



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0059236  
(43) 공개일자 2020년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 27/18 (2006.01) C08J 3/09 (2006.01)  
C09D 127/18 (2006.01) C09D 7/20 (2018.01)  
C09J 127/18 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 27/18 (2013.01)  
C08J 3/093 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7009648  
(22) 출원일자(국제) 2018년10월05일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년04월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/037457  
(87) 국제공개번호 WO 2019/073934  
국제공개일자 2019년04월18일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-198408 2017년10월12일 일본(JP)

(71) 출원인  
에이지씨 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코  
(72) 발명자  
야마다 다케시  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코  
에이지씨 가부시킴가이샤 나이  
가키우치 도시후미  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코  
에이지씨 가부시킴가이샤 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 탄성 공중합체 조성물, 도료, 및 도장 물품**

**(57) 요약**

용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하여, 용매를 제거하기 쉽고, 용매를 입수하기 쉬운 함불소 탄성 공중합체 조성물의 제공. 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위와, CF<sub>2</sub> = CFOR<sup>f1</sup> (단, R<sup>f1</sup> 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.) 에 기초하는 단위를 갖는 함불소 탄성 공중합체, 및 퍼플루오로 탄화수소기를 갖는 함불소 용매를 포함하고, 함불소 용매에 있어서의 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 ~ 7 이며, 함불소 용매의 비점이 50 ~ 160 °C 이고, 함불소 용매의 불소 원자 함유율 (불소 원자 함유율 (질량%) = (19 × 함불소 용매의 불소 원자수/함불소 용매의 분자량) × 100 으로 계산된다.) 이 69 ~ 80 질량% 인, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

(52) CPC특허분류

*C09D 127/18* (2013.01)

*C09D 7/20* (2018.01)

*C09J 127/18* (2013.01)

(72) 발명자

**세리타 아야**

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고  
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

**요도가와 마사히데**

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고  
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위와 하기 식 1 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위를 갖는 함불소 탄성 공중합체 및 함불소 용매를 포함하고,

상기 함불소 용매가, 적어도 1 개의 퍼플루오로 탄화수소기를 갖고, 또한 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 ~ 7 이며,

상기 함불소 용매의 비점이, 50 ~ 160 °C 이고,

상기 함불소 용매의 하기 식 2 로 계산되는 불소 원자 함유율이, 69 ~ 80 질량% 인 것을 특징으로 하는 함불소 탄성 공중합체 조성물.

$$CF_2 = CFOR^{f1} \cdots \text{식 1}$$

단,  $R^{f1}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.

$$\text{불소 원자 함유율 (질량\%)} = (19 \times \text{함불소 용매의 불소 원자수} / \text{함불소 용매의 분자량}) \times 100 \cdots \text{식 2}$$

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 함불소 용매로서, 질소 원자를 갖는 함불소 용매, 하이드로플루오로카본, 및 하이드로플루오로에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 가교제 또는 가교제와 가교 보조제를 포함하는, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

가교제의 함유량이, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여, 0.3 ~ 10 질량부이며,

가교 보조제를 포함하는 경우에는, 가교 보조제의 함유량이, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 10 질량부인, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 충전제 및 보강제의 적어도 일방을 포함하는, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

충전제 및 보강제의 합계의 함유량이, 함불소 탄성 공중합체 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 100 질량부인, 함불소 탄성 공중합체 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함하는, 도료.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함하는, 접착제.

**청구항 9**

제 7 항에 기재된 도료로 형성된, 상기 함불소 용매를 포함하지 않는 도막을 갖는, 도장 물품.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 도료가, 가교제 또는 가교제와 가교 보조제를 포함하는 도료이며, 상기 도막이, 가교된 함불소 탄성 공중합체로 이루어지는 도막인, 도장 물품.

**청구항 11**

가교제 또는 가교제와 가교 보조제, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위와 하기 식 1 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위를 갖는 함불소 탄성 공중합체, 및 하기 함불소 용매를 혼합하여, 함불소 탄성 공중합체 조성물을 제조하고, 이어서 상기 함불소 용매를 제거함으로써, 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물을 제조하는 방법으로서,

상기 함불소 용매가, 적어도 1 개의 퍼플루오로 탄화수소기를 갖고, 또한 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 ~ 7 이고,

상기 함불소 용매의 비점이, 50 ~ 160 ℃ 이며,

상기 함불소 용매의 하기 식 2 로 계산되는 불소 원자 함유율이, 69 ~ 80 질량% 인 것을 특징으로 하는 상기 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물의 제조 방법.

$$CF_2 = CFOR^{f1} \cdots \text{식 1}$$

단, R<sup>f1</sup> 은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.

$$\text{불소 원자 함유율 (질량\%)} = (19 \times \text{함불소 용매의 불소 원자수} / \text{함불소 용매의 분자량}) \times 100 \cdots \text{식 2}$$

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 함불소 탄성 공중합체 조성물이, 추가로 충전제 및 보강제의 적어도 일방을 포함하는, 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 함불소 탄성 공중합체 조성물, 도료, 및 도장 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬비닐에테르)계 공중합체 등의 함불소 탄성 공중합체는, 내약품성, 내용제성, 내열성 등이 우수하다. 함불소 탄성 공중합체를 기재의 표면에 적용하기 위해서, 내용제성이 우수한 함불소 탄성 공중합체를 용매에 용해시켜 용액으로 하는 기술이 알려져 있다 (특허문헌 1 ~ 3).

[0003] 또, 함불소 탄성 공중합체에, 추가로 기능을 갖게 하기 위해서, 다양한 첨가제를 넣어 공중합체 조성물로 하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 4). 함불소 공중합체 조성물에 배합된 것을 분산시키는 방법으로는, 전단력 등의 강한 힘을 주어 혼련하는 것이 일반적이다.

[0004] 특허문헌 1, 2 는, 경화성 퍼플루오로 폴리머와 경화제와 불소화 용매를 포함하는 용액을 개시하고 있다. 특허문헌 3 은, 함불소 엘라스토머와 불소계 용제를 포함하는 함불소 엘라스토머 도료 조성물을 개시하고 있다.

특허문헌 4 는, 퍼플루오로 엘라스토머에 카본 나노 파이버가 분산된 탄소섬유 복합 재료를 개시하고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6057494호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2014-240496호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2005/049746호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 제5816474호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 그러나, 특허문헌 1, 2 에 불소화 용매로서 예시되는 플루오리너트 (등록상표) FC-43 은, 비점이 약 174 ℃ 로 높다. 그 때문에, 특허문헌 1, 2 에 기재된 용액은, 불소화 용매가 증발에 의해 잘 제거되지 않는다. 따라서, 특허문헌 1, 2 에 기재된 용액을 기재의 표면에 적용하면, 건조에 시간이 걸려, 작업성이 저하된다.
- [0007] 또, 특허문헌 3 에 불소계 용매로서 예시되는 플루오리너트 (등록상표) FC-77 은, 탄소수가 8 인 퍼플루오로 탄화수소기를 갖는 화합물을 포함한다. 이와 같이 탄소수가 큰 불소계 용제는, 최근에는 입수가 곤란하다.
- [0008] 또한, 특허문헌 4 와 같이 탄소섬유 복합 재료를 제조하는 과정에서 카본 나노 파이버에 강한 전단력 등을 주는 경우, 카본 나노 파이버가 파괴되는 경우가 있다.
- [0009] 본 발명은, 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하여, 용매를 제거하기 쉽고, 용매를 입수하기 쉽고, 과도한 전단력을 주거나, 장시간 전단력 등을 주거나 하지 않고 첨가제 등이 분산되는 함불소 탄성 공중합체 조성물의 제공을 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명은, 하기의 양태를 갖는다.
- [0011] [1] 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위와 하기 식 1 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위를 갖는 함불소 탄성 공중합체 및 함불소 용매를 포함하고,
- [0012] 상기 함불소 용매가, 적어도 1 개의 퍼플루오로 탄화수소기를 갖고, 또한 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 ~ 7 이며,
- [0013] 상기 함불소 용매의 비점이, 50 ~ 160 ℃ 이고,
- [0014] 상기 함불소 용매의 하기 식 2 로 계산되는 불소 원자 함유율이, 69 ~ 80 질량% 인 것을 특징으로 하는 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0015]  $CF_2 = CFOR^{f1} \cdots$  식 1
- [0016] 단,  $R^{f1}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.
- [0017] 불소 원자 함유율 (질량%) =  $(19 \times \text{함불소 용매의 불소 원자수} / \text{함불소 용매의 분자량}) \times 100 \cdots$  식 2
- [0018] [2] 상기 함불소 용매로서, 질소 원자를 갖는 함불소 용매, 하이드로플루오로카본, 및 하이드로플루오로에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [1] 에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0019] [3] 추가로, 가교제 또는 가교제와 가교 보조제를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0020] [4] 가교제의 함유량이, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여, 0.3 ~ 10 질량부이며,

- [0021] 가교 보조제를 포함하는 경우에는, 가교 보조제의 함유량이, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 10 질량부인, [3] 에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0022] [5] 추가로, 충전제 및 보강제의 적어도 일방을 포함하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0023] [6] 충전제 및 보강제의 합계의 함유량이, 함불소 공중합체 100 부에 대하여, 0.01 ~ 100 질량부인, [5] 에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물.
- [0024] [7] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함하는, 도료.
- [0025] [8] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함하는, 접착제.
- [0026] [9] [7] 에 기재된 도료로 형성된, 상기 함불소 용매를 포함하지 않는 도막을 갖는, 도장 물품.
- [0027] [10] 상기 도료가, 가교제 또는 가교제와 가교 보조제를 포함하는 도료이며, 상기 도막이, 가교된 함불소 탄성 공중합체로 이루어지는 도막인, [9] 에 기재된 도장 물품.
- [0028] [11] 가교제 또는 가교제와 가교 보조제, 테트라플루오로에틸렌에 기초하는 단위와 하기 식 1 로 나타내는 화합물에 기초하는 단위를 갖는 함불소 탄성 공중합체, 및 하기 함불소 용매를 혼합하여, 함불소 탄성 공중합체 조성물을 제조하고, 이어서 상기 함불소 용매를 제거함으로써, 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물을 제조하는 방법으로서,
- [0029] 상기 함불소 용매가, 적어도 1 개의 퍼플루오로 탄화수소기를 갖고, 또한 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 ~ 7 이며,
- [0030] 상기 함불소 용매의 비점이, 50 ~ 160 ℃ 이고,
- [0031] 상기 함불소 용매의 하기 식 2 로 계산되는 불소 원자 함유율이, 69 ~ 80 질량% 인 것을 특징으로 하는 상기 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물의 제조 방법.
- [0032]  $CF_2 = CFOR^{f1} \cdots$  식 1
- [0033] 단,  $R^{f1}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.
- [0034] 불소 원자 함유율 (질량%) =  $(19 \times \text{함불소 용매의 불소 원자수} / \text{함불소 용매의 분자량}) \times 100 \cdots$  식 2
- [0035] [12] 상기 함불소 탄성 공중합체 조성물이, 추가로 충전제 및 보강제의 적어도 일방을 포함하는, [11] 에 기재된 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0036] 본 발명에 의하면, 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하여, 용매를 제거하기 쉽고, 용매를 입수하기 쉽고, 과도한 전단력을 주지 않고 첨가제 등이 분산된 함불소 탄성 공중합체 조성물이 얻어진다.
- [0037] 본 발명에 의하면, 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하여, 용매를 제거하기 쉽고, 용매를 입수하기 쉬운 도료 또는 접착제가 얻어진다.
- [0038] 본 발명에 의하면, 작업성을 저하시키지 않고 도장 물품이 얻어진다.
- [0039] 본 발명에 의하면, 구성 성분의 분산성이 우수한 조성물이 얻어진다. 또, 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터 함불소 용매를 제거하여 얻어지는 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물이 가교제를 포함하는 경우에는, 상기 조성물을 가교함으로써, 구성 성분의 분산성이 우수한 가교물이 얻어진다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0040] 본 명세서에 있어서의 이하의 용어의 의미는, 이하와 같다.
- [0041] 「단위」는, 공중합체에 있어서, 단량체 1 분자가 중합함으로써 직접 형성되는 원자단, 또는 그 원자단의 일부를 화학 변환함으로써 얻어지는 원자단을 의미한다.
- [0042] 「퍼플루오로 탄화수소기」란, 탄화수소기의 수소 원자 전부가 불소 원자로 치환된 기를 말한다. 퍼플루오

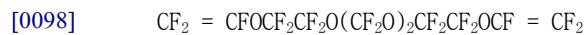
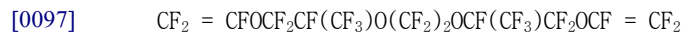
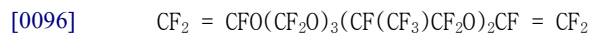
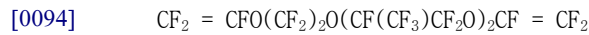
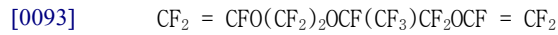
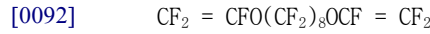
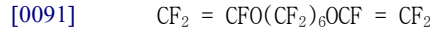
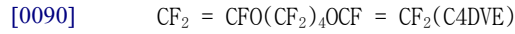
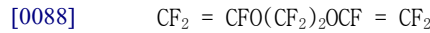
로알칸에 있어서의 퍼플루오로 탄화수소기는, 퍼플루오로알칸으로부터 불소 원자를 1 개 제외한 원자단이다.

- [0043] 「비점」은, 대기압하에서 측정되는 값이다.
- [0044] 「에테르성 산소 원자」란, 탄소 원자-탄소 원자간에 있어서 에테르 결합 (-O-) 을 형성하는 산소 원자를 말한다.
- [0045] <함불소 탄성 공중합체 조성물>
- [0046] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 특정 함불소 탄성 공중합체와, 특정 함불소 용매 (이하, 특정 함불소 용매라고도 기재한다.) 를 포함한다. 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 가교제, 가교 보조제, 그 밖의 첨가제 등을 포함하고 있어도 된다. 또, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 상기 특정 함불소 탄성 공중합체를 2 종 이상 포함하고 있어도 되고, 특정 함불소 용매를 2 종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0047] (함불소 탄성 공중합체)
- [0048] 본 발명에 있어서의 함불소 탄성 공중합체는, 테트라플루오로에틸렌 (이하, TFE 라고 기재한다.) 에 기초하는 단위 (이하, TFE 단위로 기재한다.) 와 후술하는 화합물 1 에 기초하는 단위 (이하, PAVE 단위로 기재한다.) 를 갖는다. 함불소 탄성 공중합체는, 후술하는 화합물 3 에 기초하는 단위 (이하, 단위 c 라고 기재한다.) 및 2 개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위 (이하, 단위 d 라고 기재한다.) 의 적어도 일방을 갖고 있어도 된다. 함불소 탄성 공중합체는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 다른 단량체에 기초하는 단위 (이하, 단위 e 라고 기재한다.) 를 추가로 갖고 있어도 된다.
- [0049] PAVE 단위는, 하기 식 1 로 나타내는 화합물 1 에 기초하는 단위이다.
- [0050]  $CF_2 = CFOR^{f1} \cdots$  식 1
- [0051] 단,  $R^{f1}$  은, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.
- [0052]  $R^{f1}$  에 있어서, 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다.  $R^{f1}$  의 탄소수는, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, 1 ~ 5 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.
- [0053] 화합물 1 의 구체예로는, 하기의 화합물이 예시된다.
- [0054]  $CF_2 = CFOCF_3$ (PMVE)
- [0055]  $CF_2 = CFOCF_2CF_3$ (PEVE)
- [0056]  $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ (PPVE)
- [0057]  $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$
- [0058] 화합물 1 로는, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, PMVE, PEVE, PPVE 가 바람직하다.
- [0059] 단위 c 는, 하기 식 3 으로 나타내는 화합물 3 에 기초하는 단위이다. 함불소 탄성 공중합체가 단위 c 를 가짐으로써, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 저온에 있어서의 고무 물성 (이하, 저온 특성이라고도 기재한다.) 이 더욱 우수하다.
- [0060]  $CF_2 = CF(OR^{f2})_n-(OCF_2)_m-OR^{f5} \cdots$  식 3
- [0061] 단,  $R^{f2}$  는 탄소수 2 ~ 4 의 퍼플루오로알킬기이고,  $R^{f5}$  는 탄소수 1 ~ 4 의 퍼플루오로알킬기이며, n 은 0 ~ 3 의 정수이고, m 은 0 ~ 4 의 정수이며, n+m 은 1 ~ 7 의 정수이다.
- [0062] 또한, 식 3 의 n, m 은, 각각  $(OR^{f2})$  와  $(OCF_2)$  의 수를 나타내는 것이다. 따라서, 식 3 은  $(OR^{f2})_n$ ,  $(OCF_2)_m$  각각의 배치 순서를 나타내는 것이 아니고, 또 n, m 의 각각이 2 이상인 경우,  $(OR^{f2})_n$ ,  $(OCF_2)_m$  은  $(OR^{f2})$ ,  $(OCF_2)$  의 블록 배치를 나타내는 것도 아니다.

- [0063]  $R^{f2}$ 의 퍼플루오로알킬렌기 및  $R^{f5}$ 의 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형인 것이 바람직하다.  $R^{f2}$ 의 탄소수는, 2 또는 3인 것이 바람직하다.  $R^{f5}$ 의 탄소수는, 1 ~ 3인 것이 바람직하다.  $n$ 이 2 이상인 경우, 복수의  $R^{f2}$ 는, 동일한 것이어도 되고, 상이해도 된다.
- [0064]  $n$ 이 0일 때,  $m$ 은 3 또는 4가 바람직하다.
- [0065]  $n$ 이 1일 때,  $m$ 은 2 ~ 4가 바람직하다.
- [0066]  $n$ 이 2 또는 3일 때,  $m$ 은 0이 바람직하다.
- [0067]  $n$ 은, 1 ~ 3이 바람직하다.
- [0068]  $R^{f2}$  및  $R^{f5}$ 의 탄소수,  $n$  및  $m$ 이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 저온 특성이 더욱 우수하고, 또 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상된다.
- [0069] 화합물 3의 구체예로는, 하기의 화합물이 예시된다.
- [0070]  $CF_2 = CF-OCF_2CF_2-(OCF_2)_4-OCF_3$ (C9PEVE)
- [0071]  $CF_2 = CF-OCF_2CF_2-(OCF_2)_2-OCF_3$ (C7PEVE)
- [0072]  $CF_2 = CF-(OCF_2CF_2)_2-OCF_2CF_3$ (EEAVE)
- [0073]  $CF_2 = CF-(OCF_2CF_2)_3-OCF_2CF_3$ (EEEAVE)
- [0074]  $CF_2 = CF-OCF_2-OCF_3$
- [0075]  $CF_2 = CF-OCF_2-OCF_2CF_3$
- [0076]  $CF_2 = CF-(OCF_2CF(CF_3))_2-OCF_2CF_2CF_3$ ,
- [0077]  $CF_2 = CF-(OCF_2)_2-OCF_3$
- [0078] 화합물 3으로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 저온 특성이 더욱 우수하고, 또 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 향상되는 점에서, C9PEVE, C7PEVE, EEAVE, EEEAVE가 바람직하다.
- [0079] 또한, 이들 화합물은, 대응하는 알코올을 원료로 하여, 국제 공개 제00/56694호에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0080] 단위  $d$ 는, 2개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 함불소 단량체에 기초하는 단위이다. 함불소 탄성 공중합체가 단위  $d$ 를 가짐으로써, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수하다.
- [0081] 중합성 불포화 결합으로는, 탄소 원자-탄소 원자간 이중 결합 ( $C=C$ ), 삼중 결합 ( $C\equiv C$ ) 등을 들 수 있고, 이중 결합이 바람직하다. 중합성 불포화 결합의 수는, 2 ~ 6개가 바람직하고, 2 또는 3개가 보다 바람직하고, 2개가 특히 바람직하다.
- [0082] 2개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 함불소 단량체는, 퍼플루오로 화합물인 것이 바람직하다.
- [0083] 2개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 함불소 단량체로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, 하기 식 4로 나타내는 화합물 4가 바람직하다.
- [0084]  $CF_2 = CFOR^{f3}OCF = CF_2 \cdot \cdot \cdot$  식 4
- [0085] 단,  $R^{f3}$ 은, 탄소수 1 ~ 25의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 25의 퍼플루오로알킬렌기의 탄소 원자-탄소 원자간에 1개 이상의 에테르성 산소 원자를 갖는 기이다.
- [0086]  $R^{f3}$ 에 있어서, 퍼플루오로알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다.  $R^{f3}$ 의 탄소수는, 함불소

탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, 3 또는 4 가 바람직하다.

[0087] 화합물 4 의 구체예로는, 하기의 화합물이 예시된다.

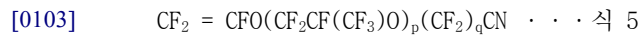


[0099] 화합물 4 로는, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수한 점에서, C3DVE, C4DVE 가 특히 바람직하다.

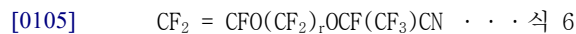
[0100] 단위 e 는, 다른 단량체에 기초하는 단위이다.

[0101] 다른 단량체로는, 불소 원자 및 니트릴기를 갖는 단량체, 불소 원자 및 불소 원자 이외의 할로겐 원자를 갖는 단량체가 예시된다.

[0102] 불소 원자 및 니트릴기를 갖는 단량체로는, 하기 식 5 로 나타내는 화합물 5, 하기 식 6 으로 나타내는 화합물 6 등이 예시된다.

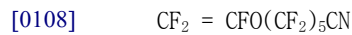


[0104] 단, p 는, 0 ~ 5 의 정수이며, q 는, 1 ~ 5 의 정수이다.

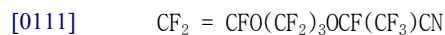


[0106] 단, r 은, 2 ~ 4 의 정수이다.

[0107] 화합물 5 의 구체예로는, 하기의 화합물이 예시된다.



[0110] 화합물 6 의 구체예로는, 하기의 화합물이 예시된다.



[0112] 불소 원자 및 불소 원자 이외의 할로겐 원자를 갖는 단량체로는, 브로모트리플루오로에틸렌, 요오드트리플루오로에틸렌 등이 예시된다.

[0113] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체에 있어서의 TFE 단위의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위의 합계에 대하여, 35 ~ 75 몰% 가 바람직하고, 40 ~ 75 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 75 몰% 가 더욱 바람직하다.

- [0114] PAVE 단위의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위의 합계에 대하여, 25 ~ 75 몰% 가 바람직하고, 25 ~ 60 몰% 가 보다 바람직하고, 25 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0115] 함불소 탄성 공중합체가 단위 c 를 포함하는 경우, 단위 c 의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위의 합계에 대하여, 57 몰% 이하가 바람직하고, 3 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0116] 함불소 탄성 공중합체가 단위 d 를 포함하는 경우, 단위 d 의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위의 합계에 대하여, 1 몰% 이하가 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 몰% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 0.3 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0117] 함불소 탄성 공중합체가 단위 e 를 포함하는 경우, 단위 e 의 비율은, 함불소 탄성 공중합체를 구성하는 모든 단위의 합계에 대하여, 5 몰% 이하가 바람직하고, 3 몰% 이하가 보다 바람직하고, 2 몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0118] TFE 단위, PAVE 단위, 단위 c, 단위 d 및 단위 e 의 비율이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체를 가교 고무 물품으로 했을 때의 고무 물성을 유지하면서 저온 특성이 더욱 우수하다.
- [0119] 본 발명에 있어서의 함불소 탄성 공중합체는, 함불소 탄성 공중합체의 가교성이 우수한 점에서, 요오드 원자를 추가로 갖는 것이 바람직하다. 요오드 원자는, 함불소 탄성 공중합체의 고분자 사슬의 말단에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 고분자 사슬의 말단이란, 주사슬의 말단 및 분기 사슬의 말단의 양방을 포함하는 개념으로 한다.
- [0120] 함불소 탄성 공중합체가 요오드 원자를 포함하는 경우, 요오드 원자의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체 전체의 중량에 대하여, 0.01 ~ 1.5 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 질량% 가 보다 바람직하다. 요오드 원자의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체의 가교성이 더욱 우수하다.
- [0121] (함불소 탄성 공중합체의 제조 방법)
- [0122] 본 발명에 있어서의 함불소 탄성 공중합체는, TFE 단위와 PAVE 단위를 포함하는 단량체 성분을 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 단량체 성분은, 필요에 따라, 단위 c, 단위 d, 단위 e 를 포함하고 있어도 된다.
- [0123] 중합 방법으로는, 라디칼 중합법이 바람직하다.
- [0124] 라디칼 중합 개시원으로는, 라디칼 중합 개시제, 가열, 전리성 방사선 조사 등이 예시된다. 이들 중에서도, 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 우수한 점에서, 라디칼 중합 개시제가 바람직하다.
- [0125] 라디칼 중합 개시제로는, 특별히 한정되지 않는다.
- [0126] 후술하는 유화 중합에 사용하는 라디칼 중합 개시제로는, 수용성 개시제가 바람직하다. 수용성 개시제로는, 과황산 (과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등), 과산화수소, 과산화물 (디숙신산퍼옥사이드, 디글루타르산퍼옥사이드, tert-부틸하이드록시퍼옥사이드 등), 아조 화합물 (아조비스이소부틸아미딘이염산염 등), 과황산 또는 과산화수소와, 아황산수소나트륨, 티오황산나트륨 등의 환원제와의 조합으로 이루어지는 레독스계 개시제, 상기 레독스계 개시제에 소량의 철, 제 1 철염, 황산은 등을 추가로 공존시킨 계의 무기계 개시제 등이 예시된다.
- [0127] 라디칼 중합 개시제의 양은, 단량체 성분의 100 질량부에 대하여, 0.0001 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.001 ~ 2 질량부가 보다 바람직하다.
- [0128] 라디칼 중합 개시제를 사용하는 경우, 연쇄 이동제의 존재하에 단량체 성분을 중합시키는 것이 바람직하다.
- [0129] 연쇄 이동제로는, 알코올 (메탄올, 에탄올 등), 클로로플루오로하이드로카본 (1,3-디클로로-1,1,2,2,3-펜타플루오로프로판, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄 등), 하이드로카본 (펜탄, 헥산, 시클로헥산 등), 하기 식 7 로 나타내는 화합물 7, 하기 식 8 로 나타내는 화합물 8, 메르캅탄 (tert-도데실메르캅탄, n-옥타데실메르캅탄 등) 등이 예시된다.
- [0130]  $R^{f4}I_2 \cdots$  식 7
- [0131]  $R^{f4}IBr \cdots$  식 8

- [0132] 단,  $R^{f4}$  는, 탄소수 1 ~ 16 의 폴리플루오로알킬렌기이다.
- [0133]  $R^{f4}$  에 있어서, 폴리플루오로알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다.  $R^{f4}$  로는, 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다.
- [0134] 화합물 7 로는, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄, 1,6-디요오드퍼플루오로헥산, 1,8-디요오드퍼플루오로옥탄 등이 예시된다.
- [0135] 화합물 8 로는, 1-요오드-4-브로모퍼플루오로부탄, 1-요오드-6-브로모퍼플루오로헥산, 1-요오드-8-브로모퍼플루오로옥탄 등이 예시된다.
- [0136] 연쇄 이동제의 양은, 연쇄 이동제의 연쇄 이동 정수에 기초하여 적절히 설정된다. 예를 들어, 화합물 7 을 연쇄 이동제로서 사용하는 경우, 연쇄 이동제의 양은, 단량체 성분의 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 5 질량부가 바람직하고, 0.05 ~ 2 질량부가 보다 바람직하다.
- [0137] 중합 방법으로는, 유화 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법 등이 예시된다. 이들 중에서도, 분자량 및 공중합 조성의 조정, 생산성이 우수한 점에서, 유화 중합법이 바람직하다.
- [0138] 유화 중합법에 있어서는, 유화제를 포함하는 수성 매체 중에서 단량체 성분을 중합시킨다.
- [0139] 수성 매체로는, 물, 물과 수용성 유기 용매의 혼합물 등이 예시된다.
- [0140] 수용성 유기 용매로는, tert-부탄올, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜 등이 예시되고, 단량체의 중합 속도가 저하되지 않는 점에서, tert-부탄올, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다.
- [0141] 수성 매체가 수용성 유기 용매를 포함하면, 단량체의 분산성 및 함불소 탄성 공중합체의 분산성이 우수하고, 또 함불소 탄성 공중합체의 생산성이 우수하다.
- [0142] 수용성 유기 용매의 함유량은, 물의 100 질량부에 대하여, 1 ~ 40 질량부가 바람직하고, 3 ~ 30 질량부가 보다 바람직하다.
- [0143] 유화제로는, 아니온성 유화제, 논이온성 유화제, 카티온성 유화제 등이 예시된다. 이들 중에서도, 라텍스의 기계적 및 화학적 안정성이 더욱 우수한 점에서, 아니온성 유화제가 바람직하다.
- [0144] 아니온성 유화제로는, 탄화수소기를 갖는 유화제 (라우릴황산나트륨, 도데실벤젠술포산나트륨 등), 불소 원자를 갖는 유화제 (퍼플루오로옥탄산암모늄, 퍼플루오로옥탄산나트륨, 퍼플루오로헥산산암모늄, 하기 식 9 로 나타내는 화합물 9 등이 예시된다.
- [0145]  $F(CF_2)_tO(CF(X)CF_2O)_uCF(Y)COOA \cdots$  식 9
- [0146] 단, X 및 Y 는, 각각 불소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 직사슬형 또는 분기형의 퍼플루오로알킬기이고, A 는, 수소 원자, 알칼리 금속 또는  $NH_4$  이며, t 는, 2 ~ 10 의 정수이고, u 는, 0 ~ 3 의 정수이다.
- [0147] 화합물 9 로는, 하기의 화합물이 예시된다.
- [0148]  $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$
- [0149]  $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$
- [0150]  $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$
- [0151]  $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$
- [0152]  $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ ,
- [0153]  $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$
- [0154]  $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONa$ ,

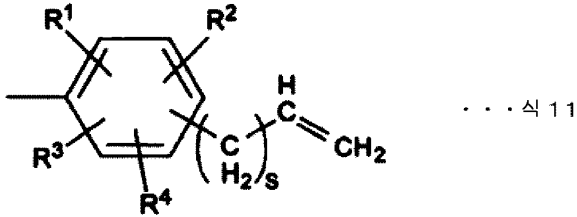
- [0155]  $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$
- [0156]  $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONa$
- [0157]  $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$
- [0158]  $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$
- [0159]  $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$
- [0160]  $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONa$
- [0161]  $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$
- [0162] 아니온성 유화제로는, 퍼플루오로옥탄산암모늄,  $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ ,  $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ , 및  $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$  가 바람직하다.
- [0163] 유화제의 양은, 수성 매체의 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 15 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 10 질량부가 보다 바람직하다.
- [0164] 유화 중합법에 의해 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스가 얻어진다. 함불소 탄성 공중합체는, 응집에 의해 라텍스로부터 분리할 수 있다.
- [0165] 응집 방법으로는, 금속염의 첨가, 무기산 (염산 등) 의 첨가, 기계적 전단, 동결 해동 등에 의한 방법이 예시된다.
- [0166] 중합 조건은, 단량체 조성, 라디칼 중합 개시제의 분해 온도에 따라 적절히 선택된다.
- [0167] 중합 압력은, 0.1 ~ 20 MPa [gauge] 이 바람직하고, 0.3 ~ 10 MPa [gauge] 이 보다 바람직하고, 0.3 ~ 5 MPa [gauge] 이 더욱 바람직하다.
- [0168] 중합 온도는, 0 ~ 100 °C 가 바람직하고, 10 ~ 90 °C 가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 °C 가 더욱 바람직하다.
- [0169] 중합 시간은, 1 ~ 72 시간이 바람직하고, 1 ~ 24 시간이 보다 바람직하고, 1 ~ 12 시간이 더욱 바람직하다.
- [0170] 유화 중합법에 의해 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스가 얻어진다. 함불소 탄성 공중합체는, 응집에 의해 라텍스로부터 분리할 수 있다.
- [0171] 응집 방법으로는, 금속염의 첨가, 산의 첨가, 기계적 전단, 동결 해동 등에 의한 방법이 예시된다.
- [0172] 상기 산으로는, 질산, 황산, 옥살산, 불화수소산 등이 예시된다. 이들 중에서도, 금속에 대한 부식성이 보다 낮은 점에서, 질산 또는 황산이 바람직하다.
- [0173] 산에 의한 응집 처리는, 함불소 탄성 공중합체를 포함하는 라텍스와 산을 포함하는 수용액을 혼합함으로써 실시된다.
- [0174] 응집한 함불소 탄성 공중합체는, 여과 등에 의해 회수된 후, 액상 매체로 세정된다.
- [0175] 세정에 사용하는 액상 매체로는, 특별히 한정되지 않는다. 상기 액상 매체로는, 물, 초순수 등이 예시된다.
- [0176] 세정된 함불소 탄성 공중합체는, 열에 의한 함불소 탄성 공중합체의 열화를 억제하는 점에서, 감압 건조 (진공 건조) 시켜도 된다.
- [0177] 건조 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 100 °C 미만이 바람직하다. 건조 온도는, 건조기 내의 분위기의 온도이다.
- [0178] 건조시의 압력은, 특별히 한정되지 않지만, 50 kPa 이하가 바람직하다. 건조시의 압력을 50 kPa 이하로 함으로써, 건조 온도를 낮게 해도 함불소 탄성 공중합체를 충분히 건조시킬 수 있다.
- [0179] (특정 함불소 용매)
- [0180] 본 발명에 있어서의 특정 함불소 용매는, 함불소 탄성 공중합체를 용해시키는 용매이다.

- [0181] 특정 함불소 용매는, 퍼플루오로 탄화수소기를 갖는다. 퍼플루오로 탄화수소기는, 사슬형의 퍼플루오로 탄화수소기여도 되고, 고리형의 퍼플루오로 탄화수소기여도 된다.
- [0182] 사슬형의 퍼플루오로 탄화수소기는, 직사슬형이어도 되고, 분기사슬형이어도 된다. 사슬형의 퍼플루오로 탄화수소기로는, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로비닐알킬기, 퍼플루오로비닐알킬렌기 등이 예시된다.
- [0183] 퍼플루오로 탄화수소기에 있어서의 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수는, 3 ~ 7 이다. 상기 탄소수가 3 이상이면, 특정 함불소 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하다. 상기 탄소수가 7 이하이면, 함불소 용매를 입수하기 쉽다.
- [0184] 또, 상기 탄소수가 6 이하이면, 특정 함불소 용매의 비점이 낮아지는 경향이 있어, 제거하기 쉽다.
- [0185] 특정 함불소 용매의 비점은, 50 ~ 160 ℃ 이다. 특정 함불소 용매의 비점이 50 ℃ 이상이면, 함불소 용매를 입수하기 쉽다. 함불소 용매의 비점이 160 ℃ 이하이면, 특정 함불소 용매를 증발에 의해 제거하기 쉽다.
- [0186] 특정 함불소 용매의 하기 식 2 로 계산되는 불소 원자 함유율은, 69 ~ 80 질량% 이다. 불소 원자 함유율이 69 질량% 이상이면, 특정 함불소 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하다. 불소 원자 함유율이 80 질량% 이하이면, 특정 함불소 용매를 입수하기 쉽다.
- [0187] 불소 원자 함유율 (질량%) = (19 × 함불소 용매의 불소 원자수/함불소 용매의 분자량) × 100 ··· 식 2
- [0188] 특정 함불소 용매로는, 질소 원자를 갖는 함불소 화합물, 하이드로플루오로카본, 및 하이드로플루오로에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나가 바람직하다. 특정 함불소 용매가 질소 원자를 갖는 함불소 화합물, 하이드로플루오로카본, 및 하이드로플루오로에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나이면, 특정 함불소 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수한 경향이 있다.
- [0189] 질소 원자를 갖는 특정 함불소 용매의 구체예로는, 하기 식 10 으로 나타내는 화합물 10 이 예시된다. 화합물 10 의 시판품으로는, 3M 사 제조의 플루오리너트 (등록상표) FC-770 이 예시된다.
- [0190] [화학식 10]
- 식 10
- [0191]
- [0192] 하이드로플루오로카본의 구체예로는, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-노나플루오로헥산, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로헥산, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄이 예시된다.
- [0193] 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로헥산의 시판품으로는 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>H (아사히 글래스사 제조, 아사히크린 (등록상표) AC-2000), 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄의 시판품으로는 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (아사히 글래스사 제조, 아사히크린 (등록상표) AC-6000) 가 예시된다.
- [0194] 하이드로플루오로에테르의 구체예로는, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF(OCH<sub>3</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3M 사 제조, 노백크 (등록상표) 7300) 가 예시된다.
- [0195] 함불소 탄성 공중합체 조성물에 있어서의 함불소 탄성 공중합체의 함유량은, 특별히 제한되지 않는다. 단, 함불소 탄성 공중합체의 양은 특정 함불소 용매 100 질량부에 대하여, 5 ~ 40 질량부가 바람직하고, 5 ~ 30 질량부가 보다 바람직하고, 8 ~ 25 질량부가 더욱 바람직하다. 함불소 탄성 공중합체의 함유량이 상기 상한치 이하이면, 함불소 탄성 공중합체가 특정 함불소 용매에 용해되기 쉽다. 함불소 탄성 공중합체의 함유량이 상기 하한치 이상이면, 특정 함불소 용매가 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터 제거되기 쉽다.
- [0196] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매 또는 비불소 용매를 포함하고

있어도 된다. 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매 또는 비불소 용매를 포함하는 경우, 그것들의 함유량은, 특정 함불소 용매에 의한 함불소 탄성 공중합체의 용해성을 크게 저하시키지 않는 양이다.

- [0197] 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매 또는 비불소 용매로는, 비점이 50 °C 이하인 용매나 특정 함불소 용매와 공비하는 용매가 바람직하다.
- [0198] 특정 함불소 용매와, 특정 불소 용매 이외의 함불소 용매 또는 비불소 용매를 병용하는 경우, 특정 함불소 용매의 체적 비율은, 특정 함불소 용매, 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매 및 비불소 용매의 합계 체적에 대하여, 90 % 이상이 바람직하고, 95 % 이상이 보다 바람직하고, 98 % 이상이 더욱 바람직하다.
- [0199] 또한, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물이 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매나 비불소 용매를 포함하는 경우, 이하의 「특정 함불소 용매를 제거한다」란, 특정 함불소 용매 이외의 함불소 용매나 비불소 용매도 또한 제거되는 것을 의미한다.
- [0200] <첨가제>
- [0201] (가교제)
- [0202] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제를 추가로 포함하는 경우, 함불소 탄성 공중합체 조성물로 형성되는 도막 등의 경도, 내열성 등의 물성이 우수한 경향이 있다.
- [0203] 가교제로는, 유기 과산화물, 폴리올, 아민, 트리아진 등이 예시된다. 이들 중에서도, 생산성, 내열성, 내약품성이 우수한 점에서, 유기 과산화물이 바람직하다.
- [0204] 유기 과산화물로는, 디알킬퍼옥사이드(디tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, α, α-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥산-3 등), 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤젠, 1,3-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, tert-부틸퍼옥시말레산, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트 등이 예시된다. 유기 과산화물로는, 디알킬퍼옥사이드가 바람직하다.
- [0205] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제를 포함하는 경우, 가교제의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여, 0.3 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.3 ~ 5 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 3 질량부가 더욱 바람직하다. 가교제의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체 조성물의 내열성, 내약품성 등이 우수한 경향이 있다.
- [0206] (가교 보조제)
- [0207] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제를 포함하는 경우에는, 추가로 가교 보조제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0208] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교 보조제를 추가로 포함하는 경우, 가교 효율이 보다 높아진다.
- [0209] 가교 보조제로는, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 트리알릴트리멜리테이트, m-페닐렌디아민비스말레이미드, p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논디옥심, 디프로파르길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, N,N',N'',N'''-테트라알릴테레프탈아미드, 비닐기 함유 실록산 올리고머 (폴리메틸비닐실록산, 폴리메틸페닐비닐실록산 등) 등의 함비스올레핀 화합물, 방향족 고리에 결합된 비닐기 또는 알릴기를 2 개 이상 갖는 함불소 방향족 화합물이 예시된다. 이들 중에서도, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 함비스올레핀 화합물, 및 상기 함불소 방향족 화합물로부터 선택되는 1 종 이상의 가교 보조제가 바람직하고, 트리알릴이소시아누레이트가 특히 바람직하다.
- [0210] 상기 가교 보조제인 함불소 방향족 화합물로는, 하기 식 11 로 나타내는 기를 2 개 이상 갖는 화합물로서, 하기 식 11 로 나타내는 기의 2 개 이상이 함불소 방향족 고리에 결합되어 있는 화합물이 예시된다.

[0211] [화학식 2]

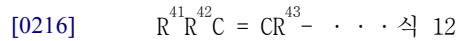


[0212]

[0213] 단, 식 11 중, s 는 0 또는 1 이며, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이다.

[0214] 상기 함불소 방향족 화합물로는, 방향 고리의 수소 원자의 2 개 이상이, 상기 식 11 로 나타내는 기로 치환된 함불소 방향족 화합물이 바람직하다. 상기 방향족 고리로는, 벤젠 고리, 벤젠 고리를 포함하는 축합 고리 (나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 피렌 고리 등), 비페닐을 포함하는 방향족 고리 등을 들 수 있다. 함불소 방향족 화합물에 있어서의 불소 원자는, 상기 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 의 적어도 일부가 불소 원자이거나, 또는 상기 방향 고리에 불소 원자가 결합되어 있다.

[0215] 함비스올레핀 화합물로는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 직사슬형 혹은 분기형 알킬렌기, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 직사슬형 혹은 분기형 알킬렌기에 1 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는 기, 혹은 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 시클로알킬렌기, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 시클로알킬렌기에 1 이상의 에테르성 산소 원자를 포함하는 기에, 2 개의 하기 식 12 로 나타내는 기가 결합된 화합물을 들 수 있다.



[0217] 단, 식 12 중, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup> 은, 독립적으로 수소 원자 또는 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기를 나타낸다.

[0218] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교 보조제를 포함하는 경우, 가교 보조제의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 5 질량부가 보다 바람직하다. 가교 보조제의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체 조성물로 형성되는 도막의 경도, 내열성 등의 물성이 더욱 우수하다.

[0219] (다른 첨가제)

[0220] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제 및 가교 보조제 이외의 첨가제를 포함하는 경우, 그 다른 첨가제의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 100 질량부가 바람직하고, 0.01 ~ 10 질량부가 보다 바람직하다. 다른 첨가제의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체 조성물 중의 다른 첨가제의 분산성이 양호하다.

[0221] 다른 첨가제로는, 금속 산화물, 안료, 충전제, 보강재, 가공 보조제 등이 예시된다. 다른 첨가제로는, 충전제 및 보강재가 바람직하고, 따라서 함불소 탄성 공중합체 조성물은 충전제 및 보강재의 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0222] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 금속 산화물을 추가로 포함하는 경우, 가교 반응이 신속하게 또한 확실하게 진행된다.

[0223] 금속 산화물로는, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화아연, 산화납 등의 2 가 금속의 산화물이 예시된다.

[0224] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 금속 산화물을 포함하는 경우, 금속 산화물의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 10 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 5 질량부가 보다 바람직하다. 금속 산화물의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체 조성물로 형성되는 도막 등의 경도가 우수하다.

[0225] 충전제 및 보강제로는, 탄소 소재, 중합체, 함이산화규소 소재 등이 예시된다.

[0226] 탄소 소재로는, 복층 카본 나노 튜브, 단층 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이버, 카본 나노 벨트, 카본 나노 호른, 나노 그래파이트, 풀러렌, 그래파이트, 카본 파이버, 카본 블랙 등이 예시된다.

[0227] 중합체로는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, TFE-

에틸렌계 공중합체, TFE-프로필렌계 공중합체, TFE-불화비닐리덴계 공중합체 등이 예시된다.

- [0228] 함이산화규소 소재로는, 셀라이트, 실리카 등이 예시된다. 실리카로는, 나노 실리카 등이 예시된다.
- [0229] 그 밖의 충전제 또는 보강제로는, 셀룰로오스 나노 파이버, 황산바륨, 탄산칼슘, 산화티탄, 티탄산 위스커, 금속 나노 입자, 클레이, 텔크 등이 예시된다.
- [0230] 함불소 탄성 공중합체 조성물이 충전제 및 보강제의 적어도 일방을 추가로 포함하는 경우, 충전제 및 보강제의 함계의 함유량은, 함불소 탄성 공중합체의 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 100 질량부가 바람직하고, 0.01 ~ 10 질량부가 보다 바람직하다. 충전제 및 보강제의 함계의 함유량이 상기 범위 내이면, 함불소 탄성 공중합체 조성물 중의 충전제 및 보강제의 분산성이 양호하다.
- [0231] 가공 보조제로는, 특별히 한정되지 않는다. 활제로서의 기능을 발현시키는 가공 보조제로는, 지방산 금속염 (스테아르산나트륨, 스테아르산칼슘 등), 합성 왁스 (폴리에틸렌 왁스 등), 지방산 에스테르 (글리세린모노올레에이트 등) 등이 예시된다.
- [0232] (함불소 탄성 공중합체 조성물의 제조 방법)
- [0233] 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 혼합 물, 니더, 벤버리 믹서 등의 밀폐식 혼합기 등의 장치를 사용하여, 함불소 탄성 공중합체, 특정 함불소 용매, 필요에 따라 가교제 등의 첨가제를 혼합함으로써 얻어진다.
- [0234] 혼합 시간은, 3 ~ 60 분이 바람직하고, 3 ~ 20 분이 보다 바람직하다. 혼합 시간이 3 분 이상이면, 특정 함불소 용매 중에, 함불소 탄성 공중합체 조성물 중의 첨가제가 충분히 분산한다. 혼합 시간이 60 분 이하이면, 첨가제가 파괴되지 않는다.
- [0235] (작용 기전)
- [0236] 이상 설명한 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물에 있어서는, 특정 함불소 용매에 있어서의 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 3 이상이고, 특정 함불소 용매의 불소 원자 함유율이, 69 질량% 이상이기 때문에, 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하다.
- [0237] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물에 있어서는, 특정 함불소 용매에 있어서의 가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수가 7 이하이고, 특정 함불소 용매의 비점이 50 °C 이상이며, 특정 함불소 용매의 불소 원자 함유율이 80 질량% 이하이기 때문에, 용매를 입수하기 쉽다.
- [0238] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물에 있어서는, 특정 함불소 용매의 비점이 160 °C 이하이기 때문에, 용매를 제거하기 쉽다.
- [0239] (용도)
- [0240] 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물의 용도로는, 도료, 접착제, 상기 도료에 의해 형성된 도막을 갖는 도장 물품을 들 수 있다.
- [0241] 또, 가교제 등의 첨가제를 포함하는 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터, 특정 함불소 용매를 제거한 조성물은, 구성 성분의 분산성이 양호하다.
- [0242] <도료·접착제>
- [0243] 본 발명의 도료 및 접착제는, 상기 서술한 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함한다. 상기 서술한 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 그대로 본 발명의 도료 및 접착제로 되어도 된다.
- [0244] 본 발명의 도료 및 접착제는, 상기 서술한 첨가제 외에, 실란 커플링제 등의 첨가제를 포함해도 된다.
- [0245] 본 발명의 도료 및 접착제를 기재에 부착시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도포, 함침, 칠지, 스프레이, 브러싱, 패딩, 사이즈 프레스, 롤러 등의 피복 가공법에 의해 기재의 표면에 부착시켜 특정 함불소 용매를 제거함으로써, 도막을 형성하는 방법이 예시된다.
- [0246] (작용 기전)
- [0247] 이상 설명한 본 발명의 도료 및 접착제에 있어서는, 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 포함하기 때문에, 용매에 대한 함불소 탄성 공중합체의 용해성이 우수하여, 용매를 증발에 의해 제거하기 쉽고, 용매를 입수하기 쉽다.

- [0248] <도장 물품>
- [0249] 본 발명의 도장 물품은, 기재의 표면에, 상기 서술한 본 발명의 도료로 형성된, 특정 함불소 용매를 포함하지 않는 도막을 갖는다.
- [0250] 기재로는, 특별히 한정되지 않는다. 섬유, 섬유 직물, 섬유 편물, 부직포, 유리, 종이, 나무, 피혁, 인공 피혁, 돌, 콘크리트, 요업 제품, 고무 및 수지 등의 플라스틱, 다공질 수지, 다공질 섬유가 예시된다. 다공질 수지의 소재로는 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 등이 예시된다.
- [0251] 본 발명의 도장 물품은, 본 발명의 도료를 사용하여 기재를 처리함으로써 얻어진다. 예를 들어, 기재에, 상기 서술한 본 발명의 도료를 부착시키고, 특정 함불소 용매를 제거함으로써, 본 발명의 도장 물품을 제조할 수 있다.
- [0252] 기재에 본 발명의 도료 또는 접착제를 부착시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도포, 함침, 침지, 스프레이, 브러싱, 패딩, 사이즈 프레스, 롤러 등의 피복 가공법에 의해 기재의 표면에 부착시키고, 이어서 특정 함불소 용매를 제거하는 방법이 예시된다. 특정 함불소 용매의 제거는 상온에서 실시해도 되고, 가열하여 실시해도 되지만, 가열하는 것이 바람직하다. 가열하는 경우에는, 80 ~ 120 °C 정도로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0253] 또, 함불소 탄성 공중합체 조성물이 가교제를 함유하는 경우, 특정 함불소 용매를 제거한 후, 필요에 따라, 120 °C 이상으로 가열하여 가교를 실시하는 것이 바람직하다. 가교를 실시하는 경우, 질소 가스 등의 불활성 가스의 존재하에서 가교를 실시해도 된다. 가교 온도로는, 100 ~ 200 °C 가 바람직하고, 100 ~ 150 °C 가 보다 바람직하다.
- [0254] (용도)
- [0255] 본 발명의 도장 물품의 용도로는, 수송용 기재 (자동차, 전철, 선박, 항공기 등), 토목 부재 (교량 부재, 철탑 등), 산업 기재 (방수재 시트, 탱크, 파이프 등), 통신 기재, 전기 기재, 전자 기재, 태양 전지 모듈용 표면 시트, 태양 전지 모듈용 백 시트 등을 들 수 있다.
- [0256] (작용 기전)
- [0257] 이상 설명한 본 발명의 도장 물품에 있어서는, 본 발명의 도료로 형성된 도막을 갖기 때문에, 제조시에 용매를 제거하기 쉽다. 따라서, 본 발명의 도장 물품은, 작업성을 저하시키지 않고 얻어진다.
- [0258] <특정 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물의 제조 방법>
- [0259] 가교제 등의 첨가제를 포함하는 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물은, 전단력을 주어도 분산시키기 어려운 첨가제를, 조성물 중에 분산시킬 수 있다. 따라서, 첨가제를 포함하는 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터, 특정 함불소 용매를 제거함으로써, 구성 성분의 분산성이 우수한, 특정 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물이 얻어진다.
- [0260] 특정 함불소 용매의 제거는, 상온에서 실시해도 되고, 가열하여 실시해도 되지만, 가열하는 것이 바람직하다. 가열하는 경우에는, 80 ~ 120 °C 정도로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0261] 또, 가교제를 포함하는 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터 얻어진, 특정 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물은, 필요에 따라, 120 °C 이상으로 가열하여 가교를 실시하는 것이 바람직하다. 가교를 실시하는 경우, 질소 가스 등의 불활성 가스의 존재하에서 가교를 실시해도 된다. 가교 온도로는, 100 ~ 200 °C 가 바람직하고, 100 ~ 150 °C 가 보다 바람직하다.
- [0262] (용도)
- [0263] 가교제를 포함하는 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터 얻어진, 특정 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물을 가교하여 얻은 가교물의 용도로는, 밸브, 호스, 시트, 스펀지, 고무 롤, 시일재, 피복재, 석유 굴착용 부재 등을 들 수 있다.
- [0264] 구체적으로는, 캘린더 시트, 모노 펌프, 방열 시트, 자동차용 절연 시트, 고무 스펀지 베어링 시일, O-링, V-링, 후드 컨테이너용 패킹, 수통용 패킹, 급탕기 패킹, 내시경용 패킹, 개스킷, 오일 시일, 다이어프램, 전선 피복재, 고무 장갑, 버튼 스위치, 도전성 부재, 도전성 시일, 도전성 호스 등을 들 수 있다.

- [0265] (작용 기전)
- [0266] 이상 설명한 가교제 등의 첨가제를 포함하는 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물로부터, 특정 함불소 용매를 제거하여 얻어진, 특정 함불소 용매를 포함하지 않는 조성물에 있어서는, 특정 함불소 탄성 공중합체 조성물에 있어서 조성물을 구성하는 성분의 분산성이 양호하므로, 특정 함불소 용매를 제거한 후에도, 구성하는 성분의 분산성이 양호하다. 또, 전단력 등의 강한 힘을 주지 않기 때문에, 첨가제 등이 파괴되지 않는다.
- [0267] 실시예
- [0268] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 의해 한정되지 않는다. 또한, 예 3 ~ 5, 7, 8, 20 ~ 23 은 실시예이고, 예 1, 2, 6, 9 ~ 19, 24 는 비교예이다.
- [0269] <측정, 평가>
- [0270] (가장 탄소수가 많은 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수 :  $C_{fn}$  과 불소 원자 함유율)
- [0271] 함불소 용매 2, 7, 15, 18, 19 에 대해서는,  $^{19}F$ -NMR 분석, 불소 원자 함유량 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석의 각 결과로부터, 함불소 용매의 구조식을 구하였다.
- [0272] 구조식에 있어서의 가장 많은 탄소수의 퍼플루오로 탄화수소기의 탄소수 ( $C_{fn}$ ) 를 세었다. 또한, 퍼플루오로 탄화수소기가 분기 사슬을 갖는 경우에 있어서는, 분기 사슬의 탄소수를 포함하여 세었다.
- [0273] 또, 하기 식 2 로부터, 함불소 용매의 불소 원자 함유율을 계산하였다.
- [0274] 불소 원자 함유율 (질량%) =  $(19 \times \text{함불소 용매의 불소 원자수} / \text{함불소 용매의 분자량}) \times 100 \dots$  식 2
- [0275] (용해성)
- [0276] 함불소 탄성 공중합체와, 함불소 용매를 1500 rpm  $\times$  15 분 혼합하였다. 그 후, 23  $^{\circ}C$  에서 24 hr 방치하여, 함불소 용매에 함불소 탄성 공중합체가 용해된 것을 ○ 로 판정하고, 함불소 용매에 함불소 탄성 공중합체가 용해되지 않은 것을 × 로 판정하였다.
- [0277] (막 경도)
- [0278] 제작한 도료로 도막을 형성한 면에 대하여, 연필 경도 시험 (JIS K5600-5-4 : 1999) 을 실시하였다.
- [0279] 각 예에서 사용한 화합물은 이하와 같다.
- [0280] (함불소 탄성 공중합체)
- [0281] FFKM : TFE-PAVE 계 공중합체 FFKM 을 구성하는 전체 단위의 합계에 대하여, TFE 단위의 비율이 69 몰%, PAVE 단위의 비율이 31 몰%. FFKM 의 전체 질량에 대하여, 요오드 원자를 0.15 질량% 함유한다.
- [0282] (함불소 용매)
- [0283] 함불소 용매 1 :  $C_{14}F_{24}$  (퍼플루오로퍼하이드로페난트렌, F2 케미컬사 제조, 제품명 : 폴텍 (등록상표) PP-11).
- [0284] 함불소 용매 2 :  $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_3$ .
- [0285] 함불소 용매 3 :  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_3$  (AGC 사 제조, 제품명 : 아사히크린 (등록상표) AC-6000).
- [0286] 함불소 용매 4 :  $CF_3(CF_2)_4CF_2H$  (AGC 사 제조, 제품명 : 아사히크린 (등록상표) AC-2000).
- [0287] 함불소 용매 5 :  $CF_3CF_2CF(OCH_3)CF(CF_3)_2$  (3M 사 제조, 제품명 : 노백크 (등록상표) 7300).
- [0288] 함불소 용매 6 :  $(CF_3(CF_2)_3)_3N$  (3M 사 제조, 제품명 : 플루오리너트 (등록상표) FC-43).
- [0289] 함불소 용매 7 :  $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_3$ .
- [0290] 함불소 용매 8 :  $C_7OF_{15}N$ , 화합물 10 (3M 사 제조, 제품명 : 플루오리너트 (등록상표) FC-770).
- [0291] 함불소 용매 9 :  $CF_3(CF_2)_3OCH_3$  (3M 사 제조, 제품명 : 노백크 (등록상표) 7100).

- [0292] 함불소 용매 10 :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (3M 사 제조, 제품명 : 노백크 (등록상표) 7200).
- [0293] 함불소 용매 11 :  $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$  (1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄, 닛폰 제온사 제조, 제품명 : 제오로라 (등록상표) H).
- [0294] 함불소 용매 12 :  $\text{CF}_3(\text{CHF})_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (Chemours 사 제조, 제품명 : 바트렐 (등록상표) XF).
- [0295] 함불소 용매 13 :  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$  (AGC 사 제조, 제품명 : 아사히크린 (등록상표) AE-3000).
- [0296] 함불소 용매 14 :  $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$  (AGC 사 제조, 제품명 : 아사히크린 (등록상표) AK-225).
- [0297] 함불소 용매 15 :  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$ (1,2-비스(트리플루오로메틸)시클로헥산).
- [0298] 함불소 용매 16 :  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .
- [0299] 함불소 용매 17 :  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  (센트럴 글래스사 제조, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-이소프로판올 (HFIP)).
- [0300] 함불소 용매 18 :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$ .
- [0301] 함불소 용매 19 :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOCH}_3$ .
- [0302] 또한, 함불소 용매 2, 7, 15, 18, 19 에 대해서는, 공지된 방법으로 합성하였다.
- [0303] (가교제)
- [0304] 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸페옥시)헥산 (니치유사 제조, 제품명 : 퍼헥사 25B).
- [0305] (가교 보조제)
- [0306] 트리알릴이소시아누레이트 실리카 60 % 희석품, (닛폰 화성사 제조, 제품명 : TAIC WH-60).
- [0307] (충전제)
- [0308] 카본 블랙 (Cancarb Limited 제조, 제품명 : Thermax (등록상표) N990).
- [0309] 실리카 (니혼 아에로질사 제조, 제품명 : 아에로질 R8200).
- [0310] (가공 보조제)
- [0311] 스테아르산나트륨 (니치유사 제조, 제품명 : 논서르 (등록상표) SN-1)).
- [0312] (예 1 ~ 19)
- [0313] FFKM 의 8 g 과, 표 1 에 나타내는 각 예의 함불소 용매의 40 ml 를 교반기 (아와토리렌타로, 싱키사 제조) 로 1500 rpm  $\times$  15 분 교반하였다. 함불소 용매 1 ~ 19 에 대하여, 용해성을 평가하였다.
- [0314] 또한, 함불소 용매 1, 6, 11 은, 퍼플루오로카본이다. 함불소 용매 2, 3, 4, 7, 12, 15 는, 하이드로플루오로카본이다. 함불소 용매 5, 9, 10, 13 은, 하이드로플루오로에테르이다. 함불소 용매 6, 8 은, 질소 원자를 갖는 함불소 용매이다. 함불소 용매 14 는, 하이드로클로로플루오로카본이다. 함불소 용매 16, 17 은, 알코올이다. 함불소 용매 18, 19 는, 에스테르이다.

표 1

예	함불소 용매	C <sub>fn</sub>	불소 원자	비점	화학식	분자량	용해성
			함유율 [질량%]				
1	함불소 용매 1	14	73	215	C <sub>14</sub> F <sub>24</sub>	624	○
2	함불소 용매 2	8	72	162	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	448	○
3	함불소 용매 3	6	71	115	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	348	○
4	함불소 용매 4	6	77	71	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CF <sub>2</sub> H	320	○
5	함불소 용매 5	6	71	98	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF(OCH <sub>3</sub> )CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350	○
6	함불소 용매 6	4	76	174	(CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	672	○
7	함불소 용매 7	4	69	63	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	248	○
8	함불소 용매 8	3	71	95	C <sub>7</sub> OF <sub>15</sub> N	400	○
9	함불소 용매 9	4	68	61	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	250	x
10	함불소 용매 10	4	65	76	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	264	x
11	함불소 용매 11	3	68	83	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	196	x
12	함불소 용매 12	2	75	55	CF <sub>3</sub> (CHF) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	240	x
13	함불소 용매 13	1	67	56	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	200	x
14	함불소 용매 14	1	47	54	CClF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CHFCl	202	x
15	함불소 용매 15	1	53	116	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	214	x
16	함불소 용매 16	1	58	106	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	132	x
17	함불소 용매 17	1	68	58	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	168	x
18	함불소 용매 18	6	65	141	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	378	x
19	함불소 용매 19	8	68	178	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	478	x

[0315]

[0316] 예 3 ~ 5, 7, 8 에서는, 함불소 용매 3 ~ 5, 7, 8 이 FFKM 을 용해시키고, 또한 비점이 50 ~ 160 °C 이기 때문에 용매가 제거되기 쉬웠다.

[0317] 그러나, 예 1, 2 에서는, 함불소 용매 1, 2 의 C<sub>fn</sub> 이 7 보다 크고, 비점이 160 °C 보다 크기 때문에, 입수하기 어렵고, 용매가 제거되기 어려웠다.

[0318] 예 6 에서는, 함불소 용매 6 의 비점이 160 °C 보다 크기 때문에, 용매가 제거되기 어려웠다.

[0319] 예 9 ~ 11, 18 에서는, 함불소 용매 9 ~ 11, 18 의 불소 원자 함유율이 69 질량% 미만이기 때문에, FFKM 을 용해시킬 수 없었다.

[0320] 예 12, 13 에서는, 함불소 용매 12, 13 의 C<sub>fn</sub> 이 3 미만이기 때문에, FFKM 을 용해시킬 수 없었다.

[0321] 예 14 ~ 17 에서는, 함불소 용매 14 ~ 17 의 C<sub>fn</sub> 이 3 미만이고, 불소 원자 함유율이 69 질량% 미만이기 때문에, FFKM 을 용해시킬 수 없었다.

[0322] 예 19 에서는, 함불소 용매 19 의 C<sub>fn</sub> 이 7 보다 크고, 불소 원자 함유율이 69 질량% 미만이기 때문에, FFKM 을 용해시킬 수 없었다. 또, 함불소 용매 19 는, 비점이 160 °C 보다 크기 때문에, 용매가 제거되기 어렵다.

[0323] (예 20 ~ 24)

[0324] 우선, 표 2 에 따라서, FFKM 을 포함하는 콤파운드 A 와 FFKM 을 포함하는 콤파운드 B 를 조제하였다.

표 2

	컴파운드 A	컴파운드 B
FFKM(g)	100	100
가교제 (g)	1	1
가교 보조제(g)	5	5
카본 블랙 (g)	10	-
실리카 (g)	-	5
가공 보조제 (g)	1	-

[0325]

[0326]

다음으로, 표 3 에 따라서, 아와토리렌타로 (싱키사 제조) 로 1500 rpm × 15 분 교반함으로써, FFKM 과 함불소 용매를 포함하는 함불소 탄성 공중합체 조성물을 얻었다. 예 20 ~ 23 에 있어서, FFKM, 가교제, 가교 보조제, 그 밖의 첨가제는, 함불소 용매 4 에 잘 분산되었다. 예 24 에서는, 함불소 용매 14 를 사용하였기 때문에, 컴파운드 A 가 용해되지 않았다. 예 20 ~ 23 의 함불소 탄성 공중합체 조성물을 그대로 도료로 하였다.

[0327]

예 20 ~ 23 에서 얻어진 도료를 알루미늄판의 표면에 도포하고, 100 °C 로 가열하여 함불소 용매 4 를 제거하였다. 또한, 질소 분위기하, 150 °C 에서 30 분 가열한 후, 공기 분위기하, 200 °C 4 시간 가열하고, 함불소 탄성 공중합체를 가교시켜, 도막을 얻었다. 얻어진 도막에 대하여 막 경도를 상기 서술한 평가 방법에 따라서 평가하였다. 또, 도막의 색조를 육안으로 평가하였다. 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

예	20	21	22	23	24
컴파운드 A	8g	8g	-	-	8g
컴파운드 B	-	-	8g	8g	-
함불소 용매 4	40ml (67g)	40ml (67g)	40ml (67g)	40ml (67g)	-
함불소 용매 14	-	-	-	-	40ml (62g)
실란 커플링제	-	0.2g	-	0.2g	-
막 경도	2B	B	F	H	-
도막의 색조	흑색	흑색	반투명	반투명	-

[0328]

[0329]

FFKM 과 함불소 용매 4 를 포함하는 도료는, 막 경도가 적어도 2B 이상인 도막을 형성할 수 있다. 또, FFKM 과 함불소 용매 4 를 포함하는 도료는, 카본 블랙, 및 실리카 등의 안료를 포함하면, 도막의 색조를 흑색 ~ 반투명으로 색조를 조정할 수 있다.

[0330]

산업상 이용가능성

[0331]

본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물 및 본 발명의 함불소 탄성 공중합체 조성물의 가교물은, 호스, O-링, 시트, 개스킷, 오일 시일, 다이어프램, V-링 등의 재료에 적절하다. 또, 내열성 내약품성 시일재, 내열성 내유성 시일재, 전선 피복재, 반도체 장치용 시일재, 내식성 고무 도료, 내우레아계 그리스용 시일재, 고무 도료, 캘린더 시트, 스펀지, 고무 롤, 석유 굴착용 부재, 방열 시트, 용액 가교제, 고무 스펀지 베어링 시일 (내우레아 그리스 등), 라이닝 (내약품), 자동차용 절연 시트, 내시경용 패키징 (내아민), 모노 펌프, 벨로즈 호스 (캘린더 시트의 가공물), 급탕기 패키징 또는 밸브, 방현재 (해양 토목, 선박), 섬유 및 부직포 (방호복 등), 기판 시일재, 고무 장갑, 버튼 스위치, 후드 컨테이너용 패키징, 수통용 패키징, 도전성 부재, 도전성 시일, 도전성

호스의 용도가 예시된다.

[0332]

또한 2017년 10월 12일에 출원된 일본 특허출원 2017-198408호의 명세서, 특허 청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.