하기 표6에 나타낸 바와 같이 수행하였다. 경화 및 물성 시험을 위해, 이 비교예 물질의 150 phr(parts per hundred rubber) 플루오로중합체는 실시예 11에서 기술된 배합 물질에서 플루오로중합체를 대체 하였으며 다른 다섯 물질은 실시예 11에서와 같이 사용하였다.

[표 6] 경화 특성

실시예:	11	CE 5
M_L(Nm)	1.30	2.40
M_H(Nm)	12.20	17.00
M_H-M_L(Nm)	10.90	14.60
Ts2(분)	0.8	0.8
Tc50(분)	1.2	1.2
Tc90(분)	3.7	3.1

실시예 11 및 CE 5의 샘플은 170℃에서 10분 경화하고 230℃에서 16시간 후 경화 하였다.

[표 5] 물성

실시예:	11	CE 5
프레스 및 후 경화		
경도 쇼아 A-2	78	79
탄성률 100%(MPa)	5.2	13.1
인장(MPa)	7.5	16.6
신장률 %	195	125
압축 영구 줄음률		
200℃에서 70 시간	29	41

다양한 변경이 본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어남이 없이 수행될 수 있다는 것을 상기 기술로부터 당업자에게는 명백한 것이며, 본 발명은 상술한 설명적인 구현예로 부당하게 한정되는 것이 아님을 이해하여야 할 것이다. 모든 공보 및 특허는 각각의 개별 공보 또는 특허가 참고로 혼입되는 것을 구체적으로 및 개별적으로 지시한 정도로 참고로 여기에서 혼입된다.