

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C09D 163/00

(45) 공고일자 2005년07월12일
(11) 등록번호 10-0499992
(24) 등록일자 2005년06월29일

(21) 출원번호	10-1999-7001503	(65) 공개번호	10-2000-0035830
(22) 출원일자	1999년02월25일	(43) 공개일자	2000년06월26일
번역문 제출일자	1999년02월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/013561	(87) 국제공개번호	WO 1998/08906
국제출원일자	1997년08월01일	국제공개일자	1998년03월05일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	60/024,566	1996년08월26일	미국(US)
	08/782,476	1997년01월10일	미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니
 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터

(72) 발명자 페레즈마리오에이
 미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

코기오윌리엄디
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

파커더글라스에스
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

팔라조토마이클씨
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 나영환
 이상섭

심사관 : 이순국

(54) 플루오로 중합체와 에폭시 수지를 포함하는 반 상호 침투성 네트워크 조성물

요약

본 발명은 경화성 에폭시 수지, 상기 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 경화제, 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체 및 임의로 폴리올레핀 또는 폴리아미드를 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 상기 플루오로 중합체의 최대 20 중량%는 플루오르화수소 제거 반응으로 처리하여 기재에 대한 접착력이 높은 반IPN을 제공할 수 있다. 본 발명의 플루오로 중합체-에폭시 반IPN은 보호 코팅으로서, 접착 테이프를 비롯한 접착제로서, 그리고 다층 어셈블리에 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 완전히 프리폴리머화된 열가소성 플루오로 중합체의 존재하에서 열경화성 수지(즉, 에폭시 수지)를 중합시킴으로써 제조된, 열경화성 수지와 열가소성 수지로 이루어진 반(半) 상호 침투성(semi-penetrating) 중합체 네트워크(반IPN)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 100% 고형분을 처리하고 에폭시 수지를 잠복(latent) 경화 또는 후(post) 경화시키는 것이 특징인 반IPN의 제조 방법 및 이와 같은 방법에 의해 제조한 반IPN의 용도를 제공한다.

배경기술

소량의 엘라스토머 또는 열가소성 물질을 경화 가능한 열경화성 수지내로 배합하여 열경화성 물질에 인성을 부여하는 것(즉, 열경화성 물질의 연성을 증가시키는 것)은 당해 산업 분야에서 통상 실시되고 있다. 엘라스토머 또는 열가소성 인성 부여제로서는 천연 고무, 폴리올레핀 및 비닐 공중합체, 예를 들면 스티렌과 부타디엔의 공중합체를 들 수 있다. 이러한 경우에, 인성 부여제는 경화 가능한 열경화성 수지와 약 1:20 내지 약 1:4의 비율로 배합됨으로써, 연속적인 상을 제공하는 열경화성 수지내에 열가소성 성분이 분산된 상으로 존재하도록 한다. 이에 관해서는, 예컨대 미국 특허 제4,861,647호 및 제5,008,135호를 참조할 수 있다.

용매를 사용한 플루오로 중합체와 열경화성 수지의 배합물은 미국 특허 제3,784,506호와 제4,179,542호에, 금속 기재상의 부식 방지용 코팅으로서 유용한 것으로 개시되어 있다. 이 코팅은 고체 수지와 분산매 용매를 볼밀에서 혼합하거나 고전단 혼합한 후에, 그 분산액을 통상은 분무 코팅에 의해서 금속 기재에 도포하고, 이어서 최대 250℃의 온도에서 소성시킴으로써 제조된다. 100% 고형분의 반IPN 코팅에 관해서는 개시한 바 없다.

광개시제를 사용한 에폭시드의 양이온 중합 반응이 잘 알려져 있다. 유기 아릴 설포늄 염과 아릴 요오도늄 염이 적합한 광개시제, 즉, 광을 조사한 후에 양성자를 방출하여 예를 들면 에폭시드 중합 반응을 개시하는 화합물로서 인식되어 있다. 또한, 특정의 금속-아렌 유기 금속 착염이 양이온 중합 반응용 광개시제로서 개시되어 있다. 이 경우에는, 양이온 중합성 성분들이 단량체가 된다.

발명의 상세한 설명

간단히 말해서, 본 발명은

- a) 경화성 에폭시 수지,
- b) 상기 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 경화제,
- c) 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체 및
- d) 임의로, 폴리올레핀 또는 폴리아미드

를 포함하는 무용매 경화성 조성물을 제공한다.

에폭시 성분은 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0 중량% 이상 75 중량% 이하의 범위로 존재하는 것이 바람직하고, 0 중량% 이상 70 중량% 이하로 존재하는 것이 더욱 바람직하며, 0 중량% 이상 40 중량% 이하로 존재하는 것이 보다 더 바람직하고, 0.5 중량% 내지 15 중량%로 존재하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 플루오로 중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 25 중량% 내지 100 중량% 미만의 양으로 존재하고, 30 중량% 내지 100 중량% 미만으로 존재하는 것이 더욱 바람직하며, 60 중량% 내지 100 중량% 미만으로 존재하는 것이 더욱 바람직하고, 85 중량% 내지 95.5 중량%로 존재하는 것이 가장 바람직하다. 본 발명의 조성물에는 플루오르를 경화된 에폭시 주쇄내로 침투시키는 경화제가 없는 것이 바람직하다.

제2의 특징으로서, 본 발명은 열에 의해 및/또는 광화학적으로 경화된 에폭시 수지와 완전히 프리폴리머화된 플루오로 중합체를 포함하는 반 상호 침투성 중합체 네트워크에 관한 것이다.

또한, 본 발명의 제3 특징에 의하면,

(a) 용매의 부재하에서, 임의로 폴리올레핀과 폴리아미드(둘다 가교되지 않은 것이 바람직함) 중 하나 또는 둘다와 혼합된, 완전히 프리폴리머화된 플루오로 중합체를, 광화학적 경화성 또는 열 경화성 에폭시 수지 및 그 에폭시 수지에 대한 1종 이상의 광 경화제 또는 고온 안정성 열 경화제의 존재하에 친밀하게 혼합하는 단계,

(b) 경우에 따라서, 상기 무용매 혼합물을 기재에 도포하는 단계 및

(c) 혼합한 후에, 상기 혼합물에 충분한 열 에너지 및/또는 광 에너지를 공급함으로써 경화제 또는 광촉매를 활성화시키는 단계

를 포함하여, 반IPN을 제조하는 방법이 제공된다.

또한, 본 발명의 제4 특징에 의하면, 임의로 폴리올레핀 또는 폴리아미드의 존재하에서, 에폭시 단량체와 혼합하기 전에, 플루오로 중합체로부터 플루오르화수소를 제거하여, 기재에 대한 접착성이 높은 반IPN을 제조하는 방법이 제공된다.

임의로 폴리올레핀 또는 폴리아미드의 존재하에, 경화 가능한 열경화성 수지, 즉, 에폭시 수지와 그 수지에 대한 경화제 및 완전히 프리폴리머화된 플루오로엘라스토머를 포함하는 무용매 경화성 조성물은 당해 기술 분야에 종래 알려진 바 없는 것으로서 본 발명에 의해 제공되는 것인데, 상기 경화성 에폭시 수지는 조성물을 적소에서 제조하여 성형하고 피복하거나, 다른 유용한 방식으로 제조할 때 비로소 경화 조건, 즉, Ar_3SSbF_6 (여기서, "Ar"은 방향족 화학종, 예컨대 페닐을 의미함)와 같은 적합한 오늄 염 광개시제 또는 경화제인 플루오렌 아민의 존재하에 광(바람직하게는 UV광) 조사 또는 약 170°C 이상의 온도에 노출시키는 것이 바람직하다. 다른 경화제를 사용할 경우 보다 높은 온도에서 처리할 수도 있다.

본 발명의 플루오로 중합체-에폭시 반IPN은 보호 코팅, 접착제 및 다층 어셈블리용으로 유용하다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 반IPN은 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹에 대한 구조용 접착체로서, 자립성 핫멜트 접착체로서, 또는 보호 코팅으로서 유용하다. 바람직한 실시 양태에서, 상기 플루오로 중합체-에폭시 반IPN을 가요성 기재상에 피복하여 접착 테이프를 제조할 수 있다. 또 다른 바람직한 실시 양태에서, 상기 플루오로 중합체-에폭시 반IPN은 가솔린과 같은 탄화수소 연료의 저장 또는 운송에 사용되는 중합체 탱크 또는 용기, 바람직하게는 폴리올레핀으로 구성된 탱크 또는 용기, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌으로 구성된 탱크 또는 용기상에 피복할 수 있는데, 이 경우에 본 발명의 반IPN은 중합체 용기와 연속하는 플루오로 중합체(예를 들면 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE)) 보호 코팅 사이의 결합체로서 작용하는 중간(또는 "연결") 코팅이 될 수 있다. 또한, 본 발명의 반IPN은 직접 부식성 화학 약품의 저장과 운송에 사용되는 금속 탱크 또는 용기에 대한 내부 코팅으로서 사용할 수 있다.

본 명세서에서 사용한 용어의 의미는 다음과 같다.

"에폭시 수지"는 경화 가능한 물질을 의미하며, 모노에폭시드와 폴리에폭시드를 포함한다.

"주쇄"는 측쇄 또는 말단기를 포함하지 않은 중합체의 주요 사슬을 의미한다.

"양이온성 유기 금속 염"은 양이온성 부분이 금속 원자(금속 원자는 전이 금속 원자인 것이 바람직함)에 결합된 유기 기의 하나 이상의 탄소 원자를 함유하는 것인 염을 의미한다("Basic Inorg Chemistry", F.A. 코튼, G. 윌킨슨, 윌리, 뉴욕, 1976, p497).

"기"는 치환이 가능한, 즉, 목적 생성물을 방해하지 않는 통상의 치환체에 의해 치환될 수 있는 화학종을 의미하는데, 이러한 치환체의 예로서는 알콕시, 페닐, 할로(F, Cl, Br, I), 시아노, 니트로 등을 들 수 있다.

"반 상호 침투성 중합체 네트워크(반IPN)"은 1종 이상의 중합체가 가교된 것이고 1종 이상의 중합체는 미가교된 것인, 2종 이상의 중합체로 이루어진 중합체 네트워크를 의미한다.

"플루오로엘라스토머"는 장력하에 신장하고, 인장 강도가 높으며, 빠르게 수축하여 그것의 원래 치수를 완전히 회복한다는 점에서 천연 또는 합성 고무의 성질을 갖고, 또한 그 한계점까지 변형시켰을 때는 파단될 정도의 가소성을 나타낼 수 있는 플루오르화 중합체를 의미한다.

"플루오로 중합체" 또는 "플루오로탄소 중합체"는 탄소 원자에 직접 결합된 수소 원자의 절반 이상이 플루오르 원자로 치환된 것인 1종 이상의 단량체로부터 제조된 중합체를 의미한다.

"플루오르화수소 제거 반응"은 중합체의 플루오로탄소 단위로부터 HF가 제거되어 중합체내에 불포화 단위를 형성하는 반응을 의미한다.

"경화제", "촉매" 및 "개시제"는 호환적으로 사용하였으며, 중합 반응을 수행하는 데 사용된 임의의 활성 또는 반응성 화학종을 의미한다.

본 발명의 반IPN은, 그 플루오로 중합체 성분이 전기적 특성, 내화학약품성 및 낮은 사용 온도를 제공하고, 에폭시 단량체 성분이 안정성, 제제화 용통성 및 조성물의 제조후 경화 가능성을 제공할 수 있다는 점에서 유리한 특성을 갖는다.

본 발명은

- a) 경화성 에폭시 수지,
- b) 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 경화제 및
- c) 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체와, 임의로 폴리올레핀 또는 폴리아미드

를 포함하는 경화성 조성물을 제공한다.

상기 성분들은 촉매의 열 활성화 온도 이하인 온도, 즉, 170℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 내지 400℃ 범위, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 400℃ 범위의 온도에서 혼합하는 것이 바람직하다.

유용한 플루오로 중합체는 당해 기술 분야에 알려진 바와 같이 제조할 수 있고, 또한 시판 제품으로도 입수할 수 있는데, 예를 들면 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 다이네온 LLC에서 상표명 THV™ 200, THV 230, THV 500, THV 530, Fluorel™(HFP/VDF), Fluorel-11™(TFE/PP/VDF) 및 Kel-F™ 800 플루오로엘라스토머로서, 엘프 아토크 노스 아메리카 인코포레이티드(펜실베이니아주 필라델피아)에서 상표명 Kynar™ 740, 2800, 9301로서, 쿠레아 케미칼 컴파니에서 상표명 KF™ 중합체로서, 다이킨 아메리카, 인코포레이티드(뉴욕주 뉴욕)에서 상표명 Neofluron™ VDF로서, 센트럴 글래스(일본 도쿄)에서 상표명 Cefral Soft™ G-150으로서, 그리고 아사히 글래스 컴파니, 리미티드(일본 도쿄)에서 상표명 AFLAS™ 200으로서 시판하고 있다.

더욱 바람직한 실시 양태에 있어서, 완전히 중합체화된 플루오로 중합체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드로 이루어진 삼원 공중합체이다(이하, THV로 줄여 부르며, 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 다이네온 LLC에서 시판함). THV 200(TFE 42 몰%, HFP 20 몰%, VDF 30 몰%)을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 상기 삼원 공중합체의 주쇄는 다음과 같은 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다.

제공원	단위
테트라플루오로에틸렌 (TFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
헥사플루오로프로필렌 (HFP)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{CF}_3 \end{array}$
비닐리덴 플루오라이드 (VDF)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$

THV 및 전술한 바와 같은 다른 중합체 이외에도, 본 발명에 유용한 플루오로 중합체로서는, 일반적으로 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 에컨대 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 트리플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 제조된 단독 중합체와 공중합체를 들 수 있다. 구체적인 중합체로서는 에틸렌과 클로로트리플루오로에틸렌의 공중합체(ECTFE), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE), 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(FEP), 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체(ETFE), 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 삼원 공중합체(EFEP), 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 폴리(클로로트리플루오로에틸렌)(PCTFE)을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 물론, 당분야에 알려진 기타 많은 플루오로 중합체를 본 발명에 사용할 수도 있다.

본 발명의 다른 특징에 의하면, 플루오로 중합체를 에폭시 단량체 및 임의로 폴리올레핀 또는 폴리아미드와 혼합하기 전에, 플루오르화 수소 제거 반응으로 처리하여 기재에 대한 접착성이 높은 반IPN을 제공한다. 본 발명의 반IPN에 혼입된 플루오로 중합체의 플루오르화 수소 제거 반응에 의하면, 기재에 대한 소정의 접착성을 제공할 수 있다. 플루오로 중합체에 존재하는 플루오르화 수소 제거 부분의 몰%는 0.01몰% 내지 20 몰%, 바람직하게는 0.01 몰% 내지 5.0 몰%, 더욱 바람직하게는 0.02 몰% 내지 2.0 몰%, 가장 바람직하게는 0.2 몰% 내지 1.15 몰% 범위이다.

플루오로 중합체는 플루오로 중합체의 충분한 탄소-탄소 불포화 결합을 제공하여 플루오로 중합체와 기재 사이의 결합 강도를 증가시킬 수 있는 임의의 방법에 따라, 플루오르화수소 제거 반응으로 처리할 수 있다. 이러한 플루오르화수소 제거 반응은 상당량의 그래프트화된 치환체를 플루오로 중합체내에 도입시키지 않는 것이 바람직하다. "상당량"이라 함은, 예를 들면 플루오르화수소가 제거된 플루오로 중합체를 구성하는 혼성 중합된 단량체 단위들의 수를 기준으로 하여 약 2 몰% 이상인 양을 의미한다. 플루오르화수소 제거 반응을 하는 동안에, 플루오르화수소 제거된 플루오로 중합체를 구성하는 혼성 중합된 단위들의 총 수를 기준으로 하여, 약 1 몰% 이하, 예를 들면 0.5 몰% 이하, 바람직하게는 0.2 몰% 이하, 가장 바람직하게는 0.1 몰% 이하의 접착 촉진기가 플루오르화 중합체상에 그래프트되는 것이 바람직하다. 플루오르화수소가 제거된 과상 플루오로 중합체의 경우에, 상당량 이하로 플루오로 중합체상에 그래프트화된 치환체는 바람직하게도 플루오로 중합체의 물리적 성질이나 기계적 성질을 측정 가능한 양만큼 변화시키지 않을 것이다.

플루오로 중합체 기술 분야에는 여러 가지 적합한 플루오르화수소 제거 방법이 알려져 있다. 예를 들면, 과상 플루오로 중합체의 플루오르화수소 제거 반응은 플루오로 중합체를 유기 용매의 용액에 용해시키는 용매제 방법에 따라 수행할 수 있다. 염기성 시약을 상기 용액에 첨가하여, 임의로 상 전이 촉매의 존재하에서, 플루오르화수소 제거 반응을 일으킨다. 대표적인 용매로는 테트라히드로푸란, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, N,N-디메틸 포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이에 관해서는 예컨대 미국 특허 제3,507,844호, 제4,742,126호 및 제4,758,618호를 참조할 수 있다. 별법으로서, 플루오르화수소 제거 반응은 2상 용매법으로 수행할 수 있는데, 여기서는 플루오로 중합체를 유기 용매에 용해시키고, 이 용매 상을 알칼리 금속 수산화물과 상 전이 촉매를 함유한 수성 상과 혼합시킨다. 유용한 촉매가 플루오로 중합체 기술 분야에 알려져 있는데, 그 예로서는 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB), 테트라알킬 포스포늄 할라이드, 알킬아릴포스포늄 할라이드, 알킬 암모늄 할라이드 및 알킬 포스포늄 할라이드를 들 수 있다. 이에 관해서는 미국 특허 제4,742,126호를 참조할 수 있다. 또 다른 방법에 따르면, 플루오로 중합체는 "반응성 압출 방법"으로 당분야에 알려진 건조 과상 플루오르화수소 제거 방법에 의해 플루오르화수소 제거 처리할 수 있다. 이 방법에 의하면, 플루오르화수소 제거 반응은, 예를 들면 압출기 또는 보울(bowl) 혼합기를 사용하여 건식 방법으로 수행할 수 있다.

또한, 수성 플루오로 중합체 에멀전에서의 플루오르화수소 제거 반응은 유기 용매를 거의 함유하지 않는 염기성 수성 매체중에서, 바람직하게는 유기 용매를 전혀 함유하지 않는 100% 수성 매체중에서, 임의로 적합한 유화 계면 활성제의 존재하에, 비교적 온화한 조건으로 수행할 수 있다. 이러한 수성 플루오르화수소 제거 방법에 의하면, 하기 화학식 1로 표시되는 구조 분절을 갖는 플루오로 중합체를 함유하는 플루오로 중합체 에멀전에 염기성 화합물을 첨가할 수 있다.



상기 식 중, X와 X'는 각각 수소 원자 또는 전자 흡인 기이다. 이 수소 원자는 충분한 산성을 띠므로, 염기 화합물을 플루오로 중합체 에멀전에 첨가하였을 때 플루오로 중합체의 플루오르화수소 제거 반응을 일으킬 수 있다.

적합한 염기성 화합물의 예로서는, 에틸아민, 수산화물, 예컨대 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH₄OH), 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH), 탄산염, 예컨대 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산나트륨(Na₂CO₃) 등을 들 수 있다.

염기성 화합물은 에멀전의 안정성을 방해하지 않는 양으로 에멀전에 첨가되므로, 플루오로 중합체의 응집을 유발하지 않는다. 본 명세서에 사용한 "응집"이라는 용어는, 플루오로 중합체가 에멀전으로부터 석출하는 상태를 의미한다. 이어서 에멀전을 염기성 화합물이 플루오로 중합체의 -CFX-CHX' 반응 부위를 교차하여 반응하기에 충분한 반응 조건하에 처리함으로써, 플루오로 중합체로부터 수소 원자와 플루오르 원자를 제거하여, 플루오로 중합체 내에 불포화 -CX=CHX'- 서열을 생성한다. 수성 플루오르화수소 제거 반응 조건(즉, 반응 시간과 반응 온도)는 플루오르화수소 제거 반응이 일어날 수 있도록 하는 임의의 반응 시간과 반응 온도일 수 있으며, 선택된 특성의 플루오로 중합체와 염기 화합물 및 형성되는 플루오르화수소가 제거된 플루오로 중합체의 목적하는 불포화도에 좌우될 수 있다. 위와 같은 수성 플루오르화수소 제거 방법에 있어서, 반응 온도는 비교적 온화한 온도일 수 있고, 예를 들면 약 40°C 내지 100°C 범위이다. 반응 시간은 임의의 유용한 반응 시간으로 할 수 있지만, 약 6 시간 내지 약 100 시간 범위인 것이 바람직하다.

플루오로 중합체 에멀전의 유화 계면 활성제는 플루오로 중합체 에멀전 기술 분야에 알려진 각종 유화 계면 활성제 중 어느 하나일 수 있다. 그 예로서는 음이온성 계면 활성제, 예를 들면 지방산 비누(스테아르산나트륨, 스테아르산칼륨, 라우르산나트륨, 라우르산칼륨, 팔미트산나트륨, 팔미트산칼륨), 설페이트와 설포네이트(나트륨 라우릴 설페이트 및 나트륨 도데실벤젠 설포네이트), 비이온성 계면 활성제, 예를 들면 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(비닐 알코올) 및 히드록시에틸 셀룰로오스, 그리고 퍼플루오르화 카복실산을 비롯한 플루오르화 계면 활성제를 들 수 있다. 상기 유화 계면 활성제와 다른 유화 계면 활성제는 단독으로, 또는 2종 이상의 유화 계면 활성제의 혼합물로 사용할 수 있으며, 임의의 유효량으로, 즉, 유효를 일으킬 수 있는 양으로 존재할 수 있다. 이에 관해서는 문헌[조지 오디안, *Principles of Polymerization*, 3332-3(제2판, 1981)]을 참조할 수 있다.

전술한 플루오르화수소 제거 방법은 과상 플루오로 중합체(예를 들면 플루오로 중합체 입자) 또는 플루오로 중합체 에멀전의 플루오르화수소 제거 방법에 관한 것이다. 이러한 과상 및 에멀전형 플루오르화수소 제거 방법에 있어서, 플루오로 중합체의 플루오르화수소 제거량은 플루오르화수소가 제거된 플루오로 중합체를 제조하는 데 사용한 혼성 중합된 단량체 단위들의 수를 기준으로 하여 약 0.01 몰% 내지 20 몰% 범위인 것이 바람직하며, 특히 약 0.02 몰% 내지 약 2.0 몰%인 것이 바람직하다.

플루오르화수소가 제거된 중합체를 사용하는 방법의 2가지 실시 양태로서 다음과 같은 방법을 들 수 있다.

1. 플루오르화수소가 제거된 중합체의 존재하에 에폭시 단량체를 경화시켜서 에폭시와 플루오로 중합체 사슬 사이에 약간의 화학 결합이 존재하는 반IPN을 제공하는 방법.

2. 플루오르화수소가 제거된 중합체와 작용기를 갖는(즉, 산성화된, 예를 들면 말레인산염화된) 폴리올레핀과의 혼합물의 존재하에서 에폭시를 경화시켜, 에폭시와 플루오로 중합체 사슬 사이에, 그리고 에폭시와 폴리올레핀 사슬 사이에 약간의 화학 결합이 존재하는 반IPN을 제공하는 방법.

본 발명에 유용한 에폭시 수지는, 1종 이상의 1,2-시클릭 에테르, 1,3-시클릭 에테르 및 1,4-시클릭 에테르(1,2-에폭시드, 1,3-에폭시드 및 1,4-에폭시드로도 알려져 있음)를 비롯한 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 1,2-시클릭 에테르가 바람직하다. 이와 같은 화합물은 포화 또는 불포화, 지방족, 지방족 고리, 방향족 또는 헤테로시클릭이거나, 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물(즉, 폴리에폭시드)이 바람직하다. 본 발명에 유용한 모노에폭시 단량체로서는 3-히드록시-1,2-프로필렌 옥사이드, 옥사시클로부탄, 시클로헥센 옥사이드, 인덴 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 부틸 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, n-부틸페놀 글리시딜 에테르, 비닐시클로헥산 모노옥사이드, 옥틸렌 옥사이드, 알파-피넨 옥사이드, 리모넨 옥사이드 및 3-펜타데실페닐 글리시딜 에테르를 들 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 방향족 폴리에폭시드(즉, 하나 이상의 방향족 고리 구조, 예컨대 벤젠 고리와 하나 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물)로서는, 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예컨대 비스페놀 A형 수지와 이의 유도체, 에폭시 크레졸-노볼락 수지, 비스페놀 F 수지와 이의 유도체 및 에폭시 페놀-노볼락 수지 및 방향족 카르복실산의 글리시딜 에스테르, 예컨대 프탈산 디글리시딜 에스테르, 이소프탈산 디글리시딜 에스테르, 트리멜리트산 무수물 트리글리시딜 에스테르 및 피로멜리트산 테트라글리시딜 에스테르 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직한 방향족 폴리에폭시드는 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들면 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼스, 인코포레이티드에서 시판하는 비스페놀 A의 디글리시딜 에스테르인 EPONTM 계열, 예컨대 EPON 828과 EPON 1001F이다.

본 발명에 유용한 대표적인 지방족 시클릭 폴리에폭시드(즉, 하나 이상의 포화 카르보시클릭 고리와 하나 이상의 에폭시기를 함유하는 시클릭 화합물, 지방족 고리 화합물로도 알려져 있음)로서는, 코네티컷주 덴버리에 소재하는 유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 지방족 고리 에폭시드인, "ERLTM" 계열, 예를 들면 비닐 시클로헥센 디옥사이드(ERL-4206), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트(ERL-4221), 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산 카르복실레이트(ERL-4201), 비스(3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸)아디페이트(ERL-4289), 디펜텐 디옥사이드(ERL-4269) 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,1"-스피로-3",4"-에폭시시클로헥산-1,3-디옥산, 4-(1,2-에폭시에틸)-1,2-에폭시시클로헥산 및 2,2-비스(3,4-에폭시시클로헥실)프로판올을 들 수 있다. 바람직한 지방족 고리 폴리에폭시드는 ERLTM 계열이다.

대표적인 지방족 폴리에폭시드(즉, 카르보시클릭 고리를 함유하지 않고 둘 이상의 에폭시기를 함유하는 화합물)로서는, 1,4-비스(2,3-에폭시프로폭시)부탄, 글리세롤, 폴리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올과 같은 지방족 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 등과 리놀레인산 이합체의 디글리시딜 에스테르를 들 수 있다.

각종 에폭시 수지가 시판되고 있으며, 문헌 [*Handbook of Epoxy Resins*, 리 및 네빌, 맥그로힐 북 컴파니, 뉴욕(1967)], [*Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, 제2판, C. 메이 편집, 마르셀 데커 인코포레이티드, 뉴욕(1988)] 및 [*Epoxy Resin Technology*, P.F. 브루인스 편집, 인터사이언스 퍼블리셔, 뉴욕(1968)]에 열거 또는 기재되어 있다. 이러한 인용 문헌에 기재된 임의의 에폭시 수지가 본 발명의 반IPN을 제조하는 데 유용하다.

임의로, 본 발명의 경화성 조성물에는 에폭시 수지의 사슬 연장제로서 모노히드록시 알코올과 폴리히드록시 알코올을 첨가할 수 있다. 적합한 알코올의 예로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 펜타에리트리톨, 1,2-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,4-시클로헥산디올 및 글리세롤을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 히드록시기를 함유하는 화합물, 특히 히드록시기 약 2개 내지 50개와 그 이상을 함유하는 화합물, 중량 평균 분자량이 약 50 내지 25,000, 바람직하게는 약 50 내지 2,000인 화합물, 예를 들면 2개 이상의 히드록시기, 통상 약 2개 내지 8개의 히드록시기, 바람직하게는 약 2개 내지 4개의 히드록시기를 함유하는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리티오에테르, 폴리아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리(메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 아마이드, 경우에 따라서는 이러한 화합물의 히드록시기 함유 프리폴리머가 본 발명에 따라 사용할 수 있는 대표적인 화합물인데, 이들은 예컨대 문헌 [손더즈, *High Polymers*, 제 XVI권, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", 제I권, 제32-42면 및 제II권, 제5-6면, 198-99면(1962, 1964)] 및 [*Kunststoff-Handbuch*, 제VII권, 제45-71면(1966)]에 기재되어 있다. 물론, 2개 이상의 히드록시기를 함유하고 분자량이 약 50 내지 50,000인 전술한 화합물들의 혼합물, 예를 들면 폴리에테르와 폴리에스테르의 혼합물을 사용할 수도 있다.

본 발명에 따라 사용하기에 적합한 2개 이상의 반응성 히드록시기를 함유하는 저분자량 화합물(분자량 약 50 내지 400)은, 바람직하게는 히드록시기를 함유하고, 통상 약 2개 내지 8개의 반응성 히드록시기를 함유하며, 약 2개 내지 4개의 반응성 히드록시기를 함유하는 화합물이다. 2개 이상의 히드록시기를 함유하고 분자량이 약 50 내지 400 범위인 상이한 화합물들의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이와 같은 화합물의 예로서는, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 2,3-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,4-시클로헥산디올, 트리메틸올프로판, 1,4-비스-히드록시메틸 시클로헥산, 2-메틸-1,3-프로판디올, 디브로모부텐디올(미국 특허 제3,723,392호), 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,6-헥산트리올, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 퀴니톨, 만니톨, 소르비톨, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 고급 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 고급 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 고급 폴리부틸렌 글리콜, 4,4'-디히드록시 디페닐 프로판 및 디히드록시 메틸 히드록시논을 들 수 있다.

본 발명에 사용하기에 적합한 기타 폴리올로서는, 촉매로서의 금속 화합물과 조촉매로서의 엔디올(enediol) 형성 가능한 화합물의 존재하에서 포름알데히드 수화물의 자체 축합 반응에 따라 형성되는, 히드록시 알데히드와 히드록시 케톤의 혼합물("포르모스") 또는 이것의 환원 반응으로부터 얻어지는 다가 알코올("포르미톨")이 있다. 이에 관해서는, 예컨대 독일 공개 특허 공보 제2,639,084호, 제2,714,084호, 제2,714,104호, 제2,721,186호, 제2,738,154호 및 제2,738,512호를 참조할 수 있다.

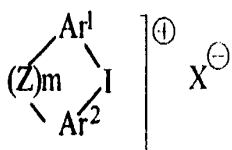
다작용기 알코올, 예를 들면 카르보와스, 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(에틸렌 글리콜 메틸 에테르), 폴리(에틸렌 글리콜) 테트라히드로푸르푸릴 에테르, 폴리(프로필렌 글리콜)을 본 발명에 사용할 수도 있다.

본 발명의 범위내에서 THV와 에폭시의 혼합물은 반IPN의 제조를 가능하게 하는 조성 범위를 갖는 혼화성 윈도우(window)를 한정할 수 있다. 에폭시 단량체를 혼입시켰을 때 THV 200의 결정화 개시점이 낮아지는 현상은 전혀 관찰되지 않았다. 융점 저하와 함께 결정점 저하 현상이 나타나는 것은 열역학적인 부분 혼화성을 시사하는 척도가 된다. 부분 혼화성은 단지 좁은 범위의 조건, 즉 조성/온도/압력에 걸쳐서만 균질한 용액이 관찰됨을 의미한다. 실온 내지 200℃ 범위에서 취한 시차 주사 측정치에 의해 확인할 수 있는 바와 같이, 결정화 발열 반응 및 용융 흡열 반응 영역은 THV/에폭시 반 IPN에 대한 에폭시 함량이 증가함에 따라서 감소한다. 이는 비교적 낮은(<20%) 플루오로 중합체의 결정 함량이 에폭시 단량체의 존재에 의해 유해한 영향을 받는다는 것을 입증한다. 대부분의 에폭시 단량체는 THV의 비정질 성분에 의해 흡수(팽윤)되는 것으로 생각된다.

본 발명의 에폭시를 경화시키기 위한 촉매는 열 수단 또는 광화학적 수단에 의해서 활성화시킬 수 있다. 바람직한 촉매는 열에 의해 활성화되는 것이다.

공지의 광촉매에는 2가지 일반형, 즉, 오늄 염과 양이온 유기 금속 염이 있으며, 이들은 둘다 본 발명에 유용하다.

양이온 중합 반응을 위한 오늄 염 광개시제에는 요오도늄 착염과 설포늄 착염이 포함된다. 유용한 방향족 요오도늄 착염은 하기 화학식으로 표시된다:



상기 식 중, Ar¹과 Ar²는 동일하거나 상이한 것으로서, 탄소 원자 수가 4개 내지 약 20개인 방향족 기이며, 페닐, 티에닐, 푸라닐 및 피라졸릴기로 이루어진 군 중에서 선택되고,

Z는 산소 원자, 황 원자, 탄소-탄소 이중 결합, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 및 $\text{R}-\text{N}$ 로 이루어진 군 중에서 선택되는데,

여기서 R은 아릴기(탄소 원자 수 6개 내지 약 20개, 예컨대 페닐) 또는 아실기(탄소 원자 수 2개 내지 약 20개, 예컨대 아

세틸 또는 벤조일) 및 $\begin{array}{c} \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \\ | \end{array}$ (식중, R₁과 R₂는 수소 원자, 탄소 원자 수 1개 내지 약 4개의 알킬기 및 탄소 원자수 2개 내지 약 4개의 알케닐기로 이루어진 군 중에서 선택됨)이며,

m은 0 또는 1이고,

X는 화학식 DQ_n(식 중, D는 원소 주기율표(Chemical Abstract 버전) IB족 내지 VIII족으로부터 선택된 금속 또는 IIIA족 내지 VA족으로부터 선택된 비금속이고, Q는 할로젠 원자이며, n은 1내지 6의 정수임)으로 표시되는 것이다.

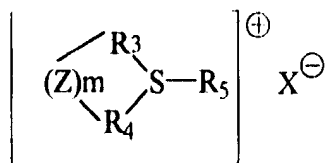
상기 금속은 구리, 아연, 티탄, 바나듐, 크롬, 마그네슘, 망간, 철, 코발트 또는 니켈인 것이 바람직하며, 비금속은 보론, 알루미늄, 안티몬, 주석, 비소 및 인인 것이 바람직하다. 할로젠으로서 Q는 염소 또는 플루오르인 것이 바람직하다. 적합한 음이온의 예로서는, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, SnCl₅⁻, AsF₆⁻, SbF₅OH⁻, SbCl₆⁻, SbF₅⁻², AlF₅⁻², GaCl₄⁻, InF₄⁻, TiF₆⁻², ZrF₆⁻, CF₃SO₃⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻ 및 C(SO₂CF₃)₃⁻를 들 수 있다. 음이온은 BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₅OH⁻ 및 SbCl₆⁻인 것이 바람직하다. 음이온은 SbF₆⁻, AsF₆⁻ 및 SbF₅OH⁻인 것이 더욱 바람직하다.

Ar₁과 Ar₂ 방향족 기는 임의로 하나 이상의 축합된 벤조 고리(예를 들면 나프틸, 벤조티에틸, 디벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐 등)를 가질 수 있다. 또한 방향족 기는, 필요에 따라서, 비(非)염기성 기가 에폭시드 및 히드록시 작용기와 실질적으로 비반응성인 경우, 이와 같은 하나 이상의 비염기성 기로 치환될 수 있다.

유용한 방향족 요오도늄 착염이 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,256,828호에 더욱 상세하게 개시되어 있다. 바람직한 방향족 요오도늄 착염은 (Ar)₂IPF₆와 (Ar)₂ISbF₆이다.

본 발명에 유용한 방향족 요오도늄 착염은 스펙트럼의 자외선 영역에서만 감광성이 있다. 그러나, 이들은 공지의 광분해성 유기 할로젠 화합물에 대한 감광제에 의해 스펙트럼의 근자외선 또는 가시광선 범위에 대해 감광성을 가질 수 있다. 감광제의 구체적인 예로서는, 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,250,053호에 개시된 바와 같은, 방향족 아민과 착색 방향족 폴리시클릭 탄화수소를 들 수 있다.

본 발명에 사용하는 데 적합한 방향족 설포늄 착염은 하기 화학식으로 표시되는 것이다.



상기 식 중, R₃, R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이한 것인데, 다만 이들 기중 하나 이상이 방향족임을 조건으로 하고, 이들 기는 탄소 원자 수가 4개 내지 약 20개인 방향족 기(예를 들면 치환 및 무치환의 페닐, 티에닐 및 푸라닐)과 탄소 원자수 1개 내지 약 20개의 알킬기로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있으며, "알킬"이라는 용어는 치환된 알킬기(예를 들면 할로젠, 히드록시, 알콕시 및 아릴과 같은 치환체)를 포함하는 의미이며, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 방향족인 것이 바람직하고,

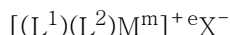
Z, m 및 X는 모두 앞에서 요오도늄 착염과 관련하여 설명한 바와 같은 의미를 갖는다.

R₃, R₄ 또는 R₅가 방향족 기일 경우, 이는 임의로 하나 이상의 축합된 벤조 고리(예를 들면 나프틸, 벤조티에닐, 디벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐 등)을 가질 수 있다. 또한 방향족 기는, 필요에 따라서, 비(非)염기성 기가 에폭시드 및 히드록시 작용기와 실질적으로 비반응성인 경우, 이와 같은 하나 이상의 비염기성 기로 치환될 수 있다.

트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트 및 p-(페닐(티오페닐)디페닐설포늄) 헥사플루오로안티모네이트와 같은 트리아릴 치환된 염이 바람직한 설포늄 염이다. 유용한 설포늄에 관해서는 미국 특허 제5,256,828호에 더욱 상세하게 개시되어 있다.

본 발명에 유용한 방향족 설포늄 착염은 스펙트럼의 자외선 영역에서만 감광성이 있다. 그러나, 이들은 미국 특허 제4,256,828호 및 제4,250,053호에 개시된 바와 같은 소정의 감광제 부류에 의해 스펙트럼의 근자외선 또는 가시광선 범위에 대해 감광성을 가질 수 있다.

본 발명에 유용한 적합한 광활성 유기 금속 착염으로서의 각각 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제5,059,701호, 제5,191,101호 및 제5,252,694호에 개시된 바와 같은 것을 들 수 있다. 이와 같은 유기 금속 양이온의 염은 다음과 같은 화학식으로 표시된다.



상기 식 중, M^m은 원소 주기율표의 IVB족, VB족, VIB족, VIIB족 및 VIII족으로부터 선택된 금속 원자, 바람직하게는 Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe 및 Co를 나타낸다.

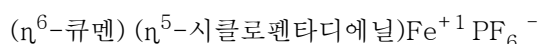
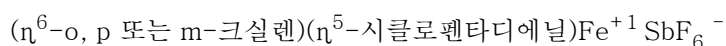
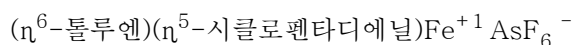
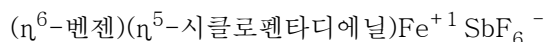
L¹은 존재하지 않거나, π전자를 제공하는 1개 또는 2개의 리간드인데, 상기 리간드는 동일하거나 상이한 것으로서, 각각 금속 원자 M의 최외곽 껍질에 2개 내지 12개의 π전자를 제공할 수 있는 것인, 치환 및 무치환의 비시클릭 및 시클릭 불포화 화합물과 기 및 치환 및 무치환의 카르보시클릭 방향족 및 헤테로시클릭 방향족 화합물을 나타낸다. L¹은 치환 및 무치환의 η³-알릴, η⁵-시클로펜타디에닐, η⁷-시클로헵타트리에닐 화합물, 그리고 η⁶-벤젠과 치환된 η⁶-벤젠 화합물(예를 들면 크실렌) 및 각각 3개 내지 8개의 π전자를 M^m의 최외곽 껍질에 제공할 수 있는 2개 내지 4개의 축합된 고리를 갖는 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 η⁶-방향족 화합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

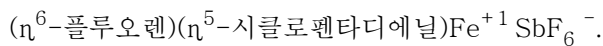
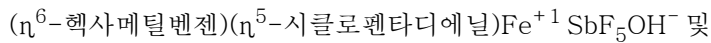
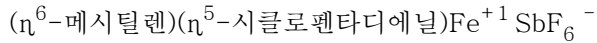
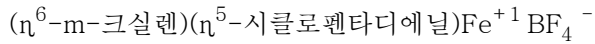
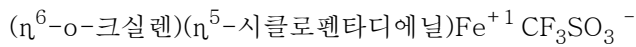
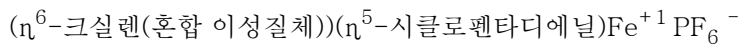
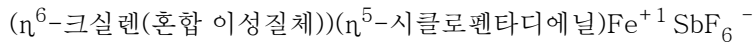
L²은 존재하지 않거나, 짝수의 σ 전자를 제공하는 1개 내지 3개의 리간드를 나타내고, 상기 리간드는 동일하거나 상이한 것으로서, 일산화탄소, 니트로소늄, 트리페닐 포스핀, 트레페닐 스티빈 및 이의 인, 비소 및 안티몬 유도체로 이루어진 군 중에서 선택되는데, 다만 L¹과 L²에 의해 M^m에 제공된 총 전하가 착물에 총합적으로 잔류 양전하 e를 형성하여야 함을 조건으로 하며,

e는 1 또는 2의 값을 갖는 정수로서, 착양이온의 잔류 전하이고,

X는 앞에 기재한 바와 같은 할로젠 함유 착음이온이다.

본 발명에서 광활성 촉매로서 유용한 유기 금속 착양이온의 적합한 염의 예로서는 다음과 같은 것들을 들 수 있다.





본 발명에 유용한 바람직한 유기 금속 착양이온의 염으로서의 다음과 같은 염 중 1종 이상을 들 수 있다. $(\eta^6\text{-크실렌(혼합 이성질체)})(\eta^5\text{-시클로펜타디에닐})\text{Fe}^{+1}\text{SbF}_6^-$, $(\eta^6\text{-크실렌(혼합 이성질체)})(\eta^5\text{-시클로펜타디에닐})\text{Fe}^{+1}\text{PF}_6^-$, $(\eta^6\text{-o, p 또는 m-크실렌})(\eta^5\text{-시클로펜타디에닐})\text{Fe}^{+1}\text{SbF}_6^-$ 및 $(\eta^6\text{-메시틸렌})(\eta^5\text{-시클로펜타디에닐})\text{Fe}^{+1}\text{SbF}_6^-$.

임의로, 유기 금속 염 개시제를 3급 알코올의 옥살레이트 에스테르와 같은 촉진제와 함께 사용할 수 있다. 이러한 촉진제는 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제5,252,694호에 개시된 바와 같이, 총 중합성 혼합물(열가소성 성분, 열경화성 성분 및 촉매(들))을 기준으로 하여, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 4 중량%를 구성하는 것이 바람직하다.

시판되는 유용한 개시제로서는 방향족 설포늄 착염인 FX-512(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴파니), 방향족 설포늄 착염인 UVITM-6974(코네티컷주 덴버리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션) 및 양이온성 유기 금속 착염인 IRGACURETM 261(뉴욕주 호오도온 소재의 시바 가이키 케미칼스)를 들 수 있다.

본 발명에 유용한 광개시제는 총 경화성 수지 조성물의 중량을 기준으로 하여, 0.01 중량% 내지 10 중량% 범위로 존재하는 것이 바람직하고, 0.1 중량% 내지 5 중량%로 존재하는 것이 더욱 바람직하며, 0.1 중량% 내지 2 중량%로 존재하는 것이 가장 바람직하다.

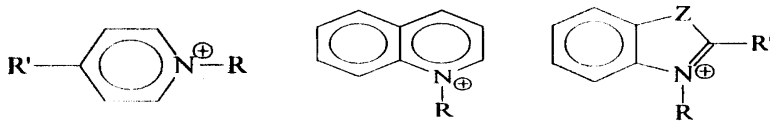
에폭시 수지에 대한 특정의 열 활성화 경화제(예를 들면 에폭시드와의 화학적 반응에 도입됨으로써 에폭시드의 경화과가고 반응을 수행하는 화합물)도 본 발명에 유용하다. 이와 같은 경화제는 성분들의 혼합을 수행하는 온도에서 열에 안정한 것이 바람직하다.

적합한 열 경화제로서는 지방족 및 방향족 1급 및 2급 아민, 예를 들면 디(4-아미노페닐)설포, 디(4-아미노페닐)에테르 및 2,2-비스-(4-아미노페닐프로판), 지방족 및 방향족 3급 아민, 예를 들면 디메틸아미노프로필아민과 피리딘, 4급 암모늄 염, 구체적으로 N-메틸-4-피콜리늄 헥사플루오로포스페이트와 같은 피리디늄 염, 플루오렌 디아민, 예를 들면 본 명세서에 참고 인용한 미국 특허 제4,684,678호에 개시된 것, 보론 트리플루오라이드 착물, 예를 들면 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 및 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}$, 이미다졸, 예를 들면 메틸이미다졸, 히드라진, 예를 들면 아디포히드라진 및 구아니딘, 예를 들면 테트라메틸구아니딘과 디시아나미드(DiCy로도 통상 알려져 있는 시아노구아니딘)을 들 수 있다. 이러한 경화제들은 신중하게 선택하여야 하는데, 그 까닭은 이들중 다수가 고융점 폴리올레핀 성분이 존재할 경우에는 사용하기 부적합한 것이기 때문이다. 그러나, 이들은 저융점 폴리올레핀과 에폭시 수지로 구성된 본 발명의 반IPN을 제조하는 데는 유용하다.

본 발명에는 고온 에폭시 촉매가 특히 유용하다. 단순한 피리디늄, 퀴놀리늄, 인돌레늄, 벤조티아졸륨, 알킬 암모늄, 아릴 암모늄, 알킬아릴 암모늄 및 포스포늄 염은 250°C 내지 350°C 범위의 온도에서 에폭시의 양이온성 중합 반응에 대한 유효한 개시제인 것으로 밝혀졌다. 이러한 높은 발열 온도에 기인하여, 이들 촉매는 비교적 높은 압출 온도, 예를 들면 200°C 이상인 플루오로엘라스토머의 압출 온도에서 사용하는 데 특히 적합하다. 조성물은 압출기내에서 안정하며, 환원하면 조성물은 경화하지 않으므로, 당해 처리 단계 동안에 가교 반응에 의해 유발될 수 있는 문제점들을 배제한다. 최종적으로 경화되었을 때, 조성물은 예외적으로 높은 중첩부 전단 결합 강도를 제공한다.

일반적으로, 양이온성 질소를 중심 이온으로 하는 염은 이와 같은 온도 범위에서 활성이 있다. 의외의 결과는, 양이온을 고정시킨 상태에서 음이온을 변화시킬 경우에 이러한 일련의 화합물에 대한 발열 온도의 순서이다. 발열 온도는 $\text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$ 의 순서로 증가한다. 이는 그 순서가 반대일 것이라고 예측하는 에폭시 수지 기술 분야의 당업자들에게는 의외의 결과이다.

열 경화제로서 유용한 염의 부류에는, 피리디늄, 퀴놀리늄, 벤즈옥사졸륨, 벤조티아졸륨, 인돌레늄, 암모늄 및 포스포늄 염을 들 수 있다. 에폭시/폴리프로필렌 조성물에서 촉매로서 특히 적합한 것으로 밝혀진 염의 구조는 다음과 같다.



$Z=O, S, C(R)_2$, $\oplus NRR'R''R'''$ 및 $\oplus PRR'R''R'''$

상기 식들 중, R은 알킬기 또는 아릴기이고, R'는 알킬기, 아실기 또는 아릴기이며, R''는 알킬기 또는 아릴기이고, R'''는 알킬기 또는 아릴기이다. R과 R'는 함께 4개 내지 8개의 탄소 원자로 된 고리 구조를 형성할 수 있다(R, R' 및 R'''는 바이시클릭 고리 구조를 형성할 수 있다). 알킬기의 탄소 원자 수는 1개 내지 12개이고, 아릴기는 1개 내지 3개의 축합된 고리로 이루어지거나(예: 나프탈렌) 또는 연결된 고리(예: 비페닐)로 이루어지며, 그 최대 탄소 원자 수는 30개이다. 각각의 양이온 전하는 적절한 수의 음이온 X⁻에 의해 상쇄되어야 한다.

여기서 X⁻는 전술한 바와 같은 음이온으로서, X⁻는 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ 또는 CF₃SO₃⁻인 것이 바람직하고, X⁻는 PF₆⁻인 것이 가장 바람직하다.

R, R', R'', R'''는 각각 탄소 원자 수가 최대 20개인 알킬, 아릴 또는 알카릴기일 수 있으며, X는 앞에 기재된 바와 같다.

열 경화제는 에폭시 당량:에폭시 열 경화제 당량의 비가 0.9:1 내지 2:1의 범위가 될 수 있는 양으로 존재할 수 있다.

광 경화 반응은 열가소성 물질이 결정화하기 전에 또는 결정화가 일어난 이후에 일어날 수 있다. 대부분의 용도에 있어서, 필름의 경화는 이를 완제품으로 제조하기 직전에야 비로소 필요하다. 열가소성 물질의 분자 배향을 보존시킬 필요가 있을 때는 인라인(in-line) 경화 반응이 바람직하다.

또한, 본 발명의 조성물에 각종 보조제를 첨가하여, 경화된 반IPN의 물리적 특성을 개선시킬 수 있다. 유용한 보조제로서, 요변성 조절제, 예컨대 발연 실리카, 색조를 보강하는 안료, 예컨대 산화제1철, 카본 블랙 및 이산화티탄, 충전제, 예컨대 운모, 실리카, 침상 규회석(wollastonite), 탄산칼슘, 황산마그네슘 및 황산칼슘, 벤토나이트와 같은 점토, 유리 비이드와 유리구, 보강 재료, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리아미드, 유리 섬유, 폴리아미드(예: 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드)), 탄소 섬유 및 세라믹 섬유와 같은 유기 및 무기 섬유로 된 1방향성 직포와 부직포를 들 수 있다. 이러한 보조제는 폴리올레핀-에폭시 조성물 100부당 최대 약 200부의 양으로 사용할 수 있다.

전술한 첨가제와 보조제 이외에도, 플루오로 중합체 수지 및 에폭시 수지와 혼합물에 폴리올레핀과 폴리아미드 중 하나 또는 둘다를 포함시키는 것도 본 발명의 범위내에 포함된다.

본 명세서에서 사용한, "폴리올레핀"이라는 용어는, 바람직하게는 유기 작용기를 실질적으로 함유하지 않고, 양이온성 중합 방법, 음이온성 중합 방법 또는 지글러 나타형 중합 방법에 의해 탄화수소 올레핀 단량체의 단독 중합 반응 및/또는 공중합 반응을 통해 제조되는, 완전히 프리폴리머화된 중합체 탄화수소를 의미한다. 본 발명에 유용한 단독 중합체 폴리올레핀으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-1-펜텐, 폴리-1-헥센, 폴리-1-옥텐 및 관련 폴리올레핀을 들 수 있다. 바람직한 단독 중합체 폴리올레핀으로서, 폴리에틸렌(예를 들면 미시간주 미드랜드에 소재하는 다우 케미칼 컴파니에서 시판하는 Dow 25455TM) 및 폴리프로필렌(예: 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼스에서 시판하는 Shell DS5D45TM 또는 텍사스주 휴스턴 소재의 엑슨 케미칼스에서 시판하는 Exxon 3445TM과 3505TM)을 들 수 있다. 또한, 이러한 알파-올레핀들의 공중합체, 예를 들면 에틸렌과 프로필렌의 공중합체(예: 쉘 케미칼스에서 각각 시판하는 SRD7-462TM, SRD7-463TM 및 DS7C50TM), 프로필렌과 1-부텐의 공중합체(예: 쉘 케미칼스에서 시판하는 SRD6-328TM) 및 관련 공중합체도 유용하다. 바람직한 공중합체는 에틸렌과 프로필렌의 공중합체이다. 이외에도, 뉴저지주, 피스카타웨이 에 소재하는 홀스 아메리카 인코포레이티드에서 시판하는 폴리올레핀인 VestoplastTM 계열도 유용하다.

본 발명에 유용한 폴리올레핀은 플루오로 중합체:폴리올레핀의 비가 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 25:75 내지 75:25, 가장 바람직하게는 50:50이 될 수 있는 양으로 존재할 수 있다. 폴리올레핀과 플루오로 중합체의 혼합물이 존재할 경우에, 에폭시 수지 성분은 모든 폴리올레핀:플루오로 중합체 비에 대하여, 혼합물 총 중량의 약 10 중량% 내지 약 15 중량%를 구성하는 것이 바람직하다.

본 명세서에서 사용한 "폴리아미드"라는 용어는, 중합체 주쇄에 아마이드기 -CONH-가 존재하는 것을 특징으로 하는 완전히 프리폴리머화된 축합 중합체를 의미한다. 폴리아미드는, 예를 들면 다작용기 카르복실 함유 화학종, 예컨대 디카르복실산 또는 디카르복실산 할라이드와 다작용기 아민과의 축합 중합 반응에 의해, 또는 아민 작용기와 카르복실 작용기를 둘다 함유하는 2작용기 분자의 자체 축합 반응에 의해 제조된다. 반응성 화학종은 각각 지방족, 방향족, 카르보시클릭, 폴리시클릭, 포화, 불포화, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 폴리아미드는 단일의 폴리카르복실 작용성 화학종과 단일의 폴리아민 화학종과의 중합 반응 생성물뿐만 아니라, 폴리카르복실 화학종의 혼합물과 폴리아민 화학종과의 혼합물과의 중합 반응 생성물일 수 있다. 당해 산업 분야에서는 폴리아미드를 합성하기 위한 다수의 합성 경로가 개발되어 있으며, 이들은 모두 본 발명의 범위에 포함된다. "나일론"으로 알려진 포괄적인 폴리아미드 부류가 산업상 가장 풍부하게 존재하지만, 본 발명에 사용되는 폴리아미드는 나일론에 국한되지 않는다. 본 발명에 사용하는 데 바람직한 폴리아미드로서는 델라웨어주 윌밍턴 에 소재하는 듀폰 컴파니에서 시판하는 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12 및 나일론 재료의 부류 및 펜실베이니아주 엠블러에 소재하는 헨켈 코포레이션에서 시판하는 VersamideTM 부류를 들 수 있다.

본 발명에 유용한 폴리아미드는 플루오로 중합체:폴리아미드의 비가 1:99 내지 99:1, 바람직하게는 25:75 내지 75:25, 가장 바람직하게는 50:50 범위가 될 수 있는 양으로 존재할 수 있다. 폴리아미드와 플루오로 중합체의 혼합물이 존재할 경우, 에폭시 수지 성분은, 모든 폴리아미드:플루오로 중합체의 비에 대하여, 혼합물 중 중량의 약 10 중량% 내지 약 15 중량%를 구성하는 것이 바람직하다.

플루오로 중합체-에폭시 수지 반IPN은 보호 코팅, 접착제, 자립성 필름으로서, 그리고 다층 어셈블리에 유용하다. 더욱 구체적으로 본 발명의 반IPN은 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹에 대한 구조용 접착제로서, 자립성 핫멜트 접착제로서, 또는 보호 코팅으로서 유용하다. 바람직한 실시 양태에 있어서, 플루오로 중합체-에폭시 수지 반IPN을 가요성 기재상에 피복하여 접착 테이프를 제조할 수 있다. 특수 용도에 있어서, 반IPN 코팅과 필름은 전기 및 통신 케이블용 다층 어셈블리에 존재할 수 있다. 또 다른 바람직한 실시 양태에 있어서, 플루오로 중합체-에폭시 수지 반IPN을 가솔린과 같은 탄화수소 연료를 저장 또는 운송하는 데 사용되는, 중합체, 바람직하게는 폴리올레핀, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌으로 된 탱크 또는 용기상에 피복할 수 있으며, 이 경우에 본 발명의 반IPN은 폴리올레핀 용기와 연속하는 플루오로 중합체(예: 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE)) 보호 코팅 사이에서 결합체로서 작용하는 중간(또는 "연결") 코팅으로 존재할 수 있다. 또한 본 발명의 반 IPN은 부식성 화학 약품을 운송 및 저장하는 데 사용되는 금속 탱크 또는 용기에 대한 내부 코팅으로서 직접 사용할 수도 있다.

이하, 본 발명의 목적과 장점을 실시예에 따라 더욱 상세히 설명하고자 하나, 후술하는 실시예에 기재된 특정 재료 및 그 양, 그리고 기타 조건과 세부 사항이 본 발명의 보호 범위를 부당하게 한정하는 것은 아니다.

실시예

시험 절차

인장 모듈러스, 인장 강도

인장 모듈러스와 인장 강도는 모델 2511-317인 5 KN 추를 구비한 인스트론 인장 시험기(일리노이주 파크 리지 소재의 인스트론 코포레이션) 모델 1122를 사용하여 측정하였다. 크로스 헤드 속도와 게이지 길이는 각 시험에 따라 기재된 바와 같이 변화시켰다.

중첩부 전단, 최고 하중

중첩부 전단 측정치는, 실질적으로 ASTM D1002-94, "장력 하중에 의한 단일 접침 접합형 접착 결합 금속 표본의 겹보기 전단 강도"에 따라 구한 것이다. 치수가 11.43 cm×2.54 cm×3.2 mm인 냉간 압연 스틸 쿠폰을 메틸 에틸 케톤으로 충분히 세정하고, 고열판상에서 약 185℃ 내지 약 250℃까지 가열하였다. 두께가 약 0.25 mm 내지 0.75 mm인 필름을 실리 콘 고무 롤러를 사용하여 고온 금속 표면에 도포하고, 용융시켰다. 용융시키는 동안에 광촉매를 함유하는 필름을 TLD 15W/03(네덜란드 소재의 필립스) 또는 350BL(매사추세츠주, 덴버스 소재의 지멘스 코포레이션/오스람 실바니아 인코포레이티드)로부터 복사 에너지 3.1 J/cm에 노출시켰다. ScotchkoteTM 134 에폭시(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴파니)에 의해 2개의 경화된 절반 부분을 함께 필름 측면끼리 접합시켰다. 중첩부 면적은 2.54 cm²이었다. 매우 얇은 ScotchkoteTM 134 층을 한쪽 절반에 살포하고 185℃에서 다른 한쪽 절반을 그 위에 놓았다. 시험하고자 하는 필름의 단편을 225℃에서 5분 동안 2개의 쿠폰 사이에 놓아서 열경화 시스템을 함유하는 샘플을 제조하였다. 이어서 샘플을 열로부터 제거하고 22℃까지 냉각시켰다. 44.5 KN 추를 구비한 인스트론 시험기를 사용하여 최고 하중과 파단시 응력을 기록하였다.

유전 상수

유전 상수의 측정은 500 볼트 및 45% 상대 습도하에서, Keithly 237과 8008 비저항 장치 및 60초의 전기 처리 시간을 사용하여 ASTM D257-93에 따라 수행하였다. 500 mHz 측정은 HP 16451B 유전 시험 장치를 구비한 HP4284A 정밀 LCR 계기(캘리포니아주 팔로 알토 소재의 휴렛 팩커드 컴파니)를 사용하여 수행하였다. 900 mHz 측정은 HP 16451A 유전 시험 장치를 이용하여 HP4291A 임피던스/재료 분석기로 수행하였다.

실시예 1

2가지 이상의 방식으로 조성물을 제조하였다. 방법 A에 있어서는, 건조되고 플루오르화수소가 제거된 THV 200TM 분말을 시그마 블레이드를 구비한 예열된 브라벤더 내부 혼합기에서 185℃하에, 열가소성 중합체 성분의 총 중량을 기준으로 하여 2 중량% 내지 10 중량%의 PR500TM과 혼합하였다. 이어서 샘플을 소정의 두께까지 용융 압축시켰다. 플루오르화수소 제거 방법의 상세한 내용에 관해서는 미국 특허 제3,507,844호, 제4,758,618호 및 계류 중인 미국 특허 출원 제08/703,422호를 참조할 수 있다.

방법 B에 있어서는, 이축 스크루 압출기를 사용하여 필름을 제조하였다. PR500TM(에폭시와 플루오렌 아민 경화제의 혼합물로 이루어짐)은 플루오로 중합체 펠릿 공급구로부터 하류에 있는 측면 주입구를 통해 첨가하였다. 샘플은 정적 혼합기와 15.2 cm(6 인치) 시트 다이로 구비한 호크(Haake) 역회전 원추형 이축 스크루 압출기(31.8/20 mm(전/후))에서 90 rpm의 스크루 속도로 압출하였다. 공급측으로부터 다이까지의 온도 프로파일은 섭씨 온도(℃)로 나타내면 86-92-92-86이었다. 테이크업 휠(take up wheel)은 25℃로 유지시켰다. 선속도는 30.5 cm/분(1 피트/분)으로 하였으며, 압출물의 두께는 381 마이크로미터(15 mil)이었다.

정적 특성과 접착 특성

반IPN에 있어서, 열경화성 물질이 경화하는 동안 열가소성 물질의 물리적 상태는 특이적인 일련의 성질을 발생시키는 데 있어서 중요한 것이다.

금속에 대한 적층 또는 접착은 UV 경화 또는 열 경화를 사용하여 수행하였다. 접착을 수행하기 위해서, 기재는 열가소성 물질의 용점 이상으로 가열한 후에 광을 조사할 필요가 있었다. 열 경화된 시스템에 대한 최소 사이클은 225°C에서 5분이었다. 샘플 위로 2.54 cm(1 인치) 거리에 5분 동안 놓아 둘 경우에, 실바니아 350 BL 전구(매사추세츠주 덴버스 소재의 지멘스 코포레이션/오스람 실바니아 인코포레이티드)를 사용할 수 있었다. 열경화 상에서 유리 전이 온도를 바람직하게는 150°C 이상까지 증가시키기 위해서는 실온에서 노출시킨 후에, 고온 오븐에서 경화시킬 필요가 있었다. 방사선 조사량이 2~3 J/cm²이 되는 한, 용융(fusion) 램프를 사용할 수 있었다. 이어서 샘플을 열원으로부터 제거하여 실온으로 냉각시켰다. 중첩부 전단 시험을 사용하여, 실온에서의 접착력을 정량하였다. 하기 표 1의 데이터는 열경화성 물질이 경화되는 동안 열가소성 물질이 용융되었을 때 얻어진 접착 특성을 기재한 것이다.

표 1.
경화된 THV200/에폭시 반IPN의 접착 특성과 기계적 특성 데이터

재료	인장 모듈러스 (MPa)	인장 강도 (MPa)	중첩부 전단 강도 (MPa)
THV, 에폭시 없음	35.5±4.4	15.5±5.2	없음
THV+4% Epon 828	39.3±6.2	19.6±6.5	4.9±0.5
THV+4.6% PR500	48.3±5.5	17.4±1.5	5.2±0.3
THV+4.6% PR500+6% G3003	52.4±7.6	17.4±2.8	5.6±0.6
THV+9.2% PR500+5.7% G3003	46.5±0.2	13.1±1.6	4.9±1.3
THV200/DS7C50(1/1)	360.8±35.4	18.6±0.6	없음
THV200/DS7C50(1/1)+5.7% G3003	475.9±58.8	19.9±0.7	없음
THV200/DS7C50(1/1)+9.2% PR500+5.7% G3003	355.2±29.0	16.2±1.1	11.3±1.6
THV(0.66 몰% 플루오르화수소 제거 라텍스)+5% PR500	---	---	11.6±1.2
THV(3.0 몰% 플루오르화수소 제거 라텍스)+10% PR500	---	---	3.6±0.5

EponTM828= 방향족 에폭시(텍사스주 휴스턴 소재의 셸 케미칼스)(광 경화 시스템)
 PR500TM= 에폭시 혼합물+플루오렌 디아민 경화제(미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴파니)(열 경화 시스템)
 G3003(EpoIeneTM G3003)= 말레산염화된 폴리프로필렌 왁스(테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴파니)
 DS7C50TM= 비작용기 완전 포화 입체 규칙성 폴리올레핀(텍사스주 휴스턴 소재의 셸 케미칼스)

상기 표 1의 데이터는 다양한 조성물에 따라서 모듈러스가 증가함을 보여준다. 표에 기재된 인장 특성은 실온에서 용융 램프를 사용하여 경화시킴으로써, 즉, 열가소성 물질이 고체 상태로 존재할 때 경화시킴으로써 얻은 것이다. 열경화성 물질이 경화하는 동안 열가소성 물질이 용융되지 않을 경우, 접착력은 낮았다. 열가소성 물질이 결정화된 후에 경화 반응이 일어날 경우 인장 모듈러스가 증가하는 것으로 관찰되었다.

플루오르화수소 제거 반응의 부재하에서, UV 경화와 열 경화는 둘다 유사한 중첩부 전단 강도를 제공하였다. 플루오르화수소 제거 반응은 중첩부 전단 강도를 약 11.6 MPa로 증가시켰다. THV/입체 규칙성 폴리올레핀/에폭시 시스템에 대해서도 유사한 접착도를 얻었다. 플루오르화수소가 제거된 것을 포함하여, THV/에폭시 반IPN 샘플은 접착 파단되었다. THV/폴리올레핀/에폭시 및 폴리올레핀/에폭시 반IPN은 응집 파단되었다.

또한 THV/에폭시 시스템에 입체 규칙성 폴리올레핀을 첨가함에 따라 인장 강도가 증가하였다. 이것은 바로 상 분리 미세 구조인 것으로 생각된다. 연질 매트릭스내에 경질 내용물이 포함되는 결과로서 연신율은 감소하였다. THV/폴리올레핀 에폭시 압출물의 외관은 매우 양호하였으며, 압출하기가 용이하였다. DS7C50은 고무질 상 함량이 20%인 폴리프로필렌이다. 고무질 상은 완전 포화된 에틸렌(55%)/프로필렌 공중합체(45%)이다. 고무 대 폴리프로필렌 단독 중합체의 중량비는 1.5이었다. 폴리프로필렌내의 상기 고무 성분은 THV/폴리올레핀 에폭시 반IPN에 최적의 접착 특성을 제공하였다.

실시예 2

THV 반IPN 코팅과 필름은 전기 및 통신 케이블용 다층 어셈블리에 유용하게 사용될 수 있다.

전기 어셈블리에 있어서는, 유전 강도, 유전 상수 및 유전 손실과 같은 특성을 사용하여 본 발명의 IPN의 유용성을 측정할 수 있다. 전술한 바와 같은 경화된 THV 200/에폭시 반IPN에 대한 측정 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2.
경화된 THV 200/에폭시 반IPN의 유전 특성

샘플	EPON TM 828 중량%	PR500 TM 중량%	EpoIene G3003 TM 중량%	Shell DS7C50 TM 중량%	유전 강도 ¹ kV/25미크론	유전 상수 ^{2,3}	유전 손실 (tan δ) ^{2,3}
2A	0	0	0	0	0.81±0.04	대조값	대조값

(비교예)							
2B	4	0	0	0	0.80±0.06	낮음	낮음
2C	0	4.6	0	0	0.63±0.07	동일	동일
2D	0	4.6	6	0	1.39±0.26	약간 높음	높음
2E	0	9.2	5.7	0	0.86±0.05	동일	동일
2F	0	9.2	5.7	50	1.72±0.20	훨씬 낮음	훨씬 낮음

¹ASTM D149-94에 따라 측정함

²ASTM D257-93에 따라서 0~200 mHz 주파수 범위에 걸쳐 측정함

³샘플 B~F에 대한 값은 비교예 A와 비교하여 상대적인 값으로서 보고함

상기 표 2의 데이터는 폴리올레핀(DS7C50) 또는 말레인산염화된 폴리올레핀 (Epolene™ G3003)을 10 중량% 이하의 비율로 혼합할 경우, 유전 상수 또는 유전 손실에는 영향을 미치는 일 없이 THV 200의 유전 강도를 현저하게 증가시키기를 보여준다. 비교적 높은 50 중량%의 DS7C50의 하중량에서는, 유전 강도가 마찬가지로 증가하는 반면에, 유전 상수와 유전 손실은 둘다 현저하게 감소하였다. 비교예로서, ASTM D149-94에 따라 평가한 미연신된 플라스틱에 대한 최량의 단기 유전 강도를 가교된 폴리비닐 클로라이드에서 관찰한 결과, 1.5 kV/25.4 마이크로미터인 것으로 밝혀졌다. 또한, 비교적 소량의 양이온 경화된 방향족 에폭시를 첨가할 경우(샘플 2B), THV 200의 유전 강도에는 영향을 미치는 일 없이 유전 상수와 유전 손실이 둘다 현저하게 감소하였다.

실시예 3

본 발명의 에폭시-플루오로 중합체 반IPN을 압출법에 의해 제조하였다. 플루오로 중합체, 에폭시 수지 및 촉매를 단량체를 압출기내로 펌프 수송하기 위한 용량 0.16 mL/회전의 제니스 HPB 기어 펌프를 구비한 호크 원추형 이축 스크루 압출기(후면 직경: 31.8 mm, 전면 직경: 20 mm)에서 혼합하였다. 압출기내 온도 설정점은 모두 271℃로 고정하였으며, 실제 영역 온도는 통상 234℃-273℃-271℃-271℃이었다. 6종의 샘플을 제조하였다.

표 3a.
제제

샘플	플루오로 중합체	에폭시	촉매
3A(비교예)	FEP-100	없음	없음
3B	FEP-100	5% Epon 828	MP
3C(비교예)	EP-610	없음	없음
3D	EP-610	5% Epon 828	MP
3E(비교예)	Kynar 740	없음	없음
3F	Kynar 740	5% Epon 828	MP

상기 표 3a에서, FEP-100은 델라웨어주 윌밍턴에 소재하는 듀폰 케미칼 컴파니에서 시판하는 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체이고, EP-610은 일본 소재의 다이킨에서 시판하는 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체이며, Kynar 740은 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 엘프 아토켄에서 시판하는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)이고, MP는 N-메틸-4-피롤리논 헥사플루오로포스페이트(실시예 6에 기재된 바와 같이 제조함)이다.

압출물(10.16 cm×2.54 cm)을 기재상에 놓고 그 구조물을 5분 동안 271℃로 가열함으로써, 두께가 약 380 마이크로미터인 샘플을 스틸, 폴리이미드 필름 및 Teflon™ 필름 기재에 대한 접착력에 관하여 정량적으로 시험하였다. 샘플 3D와 3F는 스틸에 대한 제한된 접착력을 나타내었으나, 폴리이미드 또는 테플론에 대해서는 전혀 접착하지 않았다. 샘플 3A, 3B, 3C 및 3E는 이러한 조건하에서 어떤 기재에 대해서도 전혀 접착하지 않았다.

유사하게, 제2 집단의 샘플을 각각의 기재에 부착하고, 271℃에서 15분 동안 가열하였다. 마찬가지로, 샘플 3D와 3F는 스틸에 대해 접착력을 나타내었다. 샘플 3B는 스틸보다는 테플론에 대해서 약간 더 큰 접착력을 나타내었지만, 다른 모든 샘플은 테플론에 전혀 접착하지 않았다. 샘플 3D와 3F는 폴리이미드 필름에 대해 약간의 접착력을 나타내었다.

또한 샘플 3D의 스틸에 대한 접착력은 다음과 같은 것으로 밝혀졌다. 치수가 15×2.54×0.03 cm인 5개의 스트립을 치수가 11.4×2.54×0.03 cm인 스틸 막대위에 놓고 15분 동안 299℃로 가열하였다. 냉각되었을 때, 스틸 막대를 인스트론 기기의 한쪽 클램프에 놓아서 박리 값을 구하였으며, 과잉분의 샘플 필름을 다른 한쪽 클램프에 놓아 180° 박리 시험을 측정하였다. 게이지 길이 7.62 cm를 사용하였으며, 크로스 헤드 속도는 5.08 cm/분이었다. 데이터를 하기 표 3b에 기재하였다.

표 3b.
샘플 3D의 180°박리 시험(스틸)

샘플	평균 박리 값(MPa)	최대 박리 값(MPa)
3D1	0.016	
3D2	0.020	0.029
3D3	0.016	0.024

3D4	0.017	0.042
3D5	0.013	0.013
평균	0.016	0.027
표준 편차	0.003	0.012

샘플 3A~F에 대한 인장 특성을 구하였으며, 그 결과는 하기 표 4a와 표 4b에 기재된 바와 같다. 각각의 제제를 압출기로부터 직접 입수한 그대로의 "미경화된" 상태와 샘플을 271℃에서 5분 동안 가열함으로써 "경화된" 상태에서 둘다 조사하였다. 하기 표 4a와 표 4b에 기재된 값은 주위 온도(약 23℃)에서 얻은 것이며, 게이지 길이는 2.54 cm이고, 크로스 헤드 속도는 5.08 cm/분이었다. 기록된 데이터마다 5개의 샘플에 대하여 측정된 값에 근거하여 결과를 보고하였다.

표 4a.
인장 데이터

샘플	항복 응력 (MPa)	%변형율 (%)	모듈러스 (MPa)	최대 하중하의 응력 (MPa)	최대 하중 (kg)
3A(비교예)					
평균	13.6	743	320	22.1	24.13
표준편차	0.43	44	37.2	1.53	1.69
3A 경화(비교예)					
평균	14.58	441	296.6	17.3	15.38
표준편차	1.35	224	11.96	2.98	2.18
3B					
평균	12.05	345	309	13.8	9.25
표준편차	1.43	217	55.1	2.13	1.91
3B 경화					
평균	14.58	138	306.6	14.9	11.1
표준편차	0.86	52.5	16.02	0.65	0.215

표 4b.

샘플	항복 응력 (MPa)	%변형율 (%)	모듈러스 (MPa)	최대 하중하의 응력 (MPa)	최대 하중 (kg)
3C(비교예)					
평균	16.70	618	263.6	23.0	12.11
표준편차	0.60	92	32.1	3.04	2.18
3C 경화(비교예)					
평균	15.72	98.7	290.2	16.1	7.53
표준편차	0.74	55	33	0.93	1.18
3D					
평균	18.9	586	325	30	7.26
표준편차	4.99	129	11.58	3.74	1.09
3D 경화					
평균	15.28	383	313.4	20.5	6.03
표준편차	0.81	230	2.28	4.55	1.36
3E(비교예)					
평균	20.34	74	831	25.2	20.4
표준편차	9.71	17	62.8	16.6	14.1
3E 경화(비교예)					
평균	44.67	23.7	958	17.1	22.7
표준편차	11.99	6	67.1	12.0	5.58
3F					
평균	32.90	35	907	32.9	16.01
표준편차	14.50	4.6	62.6	14.5	6.6
3F 경화					
평균	36.65	42	932	36.6	20.6
표준편차	18.23	22	115	18.2	10.2

상기 표 4a와 표 4b의 데이터는 에폭시 수지와 경화제의 혼합물에 의해서 플루오로 중합체의 인장 특성이 나쁜 영향을 받지 않음을 보여준다.

실시예 4

온도 프로파일 192°C-222°C-221°C-219°C이고, 펠릿 공급 속도가 14.2 g/분인 압출기에서, THV 200과 ERL-4221 에폭시 수지(텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼 컴파니) 3.4 중량%를 포함하는 반IPN 조성물을 제조하였다. 캐스트 웨일은 20°C로 유지시키고, 선속도 설정값은 25로 하였다. 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트(미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니의 FX-512 활성 에폭시 경화제) 촉매 농도는 1 중량%로 하였다.

형성된 치수 10.2 cm×2.54 cm×0.0254 cm의 압출 필름 일부분을 2개의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 릴리즈 라이너(미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M에서 시판하는 ScotchparTM 폴리에스테르 필름) 단편 사이에 놓았다. 동일한 치수의 제2 부분을 2개의 PET 릴리즈 라이너 단편 사이에 놓았다. 이 릴리즈 라이너는 미국 특허 제4,822,451호의 실시예 5에 기재된 바와 같이 사전에 UV광 조사에 의해 처리한 것이다. 2종의 샘플을 190°C의 고열판상에 놓고 1 cm 거리에서 5분 동안 실바니아 350 흑광 UV 발생 전구(매사추세츠주 덴버스 소재의 지멘스 코포레이션/오스람 실바니아 인코포레이티드)로 조사하였다. 조사된 샘플을 냉각시키고, 치수 1.27 cm×10.2 cm의 스트립으로 절단한 후에, 인스트론 인장 시험기(모델 1122)를 사용해서 크로스 헤드 속도를 1.27 cm/분으로 하고 게이지 길이를 2.54 cm로 하여 라이너에 대한 접착력에 관해 시험하였다.

미처리된 PET 라이너에 대한 최소 하중: 0.0092 MPa

UV 처리된 PET 라이너에 대한 최소 하중: 0.0070 MPa

상기 데이터는 본 발명의 에폭시-플루오로 중합체 반IPN이 산업상 통용되는 릴리즈 라이너에도 양호하게 접착할 수 있음을 보여준다.

실시예 5

전술한 바와 같은 이축 스크루 압출기에서 THV 500 플루오로 중합체와 상용성 중합체의 혼합물로 이루어진 본 발명의 반IPN을 제조하였다. 혼합물의 조성은 하기 표 5에 기재하였다.

표 5.
THV 혼합물 반IPN

실시예	혼합된 중합체	혼합된 중합체%	에폭시 수지	에폭시 수지%	촉매
5A	Versamid(b)	50(부피%)	ERL-4221	6.6	S(a)
5B	Bynel PEAH(c)	50(부피%)	ERL-4221	6.5	S(a)
5C	Bynel SB602(d)	33(중량%)	*	*	없음
5D	Versamid(b)	50	ERL-4221	3.3	S(a)
5E	없음	없음	ERL-4221	3.4	S(a)

(a) 촉매 S= 트리아릴 설포늄 헥사플루오로포스페이트(미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M 컴파니에서 시판하는 FX-512A 활성 에폭시 경화제)

(b)VersamidTM은 펜실베이니아주 앰블러 소재의 헨켈 코포레이션에서 시판하는 나일론 수지이다.

(c) Bynel PEAHTM은 듀폰에서 시판하는 산 작용기를 갖는 폴리에틸렌이다.

(d) Bynel XB602TM은 듀폰에서 시판하는 에폭시화 폴리프로필렌이다.

* 다른 에폭시 화합물을 첨가하지 않음.

실시예 5A~5E를 다음과 같은 중합체 필름과 접촉시킨 상태로 5분 동안 1 cm 거리에서 UV 조사선(실바니아 흑광 전구)의 존재하에 테플론으로 피복된 고열판상에서 185°C로 가열하였다.

1. PET 릴리즈 라이너(ScotchparTM 폴리에스테르 필름)
2. 폴리올레핀 1150-1TM(테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼스)
3. ElvamidTM 8064 나일론 필름(델라웨어주 윌밍턴에 소재하는 듀폰 케미칼 컴파니)

4. TeniteTM 1550P 폴리에틸렌(이스트만 케미칼 컴파니)중의 5% EpoleneTM (C18) 왁스(이스트만 케미칼스)
5. Exxact 4038TM 폴리올레핀, 메탈로센 촉매(텍사스주 휴스턴 소재의 엑슨 케미칼스)
6. 25% ERL-4221TM 에폭시 수지(유니온 카바이드)와 혼합된 Exxon 3445TM 프로필렌 단독 중합체)(엑슨 케미칼스).

본 실시예의 에폭시-중합체 혼합물 반IPN의 6가지 필름에 대한 접착력을 정량적으로 측정한 결과 다음과 같았다.

실시에 5A~5E는 PET(필름 1)과 나일론(필름 3)에 대하여 접착력을 나타내었다.

또한, 실시예 5B는 왁스 충전된 폴리에틸렌(TeniteTM 1550P)(필름 4) 및 메탈로센 폴리올레핀(필름 5)에 대하여 접착력을 나타내었다.

실시에 5C는 폴리올레핀 1150-1(필름 2), 메탈로센 폴리올레핀(필름 5) 및 폴리프로필렌-에폭시(필름 6)에 대하여 접착력을 나타내었다.

실시에 5의 데이터는 나일론 또는 작용기 함유 폴리올레핀과 본 발명의 THV-에폭시 반IPN의 경화된 혼합물이 다수의 중합체 기재에 대하여 양호한 접착력을 나타냄을 보여준다. 이 혼합물은 다중 중합체 구조물에서 폴리에틸렌과 같은 중합체 기재에 대한 보호 코팅의 접착을 도모하는 연결층으로도 유용하다.

실시예 6

N-메틸-4-피콜리늄 헥사플루오로포스페이트 촉매(촉매 MP)는 다음과 같이 제조하였다.

1,2-디클로로메탄 600 ml중에 용해된 4-피콜린(알드리치 케미칼스) 50 g과 요오도메탄(알드리치 케미칼스) 76.2 g의 용액을 실온, 약 23℃에서 교반하였다. 온화한 반응 발열이 일어난 후에, 침전이 형성되었으며, 그 혼합물이 실온으로 냉각되었을 때 약 3 시간 동안 교반하였다. 고체 생성물을 여과에 의해 수집하여, 1,2-디클로로메탄으로 250 ml씩 2회, 석유에테르로 250 ml씩 2회 세척하고, 공기 건조시킨후, 진공하에 오븐에서 밤새 50℃하에 건조시켰다. 회백색 고체인 N-메틸-4-피콜리늄 요오다이드(106 g)를 얻었다.

물 200 ml에 용해된 N-메틸-4-피콜리늄 요오다이드 35 g의 용액을 사전에 최소량의 물에 용해시킨 암모늄 헥사플루오로포스페이트(알드리치 케미칼스) 24.3 g으로 처리하였다. 2가지 용액을 혼합하자 침전이 형성되었다. 침전을 필터상에 수집하여 물로 100 ml씩 2회 세척하고, 깔때기상에서 건조시킨후, 진공 오븐에서 밤새 50℃하에 건조시켰다. 총 30 g의 백색 고체인 N-메틸-4-피콜리늄 헥사플루오로포스페이트(시차 주사 열량 분석법에 의해 측정된 용점 210℃)를 얻었다. 생성물의 실체는 IR과 NMR 분광 분석법을 통해 확인하였다.

이상 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 당업자라면 본 발명의 보호 범위와 기술 사상을 벗어나지 않는 다양한 개조예와 변형예를 명확히 파악할 수 있을 것이며, 본 발명은 본 명세서에 기재한 구체적인 실시 양태에 의해 그 보호 범위가 부당하게 한정되는 것은 결코 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- a) 에폭시-플루오로 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 에폭시 수지 0 중량% 초과 내지 75 중량%,
- b) 상기 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 경화제 및 임의로 그 경화제에 대한 감광제와 촉진제 중 하나 또는 둘다,
- c) 에폭시-플루오로 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체 25 중량% 내지 100 중량% 미만, 그리고
- d) 임의로 폴리올레핀과 폴리아미드 중 하나 또는 둘다

를 포함하는 경화성 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 플루오로 중합체가 폴리(테트라플루오로에틸렌), 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 에틸렌과 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 삼원 공중합체, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(클로로트리플루오로에틸렌) 및 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌과 비닐리덴 플루오라이드의 삼원 공중합체(THV)로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 경화성 조성물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 플루오로 중합체가 플루오르화수소가 제거된 플루오로 중합체 0.01 몰% 내지 20 몰%를 포함하는 것인 경화성 조성물.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 경화제가 광 경화제 및 170℃ 이상의 온도에서 활성화되는 열 경화제로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 경화성 조성물.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 플루오로 중합체-에폭시 반IPN을 포함하는 경화된 조성물.

청구항 6.

- a) 1) 경화성 에폭시 수지,
 - 2) 활성화 온도가 170℃ 이상인, 상기 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 열 경화제,
 - 3) 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체(임의로 이 플루오로 중합체 중 최대 20 중량%는 플루오르화수소가 제거된 것임) 및
 - 4) 임의로, 폴리올레핀과 폴리아미드중 적어도 하나
- 를 포함하는 혼합물을, 촉매의 열 활성화 온도 이하의 온도에서 제공하는 단계 및
- b) 상기 에폭시 수지의 경화를 수행하는 데 충분한 시간 동안 온도를 촉매의 열 활성화 온도 이상으로 증가시키는 단계를 포함하여, 제5항에 기재된 반 상호 침투성 중합체를 제조하는 방법.

청구항 7.

- a) 1) 경화성 에폭시 수지,
 - 2) 상기 경화성 에폭시 수지에 대한 유효량의 광개시제,
 - 3) 완전히 프리폴리머화된 미가교된 플루오로 중합체 및
 - 4) 임의로, 폴리올레핀과 폴리아미드중 적어도 하나
- 를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계 및
- b) 상기 에폭시 수지의 경화를 수행하는 데 충분한 시간 동안 상기 혼합물을 UV 방사선에 노출시키는 단계를 포함하여, 제5항에 기재된 반 상호 침투성 중합체를 제조하는 방법.

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제