

이타가키쯔요시
일본이바라키켄쓰쿠바시미유키가오카3반찌다이깁고오교가부시키가이
샤엠이씨겐꾸조나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
WO9823653

심사관 : 박함용

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 함불소 엘라스토머 및 그의 가교용 조성물

(57) 요약

기계적 강도 및 고온에서의 압축영구변형이 특히 개선된 가교물을 부여하는 함불소 엘라스토머의 신규한 가교계를 제공한다. 가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 함불소 엘라스토머를 함유하는 불소 고무 조성물.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 함불소 엘라스토머, 및 그 가교성 기로서의 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기와 반응할 수 있는 옥사졸 가교계에 사용되는 가교제, 이미다졸 가교계에 사용되는 가교제 또는 티아졸 가교계에 사용되는 가교제를 함유하는 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 2.

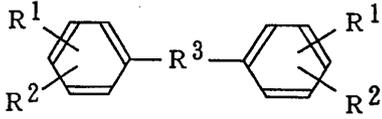
삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 함불소 엘라스토머가 가교성 기로서 카르복실기를 주쇄의 일방 또는 양 말단에 갖는 함불소 엘라스토머인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 함불소 엘라스토머 100 중량부와 식 (III):



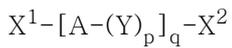
(식중, R¹ 및 R² 중 하나는 -NH₂ 이고 다른 하나는 -NH₂, -OH 또는 -SH 이고, R³ 은 -SO₂-, -O-, -CO-, 탄소수 1 내지 6 의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10 의 퍼플루오로알킬렌기 또는 단결합수이다) 으로 표현되는 가교제 0.5 내지 5.0 중량부로 이루어지는 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 5.

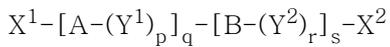
제 4 항에 있어서, 식 (III) 에서 R¹ 및 R² 가 모두 -NH₂ 인 비스아미노페닐계 가교제를 사용하는 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 함불소 엘라스토머가 식 (I) :



또는 식 (II) :



(식중, X¹ 및 X² 는 동일하거나 다르며, 모두 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 술폰산기, Y, Y¹ 및 Y² 는 동일하거나 다르며, 모두 측쇄에 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 니트릴기를 갖는 2 개의 유기기, A 는 엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트, B 는 비엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트, p 는 0 내지 10 의 정수, q 는 1 내지 5 의 정수, r 은 0 내지 10 의 정수, s 는 1 내지 3 의 정수이고, 단, 식 (I)에 있어서 X¹, X² 또는 Y 중 어느 하나는 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기이고, 식 (II)에 있어서 X¹, X², Y¹ 또는 Y² 중 어느 하나는 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기이고, Y, Y¹ 및 Y² 는 A 또는 B 의 세그먼트 중에 무작위로 들어 있어도 된다) 로 표현되고, 가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 함불소 엘라스토머인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트가 구성단위로서 90 몰% 이상을 퍼할로올레핀 단위로 하는 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제 6 항에 있어서, 함불소 엘라스토머가 다음의 관계식 (1)을 만족하는 함불소 엘라스토머인 불소 고무 가교용 조성물:

$$(S_{co}/S_{cf}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01$$

(식중, S_{co} , S_{cf} , D , D_p , F 및 F_p 는 각각 다음의 값을 의미한다.

S_{co} : 대상으로 하는 엘라스토머를 FT-IR 로 측정하였을 때의 1680 내지 1830 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 회합 및 비회합의 카르복실기의 카르보닐기에 의거하는 흡수의 합계면적흡광도.

S_{cf} : 대상으로 하는 엘라스토머를 FT-IR 로 측정하였을 때의 2220 내지 2840 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 C-F 결합의 배움에 의거하는 흡수의 면적흡광도. 단, 니트릴기가 존재하는 경우에는 2220 내지 2840 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 모든 흡수의 면적흡광도의 합계에서 2220 내지 2300 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 니트릴기에 의거하는 흡수의 면적흡광도를 뺀 값.

D : 대상으로 하는 엘라스토머의 20 $^{\circ}C$ 에서의 비중.

D_p : 표준으로 하는 퍼플루오로 엘라스토머 (테트라플루오로에틸렌 / 퍼플루오로(메틸비닐에테르) 의 몰비로 58 / 42 의 공중합체) 의 20 $^{\circ}C$ 에서의 비중 (측정값 : 2.03).

F : 원소분석법으로 측정한 대상으로 하는 엘라스토머의 불소 함유량 (중량%).

F_p : 원소분석법으로 측정한 상기 표준 퍼플루오로 엘라스토머의 불소 함유량 (측정값 : 71.6 중량%).

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 함불소 엘라스토머가 중합 반응 혼합물로부터 단리된 상태의 함불소 엘라스토머인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 17.

제 3 항에 있어서, 함불소 엘라스토머가 중합 반응 혼합물로부터 단리된 상태의 함불소 엘라스토머인 불소 고무 가교용 조성물.

청구항 18.

제 1 항, 제 3 항 내지 제 7 항, 제 12 항, 제 16 항 또는 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 불소 고무 가교용 조성물을 가교하여 얻어지는 함불소 가교 고무 성형품.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 가교계를 제공하는 함불소 엘라스토머, 그의 제조법 및 불소 고무 가교용 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 기계적 특성, 특히 압축영구변형과 내열성이 우수한 함불소 가교 고무 성형품을 제공할 수 있다.

배경기술

함불소 엘라스토머, 특히 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 단위를 중심으로 하는 퍼플루오로 엘라스토머는 우수한 내약품성, 내용제성, 내열성을 나타내기 때문에 가혹한 환경하에서의 밀봉재 등으로 널리 사용되고 있다.

그러나, 기술의 진보에 수반하여 요구되는 특성은 더욱 엄격해져서 항공우주분야나 반도체 제조장치 분야, 화학 플랜트 분야에서는 300 °C 이상의 고온환경하에 있어서의 밀봉성이 요구되고 있다.

이러한 요구에 대하여 가교계를 연구하여 내열성을 향상시키는 시도가 제안되어 있다. 그들의 한 방향으로서, 니트릴기를 가교점으로 하여 도입한 함불소 엘라스토머를 사용하고, 유기주석화합물에 의해 트리아진환을 형성시키는 트리아진 가교계 (예컨대 일본 공개특허공보 소58-152041 호 참조), 마찬가지로 니트릴기를 가교점으로 하여 도입한 함불소 엘라스토머를 사용하고, 비스아미노페놀에 의해 옥사졸환을 형성시키는 옥사졸 가교계 (예컨대 동 소59-109546 호 참조), 비스디아미노페놀 화합물에 의해 이미다졸환을 형성시키는 이미다졸 가교계 (예컨대 동 소59-109546 호 참조), 비스아미노티오페놀에 의해 티아졸환을 형성시키는 티아졸 가교계 (예컨대 동 평8-104789 호 공보) 가 알려져 있다.

미국 듀폰사의 일련의 PCT 특허출원 (WO97/19982 호, WO98/23653 호, WO98/23654 호 및 WO98/23655 호 각 팜플렛) 에는 상기 트리아진 가교계, 옥사졸 가교계에 추가하여, 퍼옥시드 가교계에서의 가교속도의 향상을 목적으로 하여 니트릴기 함유 함불소 엘라스토머의 말단을 카르보닐 함유 말단기로 하는 방법이 제안되어 있다.

그러나, 동 소58-152041 호, 동 소59-109546 호 및 동 평8-104789 호에 기재되어 있는 가교계로 얻어지는 가교 고무는, 가교가능한 관능기는 큐어사이트 단량체에 유래하는 분지쇄에만 존재하기 때문에, 기계적 강도나 고온시의 압축영구변형이 불충분하다.

또한, 상기 일련의 듀폰사의 출원명세서에 기재되어 있는 발명은 가교저해를 일으킬 수 있는 술폰산 말단기를 저감시키는 것을 본질적인 목적으로 하고 있고, 그 수단으로서 말단기를 카르보닐 함유기로 하고자 하고 있다. 즉 카르보닐 함유기를 가교점으로 하여 가교속도를 개선하고자 하는 것이 아니라 술폰산기를 저감시킴으로써 가교속도를 향상시키고 있는 것이다. 이 점은, 이온화된 또는 이온화될 수 있는 카르보닐 함유 말단기는 엘라스토머의 점도를 높이기 때문에 가열하여 탈탄산하고 점도를 낮추는 것이 바람직하다고 기재되어 있는 것으로도 알 수 있다. 그리고, 카르보닐 함유 말단기로서 카르복실기, 카르복실산염 및 카르복시아미드기를 들 수 있지만, 얻어진 유화중합물의 응축에 금속염을 사용하고 있기 때문에, 응축되어 단리된 가교에 이용되는 엘라스토머의 카르보닐 함유 말단기는 실질적으로 카르복실산 금속염이나 카르복시아미드기로 되어 있고, 이들의 염이 엘라스토머의 점도상승을 일으키고 있는 것으로 생각된다. 또한 이 말단 카르보닐 함유기의 탈탄산처리는 말단기를 가교에 사용하고 있지 않음을 나타내고 있다.

또한, 듀폰사의 발명에 있어서의 말단기로서 카르보닐 함유기를 갖는 니트릴기 함유 함불소 엘라스토머를 사용한 가교계에서도 얻어지는 가교물의 기계적 강도나 고온시의 압축영구변형은 개선되어 있지 않다.

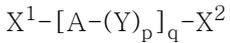
본 발명은 기계적 강도 및 고온에서의 압축영구변형이 특히 개선된 가교물을 부여하는 함불소 엘라스토머의 신규한 가교계를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 개시

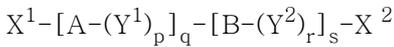
즉 본 발명은 가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 함불소 엘라스토머를 함유하는 불소 고무 가교용 조성물 및 이 불소 고무 가교용 조성물을 가교하여 얻어지는 함불소 가교 고무 성형품, 특히 가교성 기로서 카르복실기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄, 특히 말단에 갖는 함불소 엘라스토머를 함유하는 불소 고무 가교용 조성물, 및 이 불소 고무 가교용 조성물을 가교하여 얻어지는 함불소 가교 고무 성형품에 관한 것이다.

또한, 중합개시제 및/또는 단량체의 하나로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄 및/또는 분지쇄에 부여하는 화합물을 사용하여 함불소 단량체를 중합한 후, 중합생성물을 산으로 처리하는 것을 특징으로 하는 함불소 엘라스토머의 제조법에도 관한 것이다.

상기 함불소 엘라스토머로는 식 (I) :



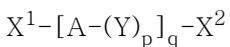
또는 식 (II) :



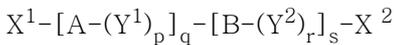
(식중, X^1 및 X^2 는 동일하거나 다르며, 모두 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 술폰산기, Y , Y^1 및 Y^2 는 동일하거나 다르며, 모두 측쇄에 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 니트릴기를 갖는 2 개의 유기기, A 는 엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트 (이하, 「엘라스토머성 세그먼트 A」 라고 함), B 는 비엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트 (이하, 「비엘라스토머성 세그먼트 B」 라고 함), p 는 0 내지 10 의 정수, q 는 1 내지 5 의 정수, r 은 0 내지 10 의 정수, s 는 1 내지 3 의 정수이다. 단 X^1 , X^2 , Y , Y^1 또는 Y^2 중 어느 하나는 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기이고, Y , Y^1 및 Y^2 는 A 또는 B 의 세그먼트 중에 무작위로 들어 있어도 된다) 로 표현되고, 가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 가교가능한 신규 함불소 엘라스토머가 바람직하다.

또한 엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트로는 구성단위로서 90 몰% 이상이 퍼할로올레핀 단위인 것이 바람직하다.

본 발명은 또한 식 (Ia) :



또는 식 (IIa) :



(식중, X^1 및 X^2 는 동일하거나 다르며, 모두 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 술폰산기, Y , Y^1 및 Y^2 는 동일하거나 다르며, 모두 측쇄에 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 니트릴기를 갖는 2 개의 유기기, A 는 엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트, B 는 비엘라스토머성 함불소 중합체 사슬 세그먼트, p 는 0 내지 10 의 정수, q 는 1 내지 5 의 정수, r 은 0 내지 10 의 정수, s 는 1 내지 3 의 정수이다. 단 X^1 또는 X^2 중 어느 하나는 카르복실기이고, Y , Y^1 및 Y^2 는 A 또는 B 의 세그먼트 중에 무작위로 들어 있어도 된다) 로 표현되고, 가교성 기로서 카르복실기를 주쇄의 말단에 갖는 함불소 엘라스토머에 관한 것이다.

식 (I), (II), (Ia) 및 (IIa) 에 있어서, 알콕시카르보닐기의 알콕시기로는 예컨대 탄소수 1 내지 10 의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알콕실기를 들 수 있고, 수소원자의 일부가 불소원자로 치환될 수도 있다.

또한 본 발명의 함불소 엘라스토머는 관계식 (1) :

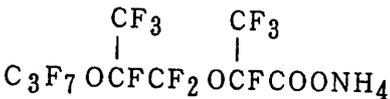
$$(S_{CO}/S_{CF}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01$$

(식중의 문자에 관하여는 후술함) 을 만족하는 카르복실기 함유량을 갖는 것이 바람직하다.

실시예

실시예 1

착화원을 갖지 않는 내용적 3 l의 스테인리스스틸제 오토클레이브에 순수 1 l 및 유화제로서



10 g, pH 조정제로서 인산수소나트륨·12 수염 0.09 g 을 넣고, 계내를 질소가스로 충분히 치환하여 탈기한 다음, 600 rpm 으로 교반하면서 50 °C 로 승온하고, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 과 퍼플루오로(메틸비닐에테르) (PMVE) 의 혼합가스 (TFE / PMVE = 25 / 75 몰비) 를 내압이 0.78 MPa·G 이 되도록 주입하였다. 이어서, 과황산 암모늄 (APS) 의 527 mg/ml 농도의 수용액 10 ml 를 질소압으로 압입하여 반응을 개시하였다.

중합의 진행에 의해 내압이 0.69 MPa·G 까지 강하한 시점에서 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN(CNVE) 3 g 을 질소압으로 압입하였다. 이어서 압력이 0.78 MPa·G 이 되도록 TFE 를 4.7 g 및 PMVE 5.3 g 을 각각 자압으로 압입하였다. 이후, 반응의 진행에 수반하여 동일하게 TFE, PMVE 를 압입하고, 0.69 내지 0.78 MPa·G 사이에서 승압, 강압을 반복함과 동시에 TFE 와 PMVE 의 합계량이 70 g, 130 g, 190 g 및 250 g 이 된 시점에서 각각 CNVE 3 g 을 질소압으로 압입하였다.

중합반응의 개시로부터 19 시간후, TFE 및 PMVE 의 합계 주입량이 300 g 이 된 시점에서 오토클레이브를 냉각시키고, 미반응 단량체를 방출하여 고형분농도 21.2 중량% 의 수성분산체 1330 g 을 얻었다.

상기 수성분산체 중 1196 g 을 물 3588 g 으로 희석하고, 3.5 중량% 염산수용액 2800 g 중에 교반하면서 서서히 첨가하였다. 첨가후 5 분간 교반한 후, 응석물을 여과분리하고, 얻어진 중합체를 2 kg 의 HCFC-141b 중에 넣고 5 분간 더 교반하고 다시 여과분리하였다. 그 후 이 HCFC-141b 에 의한 세정·여과분리의 조작을 4 회 더 반복한 다음, 60 °C 에서 72 시간 진공건조시키고, 240 g 의 중합체 (니트릴기 함유 엘라스토머) 를 얻었다.

¹⁹F-NMR 분석의 결과, 이 중합체의 단량체 단위조성은 TFE / PMVE / CNVE = 56.6 / 42.3 / 1.1 몰% 였다. 적외분광 분석에 의해 측정된 결과, 도 1 에 나타내는 도면이 얻어졌다.

도 1 의 도면에 있어서 카르복실기의 특성흡수가 1774.9 cm⁻¹, 1808.6 cm⁻¹ 부근에, OH 기의 특성흡수가 3557.5 cm⁻¹ 및 3095.2 cm⁻¹ 부근에 관찰되었다. (S_{CO} / S_{CF}) × (D / D_p) × (F / F_p) = 0.040 이었다.

그리고, 참고로 생성물을 염화마그네슘과 에탄올을 사용하여 응석하여 얻어진 엘라스토머를 IR 분석한 결과, 카르복실기에 의거하는 흡수는 존재하지 않고 1729 cm⁻¹ 에 카르복실산의 마그네슘염의 흡수가 관찰되었다.

그리고, 또 응석을 동결응석법 (pH 3.5 내지 7.0) 으로 실시하고, 얻어진 엘라스토머를 마찬가지로 IR 분석한 결과, 카르복실기에 의거하는 흡수는 존재하지 않고, 1651 cm⁻¹ 에 카르복실산의 암모늄염 (-COONH₄) 의 흡수가 관찰되었다.

얻어진 본 발명의 함불소 엘라스토머 (말단에 카르복실기를 갖는 니트릴기 함유 엘라스토머) 와 가교제인 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판[비스(아미노페놀)AF] 와 충전재인 카본블랙 (Cancarb 사 제조 Thermax N-990) 을 중량비 100 / 2 / 20 으로 혼합하고, 오픈 롤을 이용하여 혼련하여 가교가능한 불소 고무 조성물을 제조하였다.

상기 불소 고무 조성물을 180 °C 에서 10 분간 프레스하여 가교를 실시한 다음, 오븐 안에서 표 4 에 기재한 조건으로 2 단계의 오븐 가교를 더 실시하고, 두께 2 mm 의 가교물 및 O-링 (AS-568A-214) 의 피검샘플을 제작하였다. 이 가교물의 가교성, 상태물성 및 압축영구변형에 대하여 측정한 결과를 표 4 에 나타내었다.

(가교성)

각 가교용 조성물에 대하여 JSR 형 큐라스토 미터기 II 형에 의해 표 4 에 기재된 온도에서 가황곡선을 구하고, 최저점도 (vmin), 최고점도 (vmax), 유도시간 (T₁₀) 및 최적 가황시간 (T₉₀) 을 구하였다.

(상태특성)

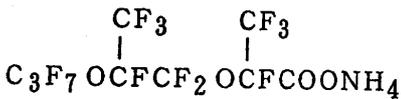
JIS K6301 에 따라 두께 2 mm 의 가교물의 상태 (25 °C) 에서의 100 % 모듈러스, 인장강도, 인장신장을 및 경도 (JIS A 경도) 를 측정하였다.

(압축영구변형)

JIS K6301 에 따라 O-링 (AS-568A-214) 의 200 °C 70 시간, 200 °C 168 시간, 230 °C 70 시간 및 230 °C 168 시간후의 압축영구변형을 측정하였다.

실시에 2

착화원을 갖지 않는 내용적 3 l의 스테인리스스틸제 오토클레이브에 순수 1 l 및 유화제로서



10 g, pH 조정제로서 인산수소 2 나트륨·12 수염 0.09 g 을 넣고, 계내를 질소가스로 충분히 치환하여 탈기한 다음, 600 rpm 으로 교반하면서 50 °C 로 승온하고, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 과 퍼플루오로(메틸비닐에테르) (PMVE) 의 혼합가스 (TFE / PMVE = 25 / 75 몰비) 를 내압이 0.78 MPa·G 이 되도록 주입하였다. 이어서, 과황산 암모늄 (APS) 의 527 mg /ml 농도의 수용액 10 ml 를 질소압으로 압입하여 반응을 개시하였다.

중합의 진행에 의해 내압이 0.69 MPa·G 까지 강하한 시점에서 CF₂ = CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH (CBVE) 3.78 g 을 질소압으로 압입하였다. 이어서 압력이 0.78 MPa·G 이 되도록 TFE 를 4.7 g 및 PMVE 5.3 g 을 각각 자압으로 압입하였다. 이후, 반응의 진행에 수반하여 동일하게 TFE, PMVE 를 압입하고, 0.69 내지 0.78 MPa·G 사이에서 승압, 강압을 반복하였다. 중합반응의 개시로부터 4.2 시간후, TFE 및 PMVE 의 합계 주입량이 80 g 이 된 시점에서 오토클레이브를 냉각시키고, 미반응 단량체를 방출하여 고형분농도 7.5 중량% 의 수성분산체 1091 g 을 얻었다.

상기 수성분산체 중 1000 g 을 물 3000 g 으로 희석하고, 3.5 중량% 염산수용액 2800 g 중에 교반하면서 서서히 첨가하였다. 첨가후 5 분간 교반한 후, 응석물을 여과분리하고, 얻어진 중합체를 800 g 의 HCFC-141b 중에 넣고 5 분간 더 교반하고 다시 여과분리하였다. 그 후 이 HCFC-141b 에 의한 세정·여과분리의 조작을 4 회 더 반복한 다음, 120 °C 에서 72 시간 진공건조시키고, 72 g 의 중합체를 얻었다.

¹⁹F-NMR 분석의 결과, 이 중합체의 단량체 단위조성은 TFE / PMVE / CBVE = 57.3 / 41.8 / 0.9 몰% 였다. 적외분광 분석에 의해 측정된 결과, 도 2 에 나타내는 도면이 얻어졌다.

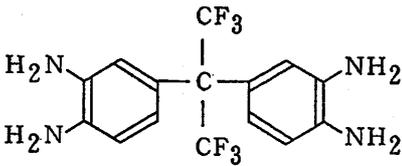
도 2 의 도면에 있어서 카르복실기의 특성흡수가 1774.4 cm⁻¹ 부근에, OH 기의 특성흡수가 3557.0 cm⁻¹ 및 3087.7 cm⁻¹ 부근에 관찰되었다. (Sco / Scf) × (D / Dp) × (F / Fp) = 0.53 이었다.

얻어진 함불소 엘라스토머 (카르복실기 함유 엘라스토머) 와 가교제인 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판[비스(아미노페놀)AF] 와 충전재인 카본블랙 (Cancarb 사 제조 Thermax N-990) 을 중량비 100 / 2 / 20 으로 혼합하고, 오븐 톨을 이용하여 혼련하여 가교가능한 불소 고무 조성물을 제조하였다.

상기 불소 고무 조성물을 180 °C 에서 10 분간 프레스하여 가교를 실시한 다음, 오븐 안에서 표 4 에 기재한 조건으로 2 단계의 오븐 가교를 더 실시하고, 두께 2 mm 의 가교물 및 O-링 (AS-568A-214) 의 피검샘플을 제작하였다. 이 가교물의 가교성, 상태물성 및 압축영구변형에 대하여 측정된 결과를 표 4 에 나타내었다.

실시에 3

실시에 2 에서 가교제로서 비스(아미노페놀)AF 대신에 식 :



로 표현되는 비스디아미노페닐 화합물을 사용한 것 이외에는 동일한 방법으로 가교가능한 불소 고무 조성물을 제조하고, 표 4 에 나타내는 가교조건 (실시에 1 과 동일한 조건) 으로 가교를 실시하고, 얻어진 가교물의 가교성, 상태물성 및 압축영구변형을 실시에 1 과 동일한 방법으로 측정하였다. 결과를 표 4 에 나타내었다.

실시에 4 (트리아진 가교제)

실시에 1 에서 얻은 카르복실기를 말단에 갖는 니트릴기 함유 엘라스토머 100 중량부에 가교제로서 비스아미노페놀 AF 대신에 테트라페닐주석을 3 중량부 배합하고, 카본블랙으로서 SRF 카본블랙을 10 중량부 배합한 것 이외에는 실시에 1 과 동일한 방법으로 표 4 에 나타내는 조건으로 가교하여 가교물을 얻었다. 이 가교물에 대하여 실시에 1 과 동일한 방법으로 가교성 및 각 물성을 측정하였다. 결과를 표 4 에 나타내었다.

[표 4]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
배합				
CN 함유 중합체	100	-	-	100
COOH 함유 중합체	-	100	100	-
테트라페닐주석	-	-	-	3
비스(아미노페놀)AF	2	2	-	-
테트라아민	-	-	2	-
MT 카본	20	20	20	-
SRF 카본	-	-	-	10
가황성	180 °C	210 °C	180 °C	200 °C
v min (kgf)	0.8	0.2	0.5	0.4
v max (kgf)	4.2	1.6	3.0	2.7
T10 (min)	2.4	1.7	1.6	0.3
T90 (min)	6.6	16.5	14.5	19.0
가황조건				
프레스 가황	180 °C × 10분간	210 °C × 20분간	180 °C × 10분간	180 °C × 10분간
오븐 가황	200 °C × 18시간	204 °C × 18시간	200 °C × 18시간	204 °C × 18시간
	+ 288 °C × 18시간	+ 288 °C × 18시간	+ 288 °C × 18시간	+ 288 °C × 18시간

상태물성				
100% 모듈러스 MPa (kg f /cm ²)	11.3 (115)	5.8 (59)	13.5 (138)	6.4 (65)
인장강도 MPa (kg f /cm ²)	21.5 (219)	18.3 (187)	19.1 (195)	13.5 (138)
신장율 (%)	150	201	130	140
경도 (JIS A)	75	72.9	82	70
압축영구변형 (%)				
200 ℃ × 70h	6	37	12	19
200 ℃ × 168h	9	-	-	24
230 ℃ × 70h	7	45	12	-
230 ℃ × 168h	10	-	-	-

표 4 에 나타난 바와 같이 카르복실기를 말단에 갖는 니트릴기 함유 중합체 (실시예 1) 에 대하여는 낮은 가교온도에서 상태물성과 압축영구변형이 우수한 가교물이 얻어지고, 카르복실기 함유 중합체도 옥사졸 가교 (실시예 2) 에서 상태물성이 우수한 가교물이 얻어졌다. 또한 카르복실기 함유 중합체의 이미다졸 가교 (실시예 3) 에서는 낮은 가교온도 (180 ℃) 에서 특히 압축영구변형이 개선된 가교물이 얻어진다. 또한 카르복실기를 말단에 갖는 니트릴기 함유 중합체를 테트라페닐 주석으로 가교해도 (실시예 4), 가교시의 최저점도가 낮고 양호한 가공성을 나타내었다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 따르면 새로운 가교제를 적용할 수 있는 신규한 함불소 엘라스토머 및 이 엘라스토머를 가교하여 얻어지는 기계적 강도 및 압축영구변형, 특히 고온시의 압축영구변형을 대폭적으로 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

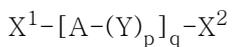
도 1 은 실시예 1 에서 얻어진 본 발명의 함불소 엘라스토머의 적외분광분석의 도면이다.

도 2 는 실시예 2 에서 얻어진 본 발명의 함불소 엘라스토머의 적외분광분석의 도면이다.

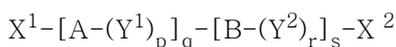
발명을 실시하기 위한 최선의 형태

먼저, 본 발명의 가교가능한 함불소 엘라스토머에 대하여 설명한다.

본 발명에서 사용하는 함불소 엘라스토머는 식 (I) :

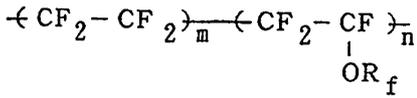


로 표현되는 엘라스토머성 세그먼트 A 를 주쇄로 하는 엘라스토머, 또는 식 (II) :



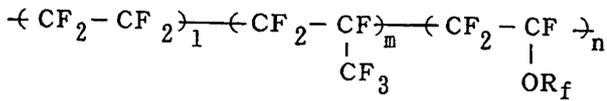
로 표현되는 엘라스토머성 세그먼트 A 와 비엘라스토머성 세그먼트 B 로 이루어지는 주쇄를 갖는 함불소 다원 세그먼트화 엘라스토머이다 (식 (I) 및 식 (II) 에 있어서, X¹, X², Y, Y¹, Y², A, B, p, q, r 및 s 는 상기와 동일하다). 이들 중 상기식 (I a) 또는 (II a) 로 표현되는 카르복실기를 주쇄의 말단에 갖는 (즉, X¹ 또는 X² 중 하나 이상이 카르복실기이다) 함불소 엘라스토머는 신규한 엘라스토머이다.

엘라스토머성 세그먼트 A 로는 예컨대 식 (1) :



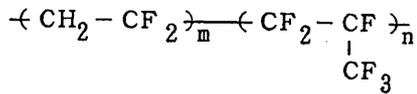
(식중, m 은 95 내지 50, n 은 5 내지 50, R_f 는 탄소수 1 내지 8 의 퍼플루오로알킬기) 로 표현되는 2 원 공중합체 고무, 또는

식 (2) :



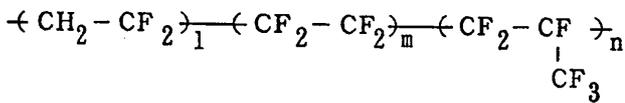
(식중, 1 은 95 내지 35, m 은 0 내지 30, n 은 5 내지 35, R_f 는 탄소수 1 내지 8 의 퍼플루오로알킬기) 로 표현되는 3 원 공중합체 고무 등의 퍼플루오로 엘라스토머 세그먼트, 또는

식 (3) :



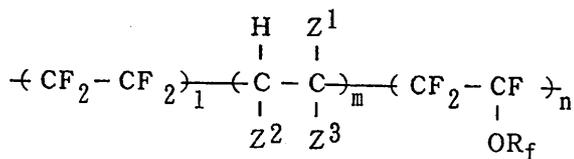
(식중, m 은 85 내지 60, n 은 15 내지 40) 으로 표현되는 2 원 공중합체 고무,

식 (4) :

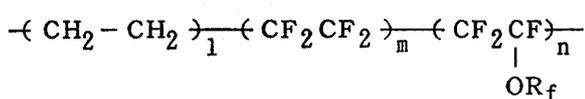
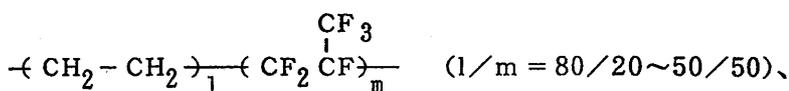
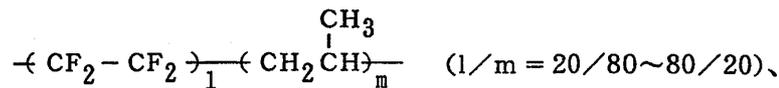


(식중, 1 은 85 내지 20, m 은 0 내지 40, n 은 15 내지 40) 로 표현되는 3 원 공중합체 고무,

식 (5) :

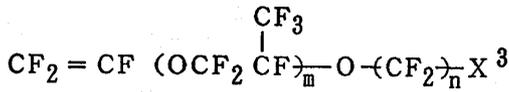


(식중, 1 은 95 내지 45, m 은 0 내지 10, n 은 5 내지 45, Z¹, Z² 및 Z³ 은 각각 독립적으로 불소원자 또는 수소원자, R_f 는 탄소수 1 내지 8 의 퍼플루오로알킬기) 로 표현되는 3 원 공중합체 고무, 또는

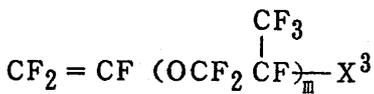


(l 은 1 내지 80, m 은 0 내지 80, n 은 10 내지 50, R_f 는 상기와 동일) 등의 비퍼플루오로 엘라스토머 세그먼트일 수도 있다.

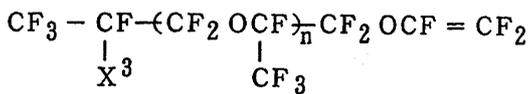
또한 분지쇄에 가교점을 도입하기 위한 Y, Y¹, Y² 로는 예컨대 CX₂=CX-R_f¹CHRI (식중, X 는 H, F 또는 CH₃, R_f¹ 은 1 개 이상의 에테르형 산소원자를 가질 수도 있는 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 또는 퍼플루오로알킬렌기, 또는 플루오로 또는 퍼플루오로옥시알킬렌기, 플루오로폴리옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌기, R 은 H 또는 CH₃) 로 표현되는 요오드 함유 단량체, 브롬 함유 단량체,



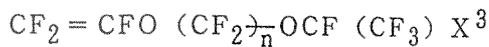
(식중, m 은 0 내지 5, n 은 1 내지 8),



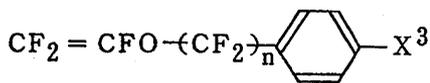
(m 은 1 내지 5),



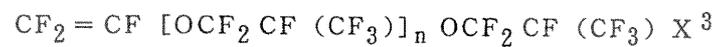
(n 은 1 내지 4),



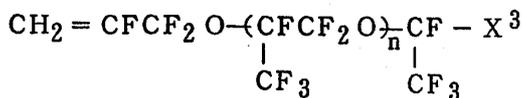
(n 은 2 내지 5),



(n 은 1 내지 6),



(n 은 1 내지 2), 또는

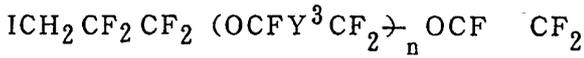


[X³ 은 CN, COOH 또는 COOR¹ (R¹ 은 탄소수 1 내지 10 의 불소원자를 함유할 수도 있는 알킬기) 이다]

으로 표현되는 니트릴기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체, 알콕시카르보닐기 함유 단량체 등을 들 수 있고, 통상 요오드 함유 단량체, 니트릴기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체 등이 바람직하다.

요오드 함유 단량체로는 퍼플루오로비닐에테르 화합물이 그 공중합성에서 바람직하다. 예컨대 퍼플루오로(6,6디히드로-6-요오도-3-옥사-1-헥센) 및 퍼플루오로(5-요오드-3-옥사-1-펜텐) 등이 바람직하다.

그 밖에 일본 특허공보 평5-63482 호에 기재되어 있는 일반식 :



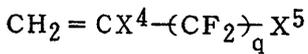
(식중, Y³ 은 트리플루오로메틸기, n 은 0 내지 2) 로 표현되는 플루오로비닐에테르 등을 들 수 있다.

또한 CF₂=CHI 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

이들 중 말단기 X¹ 또는 X² 중 적어도 하나가 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기인 경우에는 니트릴기 또는 카르복실기를 함유하는 단위인 것이 가교반응성의 점에서 바람직하다.

비엘라스토머성 세그먼트 B 로는 불소원자를 포함하여 상기 엘라스토머성을 갖지 않으면 기본적으로는 한정되지 않으며, 비엘라스토머성 세그먼트 B 를 블록 공중합함으로써 얻고자 하는 특성·기능에 맞춰 선택하면 된다. 그 중에서도 기계적 물성을 부여하기 위하여는 결정용점이 150 ℃ 이상인 결정성 중합체 사슬 세그먼트인 것이 바람직하다.

비엘라스토머성 세그먼트 B 를 구성할 수 있는 단량체 중 함불소 단량체로는 예컨대 TFE, 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (PAVE), 헥사플루오로프로필렌 (HFP), CF₂=CF(CF₂)_pX (p 는 1 내지 10 의 정수, X 는 F 또는 Cl), 퍼플루오로-2-부텐 등의 퍼할로올레핀류; 불화비닐리덴, 불화비닐, 트리플루오로에틸렌,



(X⁴ 및 X⁵ 는 H 또는 F, q 는 1 내지 10 의 정수), CH₂=C(CF₃)₂ 등의 부분 불화올레핀류의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다. 또한 이들과 공중합할 수 있는 단량체, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 염화비닐, 비닐에테르류, 카르복실산비닐에스테르류, 아크릴류의 1 종 또는 2 종 이상도 공중합 성분으로 사용할 수 있다.

이들 중 내약품성, 내열성의 점에서 주성분으로 사용하는 단량체로는 함불소 올레핀 단독 또는 함불소 올레핀 끼리의 조합, 에틸렌과 TFE 의 조합, 에틸렌과 CTFE 의 조합이 바람직하고, 특히 퍼할로올레핀의 단독 또는 퍼할로올레핀 끼리의 조합이 바람직하다.

구체적으로는

- (1) VdF / TFE (0 내지 100 / 100 내지 0), 특히 VdF / TFE (70 내지 99 / 30 내지 1), PTFE 또는 PVdF ;
- (2) 에틸렌 / TFE / HFP (6 내지 60 / 40 내지 81 / 1 내지 30), 3,3,3-트리플루오로프로필렌-1,2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로프로필렌-1 / PAVE (40 내지 60 / 60 내지 40) ;
- (3) TFE / CF₂=CF-R_f³ (비엘라스토머성을 나타내는 조성범위, 즉 CF₂=CF-R_f³ 이 15 몰% 이하. R_f³ 은 1 개 이상의 에테르형 산소원자를 가질 수 있는 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 또는 퍼플루오로알킬기, 또는 플루오로 또는 퍼플루오로옥시알킬기이다.) ;
- (4) VdF / TFE / CTFE (50 내지 99 / 30 내지 0 / 20 내지 1) ;
- (5) VdF / TFE / HFP (60 내지 99 / 30 내지 0 / 10 내지 1) ;
- (6) 에틸렌 / TFE (30 내지 60 / 70 내지 40) ;
- (7) 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE) ;
- (8) 에틸렌 / CTFE (30 내지 60 / 70 내지 40)

등을 들 수 있다. 이들 중 내약품성과 내열성의 점에서 특히 PTFE 및 TFE / CF₂=CF-R_f³ (R_f³ 은 상기와 동일) 의 비엘라스토머성 공중합체가 바람직하다.

또한 비엘라스토머성 세그먼트 B 를 구성할 수 있는 단량체로서 각종 가교를 위하여 상기한 경화부위를 부여하는 단위 Y² 를 5 몰% 이하, 바람직하게는 2 몰% 이하 도입해도 된다.

비엘라스토머성 세그먼트 B 의 블록 공중합은 예컨대 엘라스토머성 세그먼트 A 의 유화중합에 이어서 단량체를 비엘라스토머성 세그먼트 B 용으로 변경함으로써 실시할 수 있다.

비엘라스토머성 세그먼트 B 의 수평균분자량은 1,000 내지 1,200,000, 바람직하게는 3,000 내지 400,000 으로 넓은 폭으로 조절할 수 있다.

또한 엘라스토머성 세그먼트 A 의 구성단위의 90 몰% 이상, 특히 95 몰% 이상을 퍼할로올레핀 단위로 함으로써 엘라스토머성 세그먼트 A 에 확실히 비엘라스토머성 세그먼트 B 를 블록 공중합할 수 있고, 또한 비엘라스토머성 세그먼트 B 의 분자량(중합도) 을 크게 할 수 있다.

엘라스토머의 말단기인 X¹, X² 로는 상기와 같이 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드원자, 브롬원자 또는 술폰산기이다. 말단기에 이들 관능기를 도입하는 방법으로는 후술하는 산처리법을 들 수 있다.

본 발명의 특징은 가교점이 될 수 있는 X¹, X², Y, Y¹, Y² 의 적어도 하나가 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기인 함불소 엘라스토머를 사용하는 것이다. 전술한 바와 같이 이들 중 상기식 (I a) 또는 (II a) 로 표현되는 카르복실기를 주쇄의 말단에 갖는 (즉, X¹ 또는 X² 중 하나 이상이 카르복실기이다) 함불소 엘라스토머는 신규한 엘라스토머이다.

상기 듀폰사의 출원명세서에는 카르보닐 함유 말단기를 갖는 함불소 엘라스토머가 기재되어 있고, 카르보닐기 함유기로서 카르복실기, 카르복실산염 및 카르복시아미드기가 언급되어 있다. 그러나, 동 명세서에서는 이들을 구별하지 않고 일괄적으로 카르보닐기 함유기로서 취급하고 있으며, 실제로 카르복실기가 주쇄의 말단에 존재하고 있는지는 불명확하다. 본 발명자들의 지견에 의하면 이들 국제공개공보에 기재되어 있는 중합조건, 응석조건, 특히 pH 3.5 내지 7.0 이라는 조건에서는 말단기는 실질적으로 카르복실기의 금속염 또는 암모늄염으로 되어 있고, 알콕시카르보닐기는 본래부터 유리의 카르복실기도 거의 존재하지 않는 것으로 생각된다.

본 발명의 또 하나의 특징은 본 발명의 함불소 엘라스토머는 중합생성물 자체가 아니라 중합반응혼합물에서 단리된 상태의 함불소엘라스토머인 점에 있다. 따라서, 가교제를 첨가하거나 고에너지선을 조사하면 가교가능한 이른바 매스 (mass) 상태에 있다.

상기와 같이 유화중합법으로 대표되는 중합직후의 중합생성물 (엘라스토머) 은 중합반응혼합물로부터 일반적으로 금속염에 의해 응석하여 단리된 다음 가교된다. 따라서, 예컨대 중합생성물이 카르복실기를 가지고 있더라도 이 염석단계에서 카르복실산염으로 되고, 유리의 카르복실기를 함유하는 함불소 엘라스토머는 현실적으로 얻어지지 않는다. 이 점이 원인이 되어 가교물의 기계적 강도 및 압축영구변형의 향상을 저해하고 있던 것이다.

이 같이 상기식 (I a) 및 (II a) 로 표현되는 함불소 엘라스토머는 물론 상기식 (I) 및 (II) 로 표현되는 함불소 엘라스토머도 가교에 이용되는 상태로는 종래 존재하지 않았던 것이다.

본 발명의 상기식 (I a) 및 (II a) 로 표현되는 신규한 함불소 엘라스토머 중의 카르복실기의 함유량은 상기 관계식 (1) :

$$(S_{co}/S_{cf}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01$$

을 만족하는 것이 가교점을 확보하여 내열성을 향상시키고, 압축영구변형을 향상시키는 점에서 바람직하다.

이어서 관계식 (1) 중의 문자를 설명한다.

식중, S_{co} , S_{cf} , D , D_p , F 및 F_p 는 대상으로 하는 본 발명의 함불소 엘라스토머 및 후술하는 표준 퍼플루오로 엘라스토머의 각각 다음의 값을 의미한다.

S_{co} : 대상으로 하는 엘라스토머를 FT-IR 로 측정하였을 때의 1680 내지 1830 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 회합 및 비회합의 카르복실기의 카르보닐기에 의거하는 흡수의 합계면적흡광도. 예컨대 TFE / 퍼플루오로(메틸비닐에테르) (PMVE) / $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ (X 는 CN 또는 COOH) 에 있어서는 회합하고 있는 카르보닐기에 의거하는 흡수가 1800 내지 1820 cm^{-1} 에, 비회합의 것에 의거하는 흡수가 1760 내지 1780 cm^{-1} 에 출현한다.

S_{cf} : 대상으로 하는 엘라스토머를 FT-IR 로 측정하였을 때의 2220 내지 2840 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 C-F 결합의 배움에 의거하는 흡수의 면적흡광도. 단, 니트릴기가 존재하는 경우에는 2220 내지 2840 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 모든 흡수의 면적흡광도의 합계에서 2220 내지 2300 cm^{-1} 에 흡수의 피크를 갖는 니트릴기에 의거하는 흡수의 면적흡광도를 뺀 값. 이 보정은 니트릴기가 존재하는 경우에는 2220 내지 2300 cm^{-1} 에 흡수의 피크가 출현하기 때문에 그 흡수의 영향을 배제하기 위함이다.

D : 대상으로 하는 엘라스토머의 20 °C 에서의 비중.

D_p : 표준으로 하는 퍼플루오로 엘라스토머 (TFE / PMVE 의 몰비로 58 / 42 의 공중합체, ^{19}F -NMR 로 측정) 의 20 °C 에서의 비중 (측정값 : 2.03). TFE / PMVE 의 몰비로 58 / 42 의 공중합체를 표준 퍼플루오로 엘라스토머로 하는 이유는 입수가 용이하기 때문이다.

F : 원소분석법으로 측정한 대상으로 하는 엘라스토머의 불소 함유량 (중량%).

F_p : 원소분석법으로 측정한 상기 표준 퍼플루오로 엘라스토머의 불소 함유량 (측정값 : 71.6 중량%).

이어서 이 관계식 (1) 이 갖는 의미에 대하여 설명한다.

S_{co}/S_{cf} 항은 함불소 엘라스토머에 있어서의 카르보닐기 (카르복실기의 카르보닐기. 이하 이 설명에서는 동일) 의 C-F 결합에 대한 비율이다. 본 발명의 함불소 엘라스토머가 퍼플루오로 엘라스토머인 경우에는 이 항만으로 족하다. 즉 $S_{co} / S_{cfp} \geq 0.01$ (S_{cfp} 는 퍼플루오로 엘라스토머의 C-F 결합의 면적흡광도) 이면 족하다.

D / D_p 항 및 F / F_p 항은 본 발명의 함불소 엘라스토머가 비퍼플루오로 엘라스토머, 예컨대 불화비닐리덴 등을 공중합한 경우의 보정항이다. 즉 불화비닐리덴 등의 비퍼플루오로 단량체를 공중합하면 엘라스토머 중의 C-F 결합량이 상대적으로 감소하고, 투과형의 IR 로 측정하면 C-F 결합의 면적흡광도가 상대적으로 감소한다.

일반적으로 투과형의 IR 로 측정하는 경우, C-F 의 면적흡광도는 엘라스토머의 단위체적 당 불소원자의 몰수 (불소원자의 중량을 불소의 원자량 19 로 나눈 값) 에 비례한다. 이렇게 하면 체적 V 의 퍼플루오로 엘라스토머의 중량은 $V \times D_p$ (D_p 는 퍼플루오로 엘라스토머의 비중) 이고, 이 퍼플루오로 엘라스토머 중의 불소의 중량은 $V \times D_p \times F_p / 100$ (F_p 는 퍼플루오로 엘라스토머의 불소함유량 (F_p 중량%)) 이 되고, 불소의 몰수는 $V \times D_p \times F_p / 1900$ 이 된다. 마찬가지로 체적 V 의 비퍼플루오로 엘라스토머 중의 불소의 몰수는 $V \times D \times F / 1900$ (D 및 F 는 각각 비퍼플루오로 엘라스토머의 비중 및 불소 함유량) 이 된다.

여기서 퍼플루오로 엘라스토머의 C-F 결합의 면적흡광도를 S_{cfp} 로 하고, 비퍼플루오로 엘라스토머의 C-F 결합의 면적흡광도를 S_{cf} 로 하면 C-F 결합의 면적흡광도와 몰수는 비례하므로 $S_{cfp} / S_{cf} = VD_pF_p / VDF$ 가 되고, $S_{cfp} = (D_pF_p / DF) \times S_{cf}$ 가 된다. 이 식을 퍼플루오로 엘라스토머의 경우의 관계식 : $S_{co} / S_{cfp} \geq 0.01$ 에 대입하면 상기 관계식 (1) 이 얻어진다.

그리고, 관계식 (1) 에 있어서의 측정은 다음의 방법, 장치를 사용한다.

(FT-IR 측정)

측정기 : 파킨엘마사 제조의 FT-IR 스펙트로미터기 1760X 형

샘플 : 두께 약 0.1 mm 의 필름

측정조건 : 분해능 2 cm^{-1} , 측정간격 1 cm^{-1} , 투과법으로 측정

(원소분석)

측정기 : 오리온 리서치사 제조의 마이크로 프로세서 이오나라이저 901 형

측정방법 : 샘플 1.4 내지 1.9 mg 에 Na_2O_2 (연소 촉진제) 를 소량 첨가하고, 25 ml 의 순수를 넣은 연소 플라스크 중에서 연소시킨다. 30 분간 방치후, 10 ml 를 취출하고, 치사브액 (아세트산 500 ml, 염화나트륨 500 g, 시트르산 3 나트륨 2 수화물 5 g 및 수산화나트륨 320 g 에 순수를 첨가하여 10 l로 한 것) 10 ml 를 첨가하여 F 이온 미터기로 F 이온량을 측정한다.

(비중)

측정기 : (주) 토요세이끼세이사꾸쇼 제조의 오토매틱 덴시미터기 D-1 형

측정조건 : $20\text{ }^\circ\text{C}$

관계식 (1) 은 본 발명의 함불소 엘라스토머가 퍼플루오로 엘라스토머이건 비퍼플루오로 엘라스토머이건 카르복실기를 중합체 1 kg 당 1 mmol 이상 갖는 것을 의미하고, 그 중 특히 10 내지 250 mmol 의 것이 바람직하다. 또한 카르복실기 함유 단량체를 공중합한 것일 때에는 그 공중합 조성비가 특히 0.3 내지 2 몰% 인 것이 바람직하다.

또한 그 결합위치로는 얻어지는 가교물의 물성이 보다 향상되는 점에서 주쇄의 말단 X^1 , X^2 가 바람직하다.

본 발명의 함불소 엘라스토머는 유화중합법, 현탁중합법, 용액중합법 등의 중합법에 의해 제조할 수 있다.

중합개시제로는 바람직하게는 카르복실기 또는 카르복실기를 생성할 수 있는 기 (예컨대 산플루오라이드, 산클로라이드, CF_2OH . 이들은 모두 물의 존재하에 카르복실기를 생성한다) 를 엘라스토머 말단에 존재시킬 수 있는 것이 사용된다. 구체 예로는 예컨대 과황산암모늄 (APS), 과황산칼륨 (KPS) 등을 들 수 있다.

또한 분자량의 조정에 통상 사용되는 연쇄이동제를 사용해도 되지만, 말단에 도입되는 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기를 생성할 수 있는 기의 비율이 저하되기 때문에 가급적 사용하지 않는 편이 좋다. 단, 연쇄이동제가 상기 기를 엘라스토머 말단에 존재시킬 수 있는 것이라면 이에 한정되지 않는다. 연쇄이동제를 사용하지 않는 경우, 분자량은 중합을 저압, 예컨대 2 MPa·G 미만, 바람직하게는 1 MPa·G 이하에서 실시함으로써 조정하면 된다. 기타 중합조건은 특별히 제한받지 않지만 카르복실기를 말단 및/또는 분지쇄에 갖는 중합생성물을 후술하는 산처리를 통하지 않고 얻기 위하여는 중합계의 pH 를 3 이하의 강산성으로 하는 것이 바람직하다.

이 같은 방법으로 얻어진 중합생성물은 중합조건에 따라서는 유리의 카르복실기가 함유되어 있지 않은 것도 있지만 그것들도 다음의 산처리를 실시함으로써 유리의 카르복실기로 변환할 수 있다.

본 발명의 중요한 특징 중 하나는 중합생성물을 산처리함으로써 중합생성물에 존재하고 있는 카르복실산의 금속염이나 암모늄염 등의 기를 카르복실기로 변환하는 데 있다. 산처리법으로는 예컨대 염산, 황산, 질산 등에 의해 세정하거나, 이들의 산으로 중합반응후의 혼합물의 계를 pH 3 이하로 하는 방법이 적당하다.

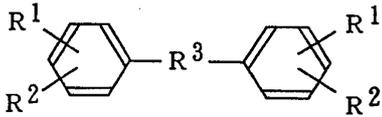
상기 산처리는 중합반응혼합물에서 중합생성물을 응석에 의해 단리할 때의 응석수단으로서 적용하는 것이 공정의 간략화의 점에서 바람직하다. 또는 중합혼합물을 산처리하고, 그 후 동결건조 등의 수단으로 중합생성물을 단리해도 된다. 또한 초음파 등에 의한 응석이나 기계력에 의한 응석 등의 방법도 채용할 수 있다.

또한 요오드나 브롬을 함유하는 함불소 엘라스토머를 발연 질산에 의해 산화시켜 카르복실기를 도입할 수도 있다.

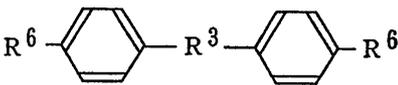
본 발명은 또한 가교성 기로서 카르복실기 및/또는 알콕시카르보닐기를 주쇄의 말단 및 /또는 분지쇄에 갖는 함불소 엘라스토머, 특히 상기식 (I) 및 식 (II) 로 표현되는 함불소 엘라스토머를 함유하는 불소 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 함불소 고무 조성물은 가교제를 사용하지 않는 가교방법, 예컨대 전자선 조사법, 방사선 조사법, 자외선 조사법 등의 고에너지선 조사법으로 가교할 수도 있지만 바람직하게는 카르복실기 또는 알콕시카르보닐기와 반응가능한 가교제, 특히 옥사졸 가교제, 이미다졸 가교제, 티아졸 가교제에 사용되는 가교제를 배합한다.

옥사졸 가교제, 이미다졸 가교제, 티아졸 가교제에 사용하는 가교제로는 예컨대 식 (III) :

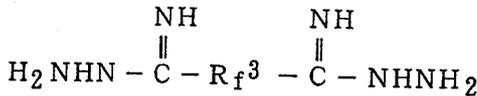


(식중, R³ 은 -SO₂-, -O-, -CO-, 탄소수 1 내지 6 의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10 의 퍼플루오로알킬렌기 또는 단결합수 이고, R¹ 및 R² 중 하나는 -NH₂ 이고 다른 하나는 -NH₂, -OH 또는 -SH 이고, 바람직하게는 R¹ 및 R² 모두 -NH₂ 이다) 로 표현되는 비스디아미노페닐계 가교제, 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제, 식 (IV):



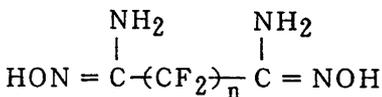
(식중, R³ 은 상기와 동일, R⁶ 은 $\begin{matrix} -C=NH \\ \diagdown \\ NHNH_3 \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} -C=NOH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$)

로 표현되는 비스아미드라존계 가교제, 식 (V) :



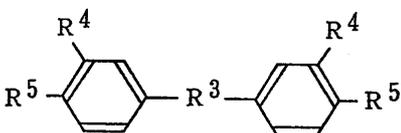
(식중, R_f³ 은 탄소수 1 내지 10 의 퍼플루오로알킬렌기),

또는 (VI) :



(식중, n 은 1 내지 10 의 정수) 로 표현되는 비스아미드옥심계 가교제 등을 들 수 있다. 이들의 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제 또는 비스디아미노페닐계 가교제 등은 종래 니트릴기를 가교점으로 하는 가교제에 사용하고 있던 것이지만 본 발명의 함불소 엘라스토머가 갖는 카르복실기 및 알콕시카르보닐기와도 반응하고, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환을 형성하고, 가교물을 부여한다.

특히 바람직한 가교제로는 복수개의 3-아미노-4-히드록시페닐기, 3-아미노-4-메르캅토페닐기 또는 식 :



(식중, R³ 은 상기와 동일) 로 표현되는 3,4-디아미노페닐기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는 예컨대 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 (일반명 : 비스(아미노페놀)AF), 2,2-비스(3-아미노-4-메르캅토페닐)헥사플루오로프로판, 테트라아미노벤젠, 비스-3,4-디아미노페닐메탄, 비스-3,4-디아미노페닐에테르, 2,2-비스(3,4-디아미노페닐)헥사플루오로프로판 등이다.

가교제의 배합량은 바람직하게는 엘라스토머 100 중량부 당 0.1 내지 10 중량부이다.

본 발명의 조성물에 있어서, 필요하다면 함불소 엘라스토머 조성물에 배합되는 통상의 첨가물, 예컨대 충전제, 가공보조제, 가소제, 착색제 등을 배합할 수 있고, 상기한 것과는 다른 상용의 가교제나 가교촉진제를 1 종 또는 그 이상 배합해도 된다. 또한 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 공지된 불소 고무를 혼합해도 된다.

본 발명의 조성물은 상기 각 성분을 통상의 고무용 가공기계, 예컨대 오픈 롤, 범버리 믹서, 니더 등을 사용하여 혼합함으로써 제조할 수 있다. 기타 밀폐식 혼합기를 사용하는 방법이나 예열전 혼합에 의해 공용석하는 방법에 의해서도 제조할 수 있다.

상기 조성물로부터 예비성형체를 얻는 방법은 통상의 방법이면 되고, 금형에 의해 가열압축하는 방법, 가열된 금형에 압입하는 방법, 압출기로 압출하는 방법 등 공지된 방법으로 실시할 수 있다. 호스나 전선 등의 압축제품의 경우에는 압출후에도 형태를 유지할 수 있으므로, 가교제를 사용하지 않고 압출한 예비성형체를 그대로 사용할 수 있다. 물론 가교제를 사용하여 스틱 등을 통한 가열가교를 실시한 예비성형체를 사용할 수도 있다. 또한 O-링 등의 형물제품에서 미가교상태에서는 이형후에도 형태를 유지하기 어려운 경우에는 가교제를 사용하여 미리 가교한 예비성형체를 사용함으로써 실시가능해진다.

본 발명에서 비스아미노페놀 등의 가교제를 사용하여 옥사졸 가교를 실시하는 경우, 통상의 불소 고무의 가교조건하에서 실시할 수 있다. 예컨대 금형에 넣고, 가압하에서 120 내지 250 °C 에서 1 내지 60 분간 유지함으로써 프레스 가교를 실시하고, 이어서 120 내지 320 °C 의 노 안에서 0 내지 48 시간 유지함으로써 오븐 가교를 실시하면 가교 고무를 얻을 수 있다. 또한 공지된 불소 고무의 가교방법, 예컨대 폴리아민 가교나 폴리올 가교, 퍼옥시드 가교의 경우에 비스(아미노페놀) AF 등을 첨가하여 병용 가교할 수도 있다.

또한 카르복실기를 비스디아미노페닐계 가교제로 가교하는 이미다졸 가교는 카르복실기를 말단 이외에 갖는 카르복실 함유 중합체에 가장 적합하고, 비교적 낮은 가교온도 (예컨대 150 내지 230 °C, 바람직하게는 170 내지 200 °C) 에서 양호한 물성을 갖는 가교물을 부여한다.

본 발명은 이렇게 하여 얻어지는 가교물에도 관한 것이다. 본 발명의 가교물은 함불소 엘라스토머의 말단기도 가교점으로 하여 가교할 수 있으므로, 종래에 없는 높은 기계적 강도를 부여한다. 뿐만 아니라 놀랍게도 특히 밀봉재로서 불가결한 밀봉성을 평가하는 기준인 압축영구변형이 대폭 작아져 있음은 물론 고온시의 압축영구변형도 작아져 있다.

본 발명의 가교물은 다음의 표 1, 표 2 및 표 3 에 나타내는 분야의 각종 성형품으로 유용하다.

[표 1]

업계	분야	최종제품	최종품	부품
전기	반도체관련	반도체 제조장치 액정 패널 제조장치 플라스마 패널 제조장치	CVD 장치 드라이에칭 장치 웨트 에칭 장치 산화확산장치 스퍼터링 장치 여성장치 세정장치 이온주입장치	O(각)링, 패키징, 밀봉재, 튜브, 롤, 코팅, 라이닝, 가스킷, 다이어프램, 호스

수송기	자동차	자동차	엔진 및 주변장치	가스킷, 샤프트 실, 밸브 스템 실, 밀봉재, 호스
			AT 장치	호스, 밀봉재
			연료계통 및 주변장치	O(각)링, 튜브, 패킹, 밸브 심재, 호스, 밀봉재, 다이어프램
	항공기	항공기	연료계통	다이어프램, O(각)링, 밸브, 튜브, 패킹, 호스, 밀봉재
	로켓	로켓	연료계통	상동
선박	선박	연료계통	상동	
화학	화학품	플랜트	의약, 농약, 도료, 수지 등 화학품 제조공정 (석유)	라이닝, 밸브, 패킹, 롤, 호스, 다이어프램, O(각)링, 튜브, 밀봉재
	약품	의약품	약전	약전
기계	사진	현상기	필름현상기	롤
			X 선 필름현상기	롤
	인쇄	인쇄기계	인쇄 롤	롤
	도장	도장설비	도장 롤	롤
분석·이화학기			튜브	
식품	플랜트		식품제조공정	라이닝, 밸브, 패킹, 롤, 호스, 다이어프램, O(각)링, 튜브, 밀봉재
금속	철강	철판가공설비	철판가공 롤	롤

[표 2]

업계	기본 니즈
전기	내플라스마성, 내산성, 내알칼리성, 내아민성, 내오존성, 내가스성, 내약품성, 클린성, 내열성
수송기	내열성, 내아민성
	내열성, 내아민성
	내연료성, 연료투과성, 내열성
	내연료성, 연료투과성, 내열성
	내연료성, 연료투과성, 내열성
	내연료성, 연료투과성, 내열성
화학	내약품성, 내용제성, 내열성
	내약품성, 내용제성, 내열성
	클린성
기계	내약품성
	내약품성
	내용제성
	내용제성
식품	내약품성, 내용제성, 내열성
금속	내열성, 내산성

[표 3]

업계	구체명칭

전기	해당 제품장치의 게이트밸브의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 쿼츠 윈도의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 챔버의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 게이트의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 버퍼의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 커플링의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 펌프의 0 링, 밀봉재 해당 제품장치의 반도체용 가스제어장치의 0 링, 밀봉재 레지스트 현상액, 박리액용 0 링, 밀봉재 웨이퍼 세정액용의 0 링, 밀봉재 해당 제조장치의 펌프의 다이어프램 레지스트 현상액, 박리액용 호스 웨이퍼 세정액용 호스, 튜브 웨이퍼 반송용 롤 레지스트 현상액 조, 박리액 조의 라이닝, 코팅 웨이퍼 세정액 조의 라이닝, 코팅 웨트에칭 조의 라이닝, 코팅
수송기	엔진헤드가스킷 메탈가스킷 크랭크 샤프트 실 캠샤프트 실 밸브 스템 실 매니폴드 패킹 오일 호스 산소센서용 실
	ATF 호스
	인젝터의 0 링 인젝터의 패킹 연료펌프의 0 링, 다이어프램 연료호스
화학	
기계	현상 롤
	현상 롤
	그라비아어 롤
	가이드 롤
	자기테이프 제조 도공 라인의 그라비아어 롤
자기테이프 제조 도공 라인의 가이드 롤	
각종 코팅 롤	
식품	
금속	

특히 구체적으로는 다음과 같은 반도체 제조장치에 장착하여 사용할 수 있다.

(1) 에칭 장치

드라이 에칭 장치

플라스마 에칭 장치

반응성 이온 에칭 장치

반응성 이온 빔 에칭 장치

스패터 에칭 장치

이온 빔 에칭 장치

웨트 에칭 장치

어싱 장치

(2) 세정장치

건식 에칭 세정 장치

UV/O₃ 세정 장치

이온 빔 세정 장치

레이저 빔 세정 장치

플라스마 세정 장치

가스 에칭 세정 장치

추출세정장치

속스레(soxhlet) 추출 세정 장치

고온 고압 추출 세정 장치

마이크로 웨이브 추출 세정 장치

초임계추출세정장치

(3) 노광장치

스테퍼

코더·디벨로퍼

(4) 연마장치

CMP 장치

(5) 막형성장치

CVD 장치

스패터링 장치

(6) 확산·이온주입장치

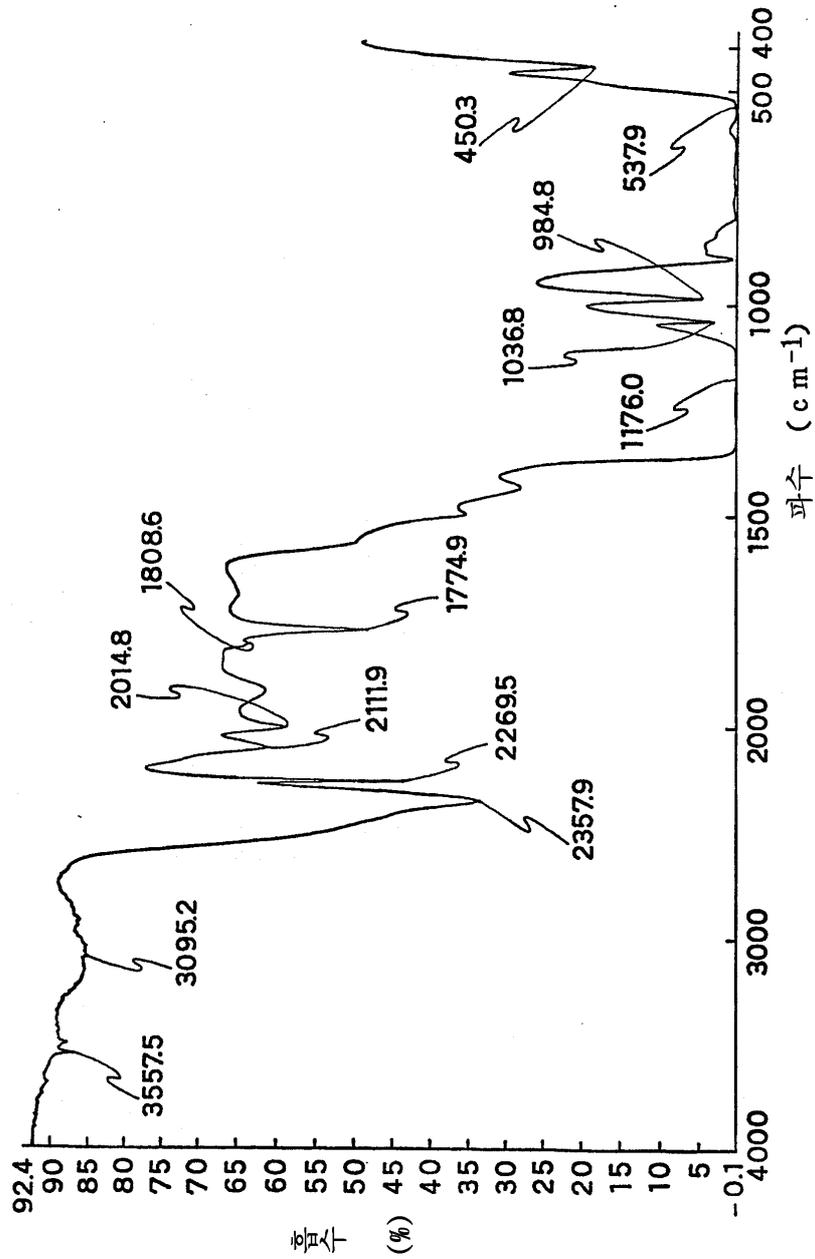
산화확산장치

이온주입장치

이어서 본 발명을 실시예를 들고 설명하겠지만 본 발명은 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

도면

도면1



도면2

