

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0129883 (43) 공개일자 2012년11월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08G 77/24 (2006.01) C08F 14/18 (2006.01) C08F 283/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7017616 (22) 출원일자(국제) 2010년10월20일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년07월06일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/053319 (87) 국제공개번호 WO 2011/071599 국제공개일자 2011년06월16일 (30) 우선권주장 12/632,982 2009년12월08일 미국(US)	(71) 출원인 르 쌍트르 나셔널 드 라 르쉐르쉐 씨앙띠피끄 프랑스 에프-75794 빠리 쉐텍스 16 뤼 미셸-안지 3 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마마켓트 스트리트 1007 (72) 발명자 형, 밍-홍 미국 19803 텔라웨어주 월밍톤 앤도버 로드 601 아메뒤리, 브루노 프랑스 에프-34090 몽펠리에 뤼 루이 루미유 26 (74) 대리인 김영, 양영준, 양영환
전체 청구항 수 : 총 13 항	
(54) 발명의 명칭 플루오로규소 중합체의 제조 방법	

(57) 요약

a) 비닐리덴 플루오라이드 또는 테트라플루오로에틸렌의 공중합된 단위 40 내지 90 몰% 및 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)의 공중합된 단위 10 내지 60 몰%를 함유하는, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르) 및 비닐리덴 플루오라이드 또는 테트라플루오로에틸렌의 공중합된 단위를 가지며, 2개의 작용성 말단기를 갖고 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000인 요오드화 올리고머를 b) 메톡시비닐 실란 또는 에톡시비닐 실란과 반응시켜 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하고, 이 부가생성물을 산과 추가로 반응시켜 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 플루오로규소 중합체가 개시된다.

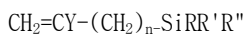
특허청구의 범위

청구항 1

A)

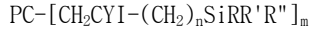
- 1) 40 내지 90 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 단량체의 공중합된 단위;
- 2) 10 내지 60 몰%의, 화학식 $CF_2=CFOR_f$ (여기서, R_f 는 1 내지 5개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌 기임)의 제2 단량체의 공중합된 단위;
- 3) 0 내지 10 몰%의, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 공중합된 단위 - 단, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 비닐리덴 플루오라이드일 때 단지 테트라플루오로에틸렌일 수 있고, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 테트라플루오로에틸렌일 때 단지 헥사플루오로프로필렌일 수 있음 - ;
- 4) 0 내지 10 몰%의, 화학식 $CF_2=CFO(R_f'O)_n(R_f'O)_mR_f$ 의 퍼플루오로(비닐 에테르)(여기서, R_f' 및 R_f'' 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n 은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임)의 공중합된 단위 - 단, 상기 퍼플루오로(비닐 에테르)는 상기 제2 단량체와 상이함 - ; 및
- 5) 0 내지 10 몰%의,
 - a) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 메틸 에스테르;
 - b) 에탄설폰닐 플루오라이드, 2-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-1,1,2,2-테트라플루오로-;
 - c) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
 - d) 프로판니트릴, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
 - e) 헥산니트릴, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-6-[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]-;
 - f) 프로판니트릴, 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-3-[(트라이플루오로에테닐)옥시]프로폭시]-;
 - g) 프로판아미드, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
 - h) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 인산이수소염; 및
 - i) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진 요오드화 올리고머를 제공하는 단계 - 상기 다이요오드화 올리고머는 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000 g/mol이고, 상기 올리고머는 각각의 사슬 말단에 요오드 기를 가짐 - 와;

B) 상기 요오드화 올리고머를 화학식



의 비닐 실란(여기서, Y는 수소 원자 또는 C_1-C_3 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)과 몰비의 조건 하에서 접촉시켜 화학

식



(여기서, PC는 상기 요오드화 올리고머의 중합체 사슬이고, n은 0 내지 2이고, m은 2임)의 조성물인 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;

C) 상기 규소-함유 중합체성 부가생성물을 산과 접촉시켜 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 단량체는 비닐리덴 플루오라이드인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2 단량체는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 요오드화 올리고머 대 비닐 실란의 몰비는 7.5 내지 10인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 C에서 이용되는 산은 메탄설폰산, 트라이플산, 파라톨루엔설폰산, 염산, 질산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

A)

1) 40 내지 90 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 단량체의 공중합된 단위;

2) 10 내지 60 몰%의, 화학식 $CF_2=CFOR_f$ (여기서, R_f 는 1 내지 5개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌 기임)의 제2 단량체의 공중합된 단위;

3) 0 내지 10 몰%의, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 공중합된 단위 - 단, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 비닐리덴 플루오라이드일 때 단지 테트라플루오로에틸렌일 수 있고, 상기 제3 단량체는 상기 제1 단량체가 테트라플루오로에틸렌일 때 단지 헥사플루오로프로필렌일 수 있음 - ;

4) 0 내지 10 몰%의, 화학식 $CF_2=CFO(R_f'O)_n(R_f'O)_mR_f$ 의 퍼플루오로(비닐 에테르)(여기서, R_f' 및 R_f'' 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임)의 공중합된 단위 - 단, 상기 퍼플루오로(비닐 에테르)는 상기 제2 단량체와 상이함 - ; 및

5) 0 내지 10 몰%의,

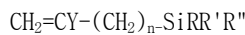
a) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 메틸 에스테르;

b) 에탄설폰닐 플루오라이드, 2-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-1,1,2,2-테트라플루오로-;

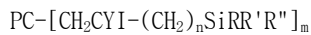
c) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;

- d) 프로판니트릴, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- e) 헥산니트릴, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-6-[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]-;
- f) 프로판니트릴, 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-3-[(트라이플루오로에테닐)옥시]프로폭시]-;
- g) 프로판아미드, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- h) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 인산이수소염; 및
- i) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진 요오드화 올리고머를 제공하는 단계 - 상기 요오드화 올리고머는 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000 g/mol이고, 상기 올리고머는 각각의 사슬 말단에 요오드 기를 가짐 - 와;

B) 상기 요오드화 올리고머를 화학식



의 비닐 실란(여기서, Y는 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)과 상기 요오드화 올리고머 대 상기 비닐 실란의 몰비가 1 대 2.5 이상인 조건 하에서 접촉시켜 화학식



(여기서, PC는 상기 요오드화 올리고머의 중합체 사슬이고, n은 0 내지 2이고, m은 2임)의 조성물인 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;

C) 상기 규소-함유 중합체성 부가생성물을 환원제와 접촉시켜 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;

D) 상기 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 산과 접촉시켜 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 제1 단량체는 비닐리덴 플루오라이드인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 제2 단량체는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 요오드화 올리고머 대 비닐 실란의 몰비는 1 대 7.5 내지 10인 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 단계 C에서 이용되는 산은 메탄설폰산, 트라이플산, 파라톨루엔설폰산, 염산, 질산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 환원제는 트라이부틸주석 수소화물, 비양성자성 용매 중의 아연, 리튬 알루미늄 수소화물, 나트륨 붕수소화물, 나트륨 아말감, 다이보란 및 촉매 위의 수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체의 공중합된 단위를 포함하는 규소-함유 중합체성 부가생성물의 산 촉매 가수분해 및 단계 성장 중축합을 포함하는 방법에 의한 가교결합된 플루오로규소 중합체의 제조에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE) 및 비닐리덴 플루오라이드(VF₂) 또는 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 공중합된 단위로 구성된 고분자량 플루오르화 공중합체가 당업계에서 알려져 있으며, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제 2005/0215741 A1호에 개시된 바와 같이 상대적으로 낮은 유리 전이 온도(T_g)를 갖는 가황 탄성중합체 부품을 형성하는 데 이용되어 왔다. 이 공중합체는 화학식 RfX (여기서, Rf는 퍼플루오르화 알킬 기이고, X는 요오드 또는 브롬 원자임)의 사슬 전달제의 존재 하에 합성될 수 있으며, 그럼으로써 요오드 또는 브롬 원자 말단기들을 갖는 공중합체가 생성될 수 있다. 예를 들어, 동시계류 중인 미국 특허 출원 공개 제 2009/0105435 A1호에 개시된 바와 같이, PMVE 및 VF₂ 또는 TFE의 저분자량 요오드화 올리고머를 생성하는 것이 또한 알려져 있다.

[0003] 플루오로규소 중합체가 또한 유사한 저분자량 올리고머를 사용하여 제조되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,081,192호는 하기에 나타난 화학식 I의 불포화 규소-함유 화합물을 화학식 II의 요오드화 반응물과 반응시켜 화학식 III의 플루오르화 공중합체를 형성하는 것을 개시한다. 그러한 플루오르화 요오드화 공중합체는 아연과의 반응에 의해 중합체 네트워크로 전환될 수 있다.

[0004] [화학식 I]

[0005] $CH_2=CY-(CH_2)_n-SiR_xX_{3-x}$

[0006] 여기서, X는 1가 작용기이고, Y는 수소 원자 또는 저급 알킬 기이고, R은 수소 원자 또는 불활성 1가 유기 기이고, x는 0 내지 3의 정수이고, n은 0, 1, 또는 2이다.

[0007] [화학식 II]

[0008] $PC-I_m$

[0009] 여기서, PC는 중합체 사슬이고, m은 중합체 사슬 PC의 말단의 개수 이하인 양의 정수이다.

[0010] [화학식 III]

[0011] $PC-[CH_2CYI-(CH_2)_nSiR_xX_{3-x}]_m$

[0012] 미국 특허 제 5,081,192호에 개시된 적합한 규소-함유 불포화 화합물 I의 예에는 $CH_2=CHSiCl_3$, $CH_2=CHSiHCl_2$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_2Cl$, $CH_2=CHSi(OC_2H_5)Cl_2$ 및 $CH_2=C(CH_3)SiCl_3$ 이 포함된다. 개시된 화학식 II의 중합체 사슬(PC)의 예에는 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 플루오르화 화합물 예컨대 TFE 및 화학식 C_3F_6 및 $CF=CFOR_f$ (여기서, R_f는 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기임)의 화합물을 포함하는 단일중합체 또는 공중합체가 포함된다. 화학식 III의 중합체는 분자량이 5×10^2 내지 5×10^6 이다. 화학식 III에서의 X가 할로젠화 원자일 때, 존재하는 요오도 기(들)은 요오드화 올리고머 III를 알코올 및 주기올표의 II족 또는 III족의 원소, 바람직하게는 아연으로 처리함으로써 제거될 수 있다. 공기에 노출될 때, 이 중합체는 SiR_xX_{3-x}기의 가수분해에 의해 형성되는 실란올의 탈수 축합에 의해 실록산 결합을 형성하며, 이에 의해 분자량이 증가하고 추가로 3차원 가교결합이 일어난다.

[0013] 전술된 유형의 가교결합된 플루오로규소 중합체 네트워크는 우수한 밀봉 특성 및 낮은 T_g를 갖는 조성물이다. 그러나, 그러한 조성물을 제조하기 위한 종래 기술에 개시된 방법은 최적이지 않는데, 이는 적절한 네트워크 형성

이 일어나기 전에 조기에 가교결합이 일어날 수 있기 때문이다. 게다가, 종래 기술의 중합체 네트워크에서의 아연의 존재는 일부 최종 용도 응용에 대한 방해 가능성으로 인해 문제가 있다. 예를 들어, 반도체 가공 장치에 사용되는 플루오로탄성중합체 시일(seal) 내의 심지어 저수준의 아연 또는 다른 금속의 존재조차도 플라즈마 에칭 기술을 사용하여 제조되는 부품 내에 오염을 일으킬 수 있다. 중축합이 단계-성장 중축합에 의해 일어나는, 규소를 함유하는 플루오르화 중합체의 2차원 및 3차원 가교결합된 네트워크의 제조 방법을 이용할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 그러면, 생성된 중합체 네트워크는 향상된 열적 특성 및 기계적 특성을 나타낼 것이다.

발명의 내용

- [0014] 본 발명은
- [0015] A)
- [0016] 1) 40 내지 90 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 단량체의 공중합된 단위;
- [0017] 2) 10 내지 60 몰%의, 화학식 $CF_2=CFOR_f$ (여기서, R_f 는 1 내지 5개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌 기임)의 제2 단량체의 공중합된 단위;
- [0018] 3) 0 내지 10 몰%의, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 공중합된 단위 - 단, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 비닐리덴 플루오라이드일 때 단지 테트라플루오로에틸렌일 수 있고, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 테트라플루오로에틸렌일 때 단지 헥사플루오로프로필렌일 수 있음 - ;
- [0019] 4) 0 내지 10 몰%의, 화학식 $CF_2=CFO(R_f'O)_n(R_f'O)_mR_f$ 의 퍼플루오로(비닐 에테르)(여기서, R_f' 및 R_f 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n 은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임)의 공중합된 단위 - 단, 상기 퍼플루오로(비닐 에테르)는 상기 제2 단량체와 상이함 - ; 및
- [0020] 5) 0 내지 10 몰%의,
- [0021] a) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 메틸 에스테르;
- [0022] b) 에탄설폰닐 플루오라이드, 2-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-1,1,2,2-테트라플루오로-;
- [0023] c) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0024] d) 프로판니트릴, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0025] e) 헥산니트릴, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-6-[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]-;
- [0026] f) 프로판니트릴, 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-3-[(트라이플루오로에테닐)옥시]프로폭시]-;
- [0027] g) 프로판아미드, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0028] h) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 인산이수소염; 및
- [0029] i) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진 요오드화 올리고머를 제공하는 단계 - 상기 요오드화 올리고머는 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000 g/mol이고, 상기 올리고머는 각각의 사슬 말단에 요오드 기를 가짐 - 와;

- [0030] B) 상기 요오드화 올리고머를 화학식
- [0031] $\text{CH}_2=\text{CY}-(\text{CH}_2)_n\text{SiRR}'\text{R}''$
- [0032] 의 비닐 실란(여기서, Y는 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)과 상기 요오드화 올리고머 대 상기 비닐 실란의 몰비가 1 대 2.5 이상인 조건 하에서 접촉시켜 화학식
- [0033] $\text{PC}-[\text{CH}_2\text{CYI}-(\text{CH}_2)_n\text{SiRR}'\text{R}'']_m$
- [0034] (여기서, PC는 상기 요오드화 올리고머의 중합체 사슬이고, n은 0 내지 2이고, m은 2임)의 조성물인 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;
- [0035] C) 상기 규소-함유 중합체성 부가생성물을 산과 접촉시켜 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조 방법이다.
- [0036] 본 발명의 추가의 실시 형태는
- [0037] A)
- [0038] 1) 40 내지 90 몰%의, 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 단량체의 공중합된 단위;
- [0039] 2) 10 내지 60 몰%의, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (여기서, R_f 는 1 내지 5개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌 기임)의 제2 단량체의 공중합된 단위;
- [0040] 3) 0 내지 10 몰%의, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공단량체의 공중합된 단위 - 단, 상기 공단량체는 상기 제1 단량체가 비닐리덴 플루오라이드일 때 단지 테트라플루오로에틸렌일 수 있고, 상기 제3 단량체는 상기 제1 단량체가 테트라플루오로에틸렌일 때 단지 헥사플루오로프로필렌일 수 있음 - ;
- [0041] 4) 0 내지 10 몰%의, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{R}_f\text{O})_n(\text{R}_f\text{O})_m\text{R}_f$ 의 퍼플루오로(비닐 에테르)(여기서, R_f 및 R_f' 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임)의 공중합된 단위 - 단, 상기 퍼플루오로(비닐 에테르)는 상기 제2 단량체와 상이함 - ; 및
- [0042] 5) 0 내지 10 몰%의,
- [0043] a) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 메틸 에스테르;
- [0044] b) 에탄설폰닐 플루오라이드, 2-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-1,1,2,2-테트라플루오로-;
- [0045] c) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0046] d) 프로판니트릴, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0047] e) 헥산니트릴, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-6-[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]-;
- [0048] f) 프로판니트릴, 2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-3-[(트라이플루오로에테닐)옥시]프로폭시]-;
- [0049] g) 프로판아미드, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-;
- [0050] h) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 인산이수소염; 및

- [0051] i) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에틸)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진 요오드화 올리고머를 제공하는 단계 - 상기 요오드화 올리고머는 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000 g/mol이고, 상기 올리고머는 각각의 사슬 말단에 요오드 기를 가짐 - 와;
- [0052] B) 상기 요오드화 올리고머를 화학식
- [0053] $\text{CH}_2=\text{CY}-(\text{CH}_2)_n\text{SiRR}'\text{R}''$
- [0054] 의 비닐 실란(여기서, Y는 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)과 상기 요오드화 올리고머 대 상기 비닐 실란의 몰비가 1 대 2.5 이상인 조건 하에서 접촉시켜 화학식
- [0055] $\text{PC}-[\text{CH}_2\text{CYI}-(\text{CH}_2)_n\text{SiRR}'\text{R}'']_m$
- [0056] (여기서, PC는 상기 요오드화 올리고머의 중합체 사슬이고, n은 0 내지 2이고, m은 2임)의 조성물인 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;
- [0057] C) 상기 규소-함유 중합체성 부가생성물을 환원제와 접촉시켜 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하는 단계와;
- [0058] D) 상기 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 산과 접촉시켜 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 본 발명은 낮은 유리 전이 온도를 갖는 가교결합된 규소-함유 플루오르화 탄성중합체성 중합체의 개선된 합성 방법에 관한 것이다. 본 중합체는, 자체가 전형적으로 -30°C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 2작용성 요오드화 올리고머로부터 합성된다. "2작용성"이란, 평균적으로 각각의 올리고머 사슬의 양 말단이 반응성 (즉, "작용성") 요오드 말단기를 가짐을 의미한다. 올리고머 사슬의 각각의 말단에 반응성 작용기를 함유하기 때문에, 그러한 2작용성 요오드화 올리고머는 더 높은 분자량의 중합체 또는 중합체성 부가생성물의 합성 시에 반응물로서 사용될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 방법의 일 실시 형태에 관하여, 2작용성 요오드화 (즉, 다이요오드화) 플루오로-올리고머가 화학식 IV의 비닐 실란과 반응된다:
- [0061] [화학식 IV]
- [0062] $\text{CH}_2=\text{CY}-(\text{CH}_2)_n\text{SiRR}'\text{R}''$
- [0063] 여기서, Y는 수소 원자 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 다이요오드화 올리고머 대 상기 비닐 실란의 몰비는 1 대 2.5 이상, 바람직하게는 1 대 5 내지 15, 더 바람직하게는 1 대 7.5 내지 10이다. 이어서, 생성된 요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물은 산과 반응하여 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성한다.
- [0064] 본 발명의 방법의 다른 실시 형태에서, 2작용성 요오드화 올리고머(즉, 다이요오드화 올리고머)가 상기 화학식 IV의 비닐 실란과 접촉되어 요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성한다. 요오드화 부가생성물은 환원제와 접촉되어 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하고, 이는 이어서 산과 반응하여 가교결합된 플루오르화 중합체를 형성한다.
- [0065] 본 발명의 방법에 이용될 수 있는 2작용성 다이요오드화 올리고머(이는 텔레켈릭(telechelic) 2작용성 다이요오드화 올리고머라고도 할 수 있음)은 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000 g/mol이고, 올리고머 사슬의 각각의 말단에 요오드 기를 갖는다. 올리고머 사슬은 a) 40 내지 90 몰%(바람직하게는 50 내지 85 몰%, 가장 바람직하게는 60 내지 75 몰%)의, 비닐리덴 플루오라이드(VF_2) 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 공단량체의 공중합된 단위; b) 10 내지 60 몰%, 바람직하게는 15 내지 50 몰%, 가장 바람직하게는 25 내지 40 몰%의, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 즉 $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ (여기서, R_f 는 1 내지 5개의 탄소 원자의 퍼플루

오로알킬렌 기임)인 제2 플루오르화 공단량체의 공중합된 단위; c) 0 내지 10 몰%의, 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 플루오르화 공단량체의 공중합된 단위 - 단, c)는 a)가 비닐리덴 플루오라이드일 때 단지 테트라플루오로에틸렌일 수 있고, c)는 a)가 테트라플루오로에틸렌일 때 단지 헥사플루오로프로필렌일 수 있음 -; d) 0 내지 10 몰%의, 화학식 $CF_2=CFO(R_fO)_n(R_fO)_mR_f$ 의 퍼플루오로 비닐 에테르(여기서, R_f 및 R_f' 는 2 내지 6개의 탄소 원자의 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기임)의 공중합된 단위; 및 e) 0 내지 10 몰%의, i) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 메틸 에스테르(EVE); ii) 에탄설폰닐 플루오라이드, 2-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-1,1,2,2-테트라플루오로- (PFSVE); iii) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로- (EVE-OH); iv) 프로판니트릴, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로- (8-CNVE); v) 헥산니트릴, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-6-[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]- (L-8-CNVE); vi) 프로판니트릴, 2,2,3,3,3-테트라플루오로-2-[1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-3-[(트라이플루오로에테닐)옥시]프로폭시]- (아이소-8-CNVE); vii) 프로판아미드, 3-[1-[다이플루오로[(1,2,2-트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로- (AVE); viii) 1-프로판올, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로-, 인산이수소염 (EVE-P), 및 ix) 프로판산, 3-[1-[다이플루오로[(트라이플루오로에테닐)옥시]메틸]-1,2,2,2-테트라플루오로에톡시]-2,2,3,3-테트라플루오로- (EVE-COOH)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용성 플루오로비닐 에테르의 공중합된 단위로 본질적으로 이루어진다. 몰% 값은 올리고머 내의 공중합된 단량체 단위들의 총 몰수를 기준으로 하며, 모든 공중합된 단량체 단위들의 몰%의 합계는 100 몰%이다. 존재할 때, d)의 퍼플루오로(비닐 에테르)는 제2 단량체와 상이할, 즉 화학적으로 구별될 것인데, 이는 2개의 퍼플루오로(비닐) 에테르의 분자량이 상이할 것임을 의미한다.

[0066] 제2 공단량체 또는 선택적인 추가 퍼플루오로(비닐 에테르) 공단량체로서 사용될 수 있는 바람직한 부류의 퍼플루오로(비닐 에테르)에는 하기 화학식의 조성물이 포함된다:

[0067] $CF_2=CFO(CF_2CFXO)_nR_f$

[0068] 여기서, X는 F 또는 CF_3 이고, n은 0 내지 5이고, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 기이다.

[0069] 제2 단량체는 상기 부류의 퍼플루오로알킬(비닐 에테르)의 구성원이며, n이 0이고 R_f 가 1 내지 3개의 탄소 원자를 함유하는 에테르를 포함한다. 그러한 퍼플루오르화 에테르의 예는 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐 에테르) 및 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)(PPVE)이다. 그러한 공단량체는 또한 d)의 선택적인 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르 공단량체로서 이용될 수 있다. 예를 들어, 제2 단량체는 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르일 수 있으며, 선택적인 추가 퍼플루오로(비닐 에테르)는 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르일 수 있다.

[0070] 선택적인 추가 퍼플루오로(비닐 에테르)로서 사용될 수 있는 유용한 퍼플루오로 비닐 에테르에는 하기 화학식의 조성물이 포함된다:

[0071] $CF_2=CFO[(CF_2)_mCF_2CFZO]_nR_f$

[0072] 여기서, R_f 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬 기이고, m = 0 또는 1이고, n = 0 내지 5이고, Z = F 또는 CF_3 이다. 이러한 부류의 바람직한 구성원은 R_f 가 CF_3 이고, m = 1이고, n = 1이고, Z = F이고; R_f 가 C_3F_7 이고, m = 0이고, n = 1인 것들이다.

[0073] 추가 퍼플루오로 비닐 에테르에는 하기 화학식의 화합물이 포함된다:

[0074] $CF_2=CFO[(CF_2CF_3n(CF_2CF_2CF_2O)_m(CF_2)_p)C_xF_{2x+1}]$

[0075] 여기서, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고, p = 0 내지 3이고, x = 1 내지 5이다. 이러한 부류의 바람직한 구성원에는 n = 0 내지 1이고, m = 0 내지 1이고, x = 1인 화합물들이 포함된다.

- [0076] 유용한 퍼플루오로 비닐 에테르의 다른 추가의 예에는 하기가 포함된다:
- [0077] $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_mC_nF_{2n+1}$
- [0078] 여기서, $n = 1$ 내지 5이고, $m = 1$ 내지 3이며, 바람직하게는, $n = 1$ 이다.
- [0079] 올리고머는 실온에서 점성 오일인 것에서부터 고체 (예를 들어, 일부 경우에, 고체는 검임)인 것까지에 이르며, 수평균 분자량이 1,000 내지 25,000; 바람직하게는 1,200 내지 12,000; 가장 바람직하게는 1,500 내지 5,000이다. 게다가, 올리고머는 좁은 분자량 분포, 즉 1.5 미만, 바람직하게는 1.2 미만을 갖는다.
- [0080] 올리고머는 용액, 현탁 또는 유화 중합 공정에 의해 합성될 수 있다. 그러한 공정은 당업계에 잘 알려져 있다. 바람직하게는, 무기 퍼옥사이드(예를 들어, 과황산나트륨 또는 과황산암모늄)가 개시제인 유화 공정이 사용된다. 선택적으로, 에멀전의 안정성을 개선하기 위해서 계면활성제, 특히 플루오로계면활성제가 포함될 수 있다.
- [0081] 중합 반응은 화학식 I-Rf-I(여기서, Rf는 3 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬렌 또는 산소 원자-함유 퍼플루오로알킬렌 기임)의 사슬 전달제의 존재 하에 수행된다. 바람직한 사슬 전달제는 1,2-다이요도도퍼플루오로에탄, 1,4-다이요도도퍼플루오로부탄 및 1,6-다이요도도퍼플루오로헥산이고, 다이요도도퍼플루오로알칸들의 혼합물일 수 있다. 사슬 전달제는 전형적으로 중합 반응의 개시 전에 반응기에 도입되고, 올리고머 사슬의 각각의 말단에 요오드 원자 말단기를 갖는 올리고머가 생성되도록 하기에 충분한 수준으로 존재한다. 전형적으로, 단량체의 총 물량을 기준으로 약 4 내지 12 몰%, 바람직하게는 5 내지 10 몰%의 사슬 전달제가 이용된다. 평균적으로 2개의 요오드 원자가 각각의 중합체 사슬 상에 존재하는 것을 확인하기 위해 NMR 분광법이 사용될 수 있다.
- [0082] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 요오드화 올리고머의 특정예에는 I-(VF₂-코-PMVE)-I; I-CH₂CH₂-(VF₂-코-PMVE)-CH₂CH₂-I; I-(TFE-코-PMVE)-I; I-CH₂CH₂-(TFE-코-PMVE)-CH₂CH₂-I; I-(TFE-코-PMVE-코-HFP)-I; I-CH₂CH₂-(TFE-코-PMVE-코-HFP)-CH₂CH₂-I; I-(TFE-코-PMVE-코-VF₂)-I; 및 I-CH₂CH₂-(TFE-코-PMVE-코-VF₂)-CH₂CH₂-I가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. "-코-"라는 표시는 열거된 단량체들이 중합체 골격 사슬의 부분을 형성하는 공중합된 단위임을 나타낸다. 이들 공중합된 단위는 중합체 사슬을 따라 랜덤하거나 통계적인 순서대로 분포된다.
- [0083] 본 발명의 방법에 따르면, 텔레켈릭 2작용성 요오드화 올리고머는 하기 화학식의 비닐 알콕시실란과 접촉된다:
- [0084] $CH_2=CY-(CH_2)_n-SiRR'R''$
- [0085] 여기서, Y는 수소 원자 또는 C₁-C₃ 알킬 기이고, R은 메톡시 또는 에톡시 기이고, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 및 알콕시 기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 화학종에는 메틸 기, 메톡시 기 및 에톡시 기가 포함된다. 텔레켈릭 다이요오드화 올리고머 대 비닐 실란의 몰비는 1 대 2.5 이상이다. 다이요오드화 올리고머와 실란이 반응하여 요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성한다.
- [0086] 비닐 알콕시실란은 알콕시실란과 아세틸렌의 촉매 하이드로실릴화 반응에 의해 제조될 수 있다. 다른 접근법은 비닐 클로로실란과 알코올의 반응을 포함한다. 제조 방법이 미국 특허 제2,637,738호; 제4,579,965호; 및 제5,041,595호와 유럽 특허 제477894호에 기재되어 있다. 비닐 알콕시실란은 또한, 예를 들어 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.) 및 젤레스트 인크.(Gelest Inc.)로부터 구매가능하다.
- [0087] 이들 화합물은 당업계에 잘 알려져 있으며, 이에 비닐 트라이에톡시 실란, 비닐 다이메틸메톡시 실란, 비닐 다이메틸에톡시 실란, 비닐 메틸 다이메톡시 실란, 비닐 메틸다이에톡시 실란, 비닐 에틸 다이에톡시실란 및 비닐 트라이메톡시실란이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 가장 바람직하게는, 실란은 비닐 트라이에톡시실란 또는 비닐 트라이메톡시실란인데, 그 이유는 이들 화합물은 2작용성 요오드화 올리고머(즉, 텔레켈릭 다이요오드화 올리고머)와 용이하게 반응하여, 3차원 중합체 네트워크로 추가로 전환될 수 있는 부가생성물을 형성하기 때문이다.
- [0088] 2작용성 요오드화 올리고머와 비닐 실란의 반응은 전형적으로 용매 중에서 40℃ 내지 180℃, 바람직하게는 50℃ 내지 140℃의 온도에서 수행된다. 적합한 용매에는 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 부티로니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤 및 다이옥산이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 자유 라디칼 개시제가 반응 혼합물 중에 존재한다. 적합한 라디칼 발생 화합물에는 t-부틸퍼옥시피발레이트, t-아밀퍼옥시피발레이트, 다이-t-부틸퍼옥사이드, 아조비스아이소부티로니트릴, 과산화수소, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 사이클로헥실 퍼옥사이드

이카르보네이트, 및 2,5-비스-(t-부틸퍼옥시)-2,5-다이메틸헥산이 포함된다. 비닐 알콕시실란은 다이요오드화 (즉, 2작용성 또는 텔레켈릭) 올리고머 반응물 내의 요오드 당량당 1.5 당량 이상의 양으로 존재하여야 한다. 바람직하게는, 비닐 알콕시실란의 양은 요오드화 2작용성 올리고머 반응물 내의 요오드 당량당 2.0 내지 5.0 당량의 양으로 존재할 것이다. 이 반응은 라디칼 포착제인 산소의 존재에 의해 야기되는 억제 기간을 감소시키기 위하여 바람직하게는 불활성 분위기 내에서 수행된다.

[0089] 얻어지는 반응 생성물은 알콕시실란 말단기를 갖는 텔레켈릭 - 다이요오드화 실릴화 플루오로올리고머인 중합체 성 규소-함유 부가생성물이다. 즉, 반응 생성물은 2작용성 다이요오드화 실릴화 플루오로올리고머이다.

[0090] 본 발명의 일 실시 형태에서, 중합체성 규소-함유 부가생성물은 추가의 처리 없이 출발 물질로서 이용되어 가교 결합된 플루오르화 중합체를 형성한다. 즉, 규소-함유 부가생성물은 산 촉매 반응에서 가수분해되는데, 이는 부가생성물에 존재하는 알콕시실란 말단기들의 가수분해와 함께 SiOH 말단기의 형성으로 이어진다. 이어서, 이들 말단기가 반응하여 고분자량 네트워크 구조를 형성한다. 이 네트워크는, 중합체성 부가생성물 분자들의 반응과 동시에 알코올의 제거에 의해 공유 결합(즉, 가교결합)이 형성되는 화학적 가교결합 반응에 의해 형성된다. 이 가교결합은 Si-O-Si 기를 함유한다. 가수분해 반응의 생성물은 생성물의 T_g 로 인해, 즉 -35°C 미만인 것으로 인해 탁월한 저온 특성 및 탄성중합체성 특성을 갖는 플루오로규소 중합체이다.

[0091] 산 촉매 반응은 주위 온도 내지 약 120°C 의 온도에서, 일반적으로 주위 온도 내지 60°C 에서 수행될 수 있으며, 유기 용매 중에서 일어날 수 있다. 적합한 용매에는 테트라하이드로푸란, 메틸 에틸 케톤, 다이옥산, 부티로니 트릴, 에틸 아세테이트, 다이메틸포름아미드, 및 다이메틸 아세트아미드가 포함된다. 촉매로서 사용하기에 적합한 산에는 메탄설폰산, 트라이플산, 파라톨루엔설폰산, 염산, 질산 및 황산이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 용매 중의 산의 농도는 일반적으로 10^{-7} 내지 10^{-1}mol/L , 바람직하게는 10^{-6} 내지 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 의 범위이다. 산 촉매 가교결합 반응에 의해 생성되는 가교결합된 네트워크의 형태(morphology)는 이용되는 특정 비닐 알콕시실란에 따라 변할 것이다. 예를 들어, 3치환된 비닐 알콕시실란, 예를 들어 비닐 트라이에톡시실란이 텔레켈릭 실릴화 올리고머를 형성하기 위해 반응물로서 사용된다면, 네트워크는 비닐 메틸다이메톡시실란이 실릴화 올리고머를 형성하기 위해 반응물로서 이용되는 경우보다 더 고도로 가교결합될 것이다. 선택되는 특정 비닐 알콕시실란은 가교결합된 중합체 생성물에 요구되는 특정 물리적 특성에 따라 좌우될 것이다.

[0092] 규소-함유 플루오로탄성중합체의 특성을 개질시키기 위하여 다른 시약들이 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 규소 화합물 및 중합체, 예를 들어 테트라에톡시실란, 테트라에틸옥시다이메틸실란, 테트라메틸다이실록산, 헥사메틸다이실록산, 테트라메틸다이에톡시실란 또는 폴리(다이메틸실록산)이 첨가될 수 있다. 대안적으로, 화학식 $\text{M}(\text{OR})_x$ 의 유기금속 화합물(여기서, M은 Al, Ti, Zr, Si를 나타내고, OR은 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 임)이 개질제로서 이용될 수 있다. 티타늄 테트라(아이소프로폭사이드), 및 붕소 트리스(펜타플루오로벤젠)이 그러한 조성물의 예이다. 그러한 화합물들은 알콕시 기의 반응을 촉진시키고, 그럼으로써 가수분해 및 축합을 촉매하여 중합체 네트워크를 형성한다.

[0093] 본 발명의 방법의 다른 실시 형태에서, 규소-함유 중합체성 부가생성물은 환원제와 접촉되어 비요오드화 규소-함유 중합체성 부가생성물을 형성하고, 이는 출발 물질로서 이용되어 가교결합된 플루오로중합체 생성물을 형성한다. 본 실시 형태에서, 트라이부틸주석 수소화물, 비양성자성 용매 중의 아연, 리튬 알루미늄 수소화물, 나트륨 붕소수소화물, 나트륨 아말감, 다이보란 및 다양한 촉매 위의 수소와 같은 환원제가 이용될 수 있다. 비요오드화 규소-함유 부가생성물은 요오드화 규소-함유 부가생성물을 선택된 환원제 예컨대 수소화주석과, 아조비스(아이소부티로니트릴)과 같은 자유 라디칼 발생제의 존재 하에 승온, 예를 들어 50°C 내지 100°C 에서 아세토니트릴과 같은 용매 중에서, 접촉시킴으로써 용이하게 제조될 수 있다.

[0094] 다이요오드화 2작용성 올리고머(텔레켈릭 다이요오드화 올리고머라고도 함) 및 비닐 실란의 용매-함유 반응 혼합물은 캐스팅에 의해 가교결합된 중합체성 필름을 형성하는 데 사용될 수 있다. 즉, 올리고머와 비닐 실란이 반응하여 중합체성 부가생성물을 형성할 것이다. 부가생성물의 필름이 캐스팅되고 필름과 접촉하는 공기 중의 극소량의 산 또는 산 촉매에 대한 필름 내의 중합체성 부가생성물의 노출에 의해 가수분해가 일어난다. 대안적으로, 과량의 비닐 알콕시실란 및 용매가 증발에 의해 제거되어 플루오로규소 중합체 생성물을 생성할 수 있다. 생성물은 실온에서 또는 오픈 내에서 일반적으로 최대 70°C 내지 120°C 의 온도로 건조될 수 있다. 바람직하게는, 건조 단계는 불활성 분위기 하의 오픈 내에서 일어난다.

[0095] 본 발명의 방법에 따라 제조되는 플루오로규소 탄성중합체는, 특히 극한 조건에 대한 노출에 직면하는, 예를 들어 -20°C 미만의 온도에서의 응용을 위한 가요성 튜브, 호스, o-링, 개스킷 및 다른 고무 용품과 같은 용품을

제조하는 데 사용될 수 있다. 본 중합체는 자동차 및 항공우주 응용을 위한 물품, 예를 들어 시일, o-링, 개스킷, 및 다이어프램을 형성하는 데 특히 유용하다.

[0096] 실시예

[0097] 시험 방법

[0098] 수평균 분자량(Mn)을 크기 배제 크로마토그래피(SEC)로 측정하였다. 샘플을 테트라하이드로푸란(THF) 중에 용해시켰다. 폴리머 래버러토리즈(Polymer Laboratories)로부터의 2개의 PLgel 5 μ m 혼합-C 컬럼 및 스펙트라 피직스(Spectra Physics) SP8430 굴절률(RI) 및 UV 검출기(PVF₂-Is에 할당된 신호는 굴절률에서 음의 값을 제공하였다)를 구비한 스펙트라-피직스 크로마토그래프를 이용하여 분석을 수행하였다. 다이메틸포름아미드(DMF) 또는 THF를 0.8 mL min⁻¹의 유량으로 70°C 및 30°C의 온도에서 각각 용출제로서 사용하였다. 표준물은 폴리머 래버러토리즈 또는 다른 판매사로부터 구매한 단분산 폴리(스티렌)(PS)이었다. 말단기 적분을 갖는 ¹⁹F NMR을 또한 사용하여 폴리(VDF-코-PMVE) 공중합체의 Mn 및 미세구조를 확인하였다.

[0099] 시차 주사 열량측정법(differential scanning calorimetry; DSC)에 의해 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다. 퍼킨 엘머 파이리스 1(Perkin Elmer Pyris 1) 계기를 사용하여 DSC 측정을 수행하였다. 각각의 샘플(약 10 mg)을 초기에 10분 동안 -105°C의 온도로 냉각시키고, 이어서 20°C/min의 가열 속도로 -100°C로부터 50°C까지 가열하였다. 이어서, 샘플을 -105°C로 냉각시켰으며, 이 사이클을 반복하였다. 2차 가열 후, 기록된 값들을 얻었다. 기록된 Tg의 값들은 DSC 곡선에서의 변곡점에 상응한다.

[0100] 열중량 분석(TGA)에 의해 분해 온도(Td)를 측정하였다. 실온으로부터 최대 550°C까지 10 또는 20°C/min의 가열 속도로 공기 중에서 텍사스 인스트루먼트(Texas Instrument) ATG 51-133 장치를 이용하여 TGA를 수행하였다. TGA를 또한 사용하여 샘플이 그 중량의 10%를 손실한 온도를 나타내는 T₁₀을 측정하였다.

[0101] 실시예 1

[0102] 요오드화 올리고머 A의 제조

[0103] 탈산소수(400 mL), 과황산나트륨(1.84 g) 및 1,4-다이요오도페플루오로부탄(35.75 g)을 1 리터 반응기에 충전하였다. 반응기를 밀봉하고, -40°C로 냉각시키고, 소기하였다. 이어서, 하기의 단량체들을 반응기로 이송하였다: 피플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE, 83 g) 및 비닐리덴 플루오라이드(VF₂, 48 g). 반응기를 다시 밀봉하고, 반응 혼합물을 대략 1시간의 기간에 걸쳐 80°C로 서서히 가열하였다. 8시간 동안 80°C의 온도에서 반응이 진행되게 하였다. 냉각 후, 반응기 내용물을 회수하고 (듀폰(DuPont)으로부터 입수가 가능한) 버트렐(Vertrel)(등록상표)-XF 용매 [2,3-다이하이드로페플루오로헨탄]로 2회 추출하였다. 추출물을 조합하고 물로 세척하여 임의의 나트륨 염 잔류물을 제거하였다. 용액을 황산나트륨 분말로 추가 건조시켜 물을 제거하였다. 용매를 회전 증발에 의해, 이어서 고진공에 의해 제거하였다. 50 g의 투명한 무색 점성 액체 요오드화 올리고머 A를 얻었다.

[0104] 요오드화 올리고머 A의 조성은 아세톤-d₆ 중에서의 ¹⁹F-NMR에 의해 71.8/28.2 (몰%) VF₂/PMVE인 것으로 측정되었다. 이러한 올리고머의 유리 전이 온도는 DSC에 의해 -58°C인 것으로 측정되었으며, Mn은 표준물로서 폴리스티렌을 사용하여 테트라하이드로푸란 중에서의 SEC에 의해 약 2,490 g/mol(다분산도 1.126)인 것으로 측정되었다.

[0105] 규소-함유 중합체성 부가생성물 1의 제조

[0106] 요오드화 올리고머 A를 하기와 같이 트라이에톡시비닐실란과 반응시켰다. 요오드화 올리고머 A(10 g; 0.004 몰), 트라이에톡시비닐실란(1.90 g; 0.01 몰) 및 tert-부틸퍼옥시 퍼발레이트(0.2 g; 0.0012 몰)를 200 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서 요오드화 올리고머 중량의 대략 4배인 양의 아세토니트릴 중에 용해시켰다. 아세토니트릴은 황산나트륨으로 미리 건조시켰다. 용액을 5분 동안 아르곤으로 퍼지하여 잔류 산소를 제거하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 반응 혼합물의 온도를 74 +/- 3°C로 상승시켰다. 9시간 동안 반응이 진행되게 하였다. 규소-함유 부가생성물인 규소-함유 중합체 부가생성물 1을 형성하였다. 용매를 회전 증발에 의해 반응 혼합물로부터 증발시키고, 미반응된 트라이에톡시비닐실란을 고진공 하에서 제거하였다. 생성물을 ¹H 및 ¹⁹F NMR에 의해 특성화하였다. ¹H NMR (ppm): 0.5 (Si 및 CH₂Si(OEt)₃ 상의 CH₃); 1.2 (Si(OEt)₃ 내의 CH₃); 2.9-3.2 (VDF의

CH₂); 3.4 (Si(OEt)₃ 내의 CH₂); 3.7 (CHI); 5.5-6.5 ppm(에틸렌성 양성자에 할당됨)에서의 신호의 부재.

[0107] ¹⁹F NMR (ppm): -39 ppm(CH₂CF₂I에 할당됨)에서의 신호의 부재; -53 (PMVE의 OCF₃); -92 (노르말 VDF 부가의 CH₂); -111 (CH₂CF₂CF₂CF(OCF₃) 내의 CF₂); -113 및 -116 외견상 무시가능함(CH₂CF₂-CF₂CH₂); -118 내지 -122 (PMVE 및 사슬 전달제의 CF₂); -127 (VDF 다음의 PMVE 내의 CF); -146.0 (역전된 VDF 단위에서의 PMVE의 -CF(OCF₃)-).

[0108] 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조

[0109] 규소-함유 중합체성 부가생성물 1(2.0 g, 8 x 10⁻⁴ 몰), 메탄설포산(0.015 g; 1.6 x 10⁻⁴ s) 및 테트라하이드로푸란(0.585 g)을 용액이 형성될 때까지 교반하였다. 박막을 용액으로부터 캐스팅하였다. 필름을 테트라하이드로푸란이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 플루오르화 중합체 필름은 T_g가 -30℃이고, T₁₀이 290℃였다.

[0110] 실시예 2

[0111] 규소-함유 중합체성 부가생성물 1(2.0 g; 8 x 10⁻⁴ 몰), 염산(0.2 g; 1 x 10⁻⁴ 몰), 테트라에톡시실란(0.2 g; 1 x 10⁻⁴ 몰), 및 테트라하이드로푸란(1.0 g)을 용액이 형성될 때까지 교반하였다. 2 내지 3 mm 두께의 필름을 용액으로부터 캐스팅하였다. 필름을 테트라하이드로푸란이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 플루오르화 중합체 필름은 T_g가 -15℃이고, T₁₀이 300℃였다.

[0112] ²⁹Si 고체 상태 NMR: T₀ (4.6%); T₁ (11.4%); T₂ (36.8%); T₃ (36.0%); Q₃ (5.8%); Q₄ (5.4%). 팽윤 속도: 에탄올 중에서 24시간 동안 실온(RT)에서 (12%); 아세톤 중에서 24시간 동안 실온에서 (11%); n-옥탄 중에서 24시간 동안 실온에서 (0%); n-옥탄 중에서 24시간 동안 60℃에서 (1%).

[0113] 공기 하에서 400℃에서의 1 중량%의 손실.

[0114] 실시예 3

[0115] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2의 제조

[0116] 일반적으로 규소-함유 중합체성 부가생성물 1의 제조에 대해 전술된 절차에 따라 요오드화 올리고머 A를 다이에톡시비닐메틸실란과 반응시켰다. 반응물들은 하기와 같았다: 요오드화 올리고머 A(10 g; 0.004 몰), 다이에톡시비닐메틸실란(1.6 g; 0.01 몰) 및 tert-부틸퍼옥시 피발레이트(0.2 g; 0.0012 몰). 대략 30 g의 건조된 아세토니트릴을 용매로서 사용하였다. 규소-함유 부가생성물인 규소-함유 중합체 부가생성물 2를 형성하였다. 용매를 회전 증발에 의해 반응 혼합물로부터 증발시키고, 미반응된 다이에톡시비닐메틸실란을 고진공 하에서 제거하였다. 생성물을 ¹H 및 ¹⁹F NMR에 의해 특성화하였다.

[0117] ¹H NMR (ppm): 0.5 (Si 및 CH₂SiCH₃(OEt)₂ 상의 CH₃); 1.2 (CH₂SiCH₃(OEt)₂ 내의 CH₃); 2.9-3.2 (VDF의 CH₂); 3.4 (CH₂SiCH₃(OEt)₂ 내의 CH₂); 3.7 (CHI); 5.5-6.5 ppm(에틸렌성 양성자에 할당됨)에서의 신호의 부재.

[0118] ¹⁹F NMR (ppm): -39 ppm(CH₂CF₂I에 할당됨)에서의 신호의 부재; -53 (PMVE의 OCF₃); -92 (노르말 VDF 부가의 CH₂); -111 (CH₂CF₂CF₂CF(OCF₃) 내의 CF₂); -113 및 -116 (CH₂CF₂-CF₂CH₂); -118 내지 -122 (PMVE 및 사슬 전달제의 CF₂)

[0119] 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조

[0120] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8 x 10⁻⁴ 몰), 메탄설포산(0.015 g; 1.6 x 10⁻⁴ 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 용액이 형성될 때까지 교반하여 캐스팅 혼합물 3을 형성하였다. 박막을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 메틸 에틸 케톤이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g가 -28℃이고, T₁₀이 310℃였다. 팽윤 속도: n-옥탄 중에서 24시간 동안 실온에서 (1%); n-옥탄 중에서 24시간 동안 60℃에서 (2%). 공기 하에서 60℃ 후의 200℃에서의 2.5 중량%의 손

실.

[0121] 실시예 4

[0122] 실시예 3의 캐스팅 혼합물 3을 60분 동안 60℃에서 교반하였다. 이어서, 2 내지 3 mm 두께의 필름을 생성된 혼합물로부터 캐스팅하였다. 필름을 메틸 에틸 케톤이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -28℃이고, T_{10} 이 310℃였는데, 이는 실시예 3의 가교결합된 필름의 비교할 만한 물리적 특성 값으로부터 변하지 않았다. 가교결합된 필름의 n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 0%였으며, 60℃에서 24시간 후 0%였다.

[0123] 실시예 5

[0124] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8×10^{-4} 몰), 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰) 및 건식 실리카(1.5 g)를 혼합하여 캐스팅 혼합물 5를 형성하였다. 박막을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -25℃였으며, T_{10} 이 307℃였다. 가교결합된 필름의 n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 1%였으며, 60℃에서 24시간 후 2%였다.

[0125] 실시예 6

[0126] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8×10^{-4} 몰), 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰), 테트라이소프로필 티타네이트(0.023 g; 8×10^{-5} 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 주위 온도에서 용해될 때까지 교반하여 캐스팅 혼합물 6을 형성하였다. 박막을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -27℃이고, T_{10} 이 310℃였다. n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 1%였으며, 60℃에서 24시간 후 2%였다.

[0127] 실시예 7

[0128] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8×10^{-4} 몰), 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰), 테트라이소프로필 티타네이트(0.023 g; 8×10^{-5} 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 60℃에서 완전히 혼합될 때까지 교반하여 캐스팅 혼합물 7을 형성하였다. 2 내지 3 mm 두께의 필름을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -30℃이고, T_{10} 이 300℃였다. 팽윤 속도는 에탄올 중에서 실온에서 24시간 후 8%였으며, 아세톤 중에서 실온에서 24시간 후 91%였다.

[0129] 실시예 8

[0130] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8×10^{-4} 몰), $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (0.4 g; 3.2×10^{-3} 몰), 및 (펜타플루오로페닐)붕소(0.016 g; 3.2×10^{-5} 몰)를 주위 온도에서 완전히 혼합될 때까지 교반하여 캐스팅 혼합물 8을 형성하였다. 박막을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -47℃이고, T_{10} 이 305℃였다.

[0131] 실시예 9

[0132] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(2.0 g, 8×10^{-4} 몰), 중합도가 100인 폴리다이메틸실란(0.32 g; 4×10^{-5} 몰), 트라이페닐붕소(200 mg) 및 건식 실리카(0.03 g)를 주위 온도에서 완전히 혼합될 때까지 교반하여 캐스팅 혼합물 9를 형성하였다. 박막을 이러한 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -40℃이고, T_{10} 이 310℃였다. n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 0%였으며, 60℃에서 24시간 후 1%였다.

[0133] 실시예 10

[0134] 규소-함유 중합체성 부가생성물 3의 제조

[0135] 일반적으로 규소-함유 중합체성 부가생성물 1의 제조에 대해 전술된 절차에 따라 요오드화 올리고머 A를 에톡시비닐다이메틸실란과 반응시켰다. 반응물들은 하기와 같았다: 요오드화 올리고머 A(10 g; 0.004 몰), 에톡시비

닐다이메틸실란(1.6 g; 0.01 몰) 및 tert-부틸퍼옥시 피발레이트(0.2 g; 0.0012 몰). 황산나트륨으로 건조된 대략 30 g의 아세토니트릴을 용매로서 사용하였다. 규소-함유 부가생성물인 규소-함유 중합체 부가생성물 3을 형성하였다. 용매를 회전 증발에 의해 반응 혼합물로부터 증발시키고, 미반응된 에톡시비닐다이메틸실란을 고 진공 하에서 제거하였다. 생성물을 ^1H 및 ^{19}F NMR에 의해 특성화하였다.

[0136] ^1H NMR (ppm): 0.5 (Si 및 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$ 상에서의 CH_3); 1.2 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$ 내의 CH_3); 2.9-3.2 (VDF의 CH_2); 3.4 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$ 내의 CH_2); 3.7 (CHI); 5.5-6.5 ppm(에틸렌성 양성자에 할당됨)에서의 신호의 부재.

[0137] ^{19}F NMR (ppm): -39 ppm($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ 에 할당됨)에서의 신호의 부재; -53 (PMVE의 OCF_3); -92 (노르말 VDF 부가의 CH_2); -111 ($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_3)$ 내의 CF_2); -113 및 -116 ($\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{CH}_2$)에서의 신호의 외견상 부재; -118 내지 -122 (PMVE 및 사슬 전달제의 CF_2); -127 (VDF 다음의 PMVE 내의 CF); -146.0 (역전된 VDF 단위 다음의 PMVE의 $-\text{CF}(\text{OCF}_3)-$)

[0138] 가교결합된 플루오르화 중합체의 제조

[0139] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(1.0 g, 4×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.0 g, 4×10^{-4} 몰) 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 60°C에서 60분 동안 교반하여 캐스팅 혼합물 10을 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 메틸 에틸 케톤이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -29°C이고, T_{10} 이 300°C였다.

[0140] 실시예 11

[0141] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(1.6 g, 6.4×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.6 g, 6.4×10^{-4} 몰) 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 60°C에서 60분 동안 교반하여 캐스팅 혼합물 11을 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 메틸 에틸 케톤이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -28°C이고, T_{10} 이 310°C였다. 가교결합된 필름의 n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 2%였으며, 60°C에서 24시간 후 2%였다.

[0142] 실시예 12

[0143] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(0.4 g, 1.6×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.6 g, 6.4×10^{-4} 몰), 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰) 및 메틸 에틸 케톤(0.585 g)을 60°C에서 60분 동안 교반하여 캐스팅 혼합물 12를 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 필름을 메틸 에틸 케톤이 증발되고 가교결합이 일어나는 수 시간 동안 주위 온도에서 유지시켰다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -31°C이고, T_{10} 이 300°C였다.

[0144] 실시예 13

[0145] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(1.0 g, 4×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.0 g, 4×10^{-4} 몰) 및 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰)을 교반하여 캐스팅 혼합물 13을 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -35°C이고, T_{10} 이 305°C였다. 가교결합된 필름의 n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 1%였으며, 60°C에서 24시간 후 3%였다.

[0146] 실시예 14

[0147] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(0.4 g, 1.6×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.6 g, 6.4×10^{-4} 몰) 및 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰)을 교반하여 캐스팅 혼합물 14를 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -21°C이고, T_{10} 이 305°C였다. 가교결합된 필름의 n-옥탄

중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 0%였으며, 60℃에서 24시간 후 2%였다. 공기 하에서 200℃에서 2시간 후의 11 중량%의 손실.

[0148] 실시예 15

[0149] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(0.4 g, 1.6×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(1.6 g, 6.4×10^{-4} 몰) 및 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰)을 교반하여 캐스팅 혼합물 15를 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -31℃이고, T_{10} 이 305℃였다.

[0150] 실시예 16

[0151] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(1.2 g, 4.8×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(0.8 g, 3.2×10^{-4} 몰) 및 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰)을 교반하여 캐스팅 혼합물 16을 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -29℃이고, T_{10} 이 305℃였다. n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 0%였으며, 60℃에서 24시간 후 2%였다.

[0152] 실시예 17

[0153] 규소-함유 중합체성 부가생성물 2(1.32 g, 5.28×10^{-4} 몰), 규소-함유 중합체성 부가생성물 3(0.72 g, 2.88×10^{-4} 몰) 및 메탄설폰산(0.015 g; 1.6×10^{-4} 몰)을 교반하여 캐스팅 혼합물 17을 형성하였다. 박막을 캐스팅 혼합물로부터 즉시 캐스팅하였다. 가교결합된 필름은 T_g 가 -28℃이고, T_{10} 이 310℃였다. n-옥탄 중에서의 팽윤 속도는 실온에서 24시간 후 0%였으며, 60℃에서 24시간 후 2%였다.