



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월15일
(11) 등록번호 10-0766687
(24) 등록일자 2007년10월05일

(51) Int. Cl.

C08F 214/18(2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7004100

(22) 출원일자 2003년03월21일

심사청구일자 2006년05월19일

번역문제출일자 2003년03월21일

(65) 공개번호 10-2004-0024528

공개일자 2004년03월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/028405

국제출원일자 2001년09월12일

(87) 국제공개번호 WO 2002/024770

국제공개일자 2002년03월28일

(30) 우선권주장

60/234,597 2000년09월22일 미국(US)

09/938,695 2001년08월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO99/55746 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 강형석

(54) 불화 엘라스토머의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (식 중, n은 주로 3인 정수이고, M은 1가 양이온임)으로 표시되는 부분 불화 음이온성 계면활성제가 분산제로서 사용되는, 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 신규한 유화 중합 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

탕,판,린

미국19382펜실베이니아주웨스트체스터사이드새들플레
이스133

비달,안토니오

미국19806텔라웨어주윌밍톤록포드로드10

웨너,제이.,프란시스

미국19446펜실베이니아주랜즈데일밸리포취로드1001

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 북한, 대한민국

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

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 반응기에 화학식 $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (식 중, n 은 주로 3인 정수이고, M 은 1가 양이온임)으로 표시되는 계면활성제를 포함하는 수용액을 배합하고,

(B) 반응기에 i) 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 중량%의 제 1 단량체 및 ii) 제 1 단량체와는 상이하며, 불소 함유 올레핀, 불소 함유 비닐 에테르, 탄화수소 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 75 내지 30 중량%의 1종 이상의 추가의 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 배합하여 반응 매질을 형성하고;

(C) 상기 반응 매질의 pH를 1 내지 7로, 압력을 0.5 내지 10 MPa로, 그리고 온도를 25 내지 130 °C로 유지하면서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 상기 단량체들을 중합하여 불화 엘라스토머 분산물을 형성하고;

(D) Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 1가 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 양이온을 갖는 염인 응집제를 첨가하여 상기 분산물로부터 불화 엘라스토머를 분리하는 단계를 포함함을 특징으로 하는, 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 유화 중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 응집제가 불화 엘라스토머 분산물 내에 존재하는 계면활성제와 수용성 염을 형성하도록 선택된 것인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 응집제가 황산알루미늄, 백만, 질산칼슘 및 황산마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 단량체가 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 추가의 단량체가 불소 함유 올레핀인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 불소 함유 올레핀이 비닐리덴 플루오라이드; 테트라플루오로에틸렌; 헥사플루오로프로필렌; 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜; 및 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 추가의 단량체가 불소 함유 비닐 에테르인 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 불소 함유 비닐 에테르가 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르인 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르가 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르인 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 1종 이상의 추가의 단량체가 프로필렌 및 에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택된 탄화수소 올레핀인 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 단량체 혼합물이 단량체의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 10 중량%의 경화 사이트 단량체를 더 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 경화 사이트 단량체가 i) 브롬 함유 올레핀; ii) 요오드 함유 올레핀; iii) 브롬 함유 비닐 에테르; iv) 요오드 함유 비닐 에테르; v) 니트릴기를 갖는 불소 함유 올레핀; vi) 니트릴기를 갖는 불소 함유 비닐 에테르; vii) 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜; viii) 퍼플루오로(2-페녹시프로필 비닐)에테르; 및 비공액 디엔으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 연쇄 이동제가 단계 (C) 도중 반응 매질에 첨가되는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 불화 엘라스토머가 i) 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌; ii) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌; iii) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; iv) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; v) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; vi) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; vii) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜; viii) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 에틸렌; ix) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; x) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; xi) 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드; xii) 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르; xiii) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐); xiv) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; xv) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; 및 xvi) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 퍼플루오로(2-페녹시프로필 비닐)에테르로 이루어지는 군으로부터 선택된 공중합된 단위체를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 불화 엘라스토머가 브롬 함유 말단기, 요오드 함유 말단기 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 말단기를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 분산제로서 특정 계열의 부분 불화 음이온성 계면활성제를 사용하는, 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 신규한 유화 중합 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 탁월한 내열성, 내유성 및 내약품성을 갖는 불화 엘라스토머가 밀봉재, 용기 및 호스로서 폭넓게 사용되어 왔다.
- <3> 유화 중합 방법 및 액상 중합 방법에 의한 상기 불화 엘라스토머의 제조는 업계에 공지되어 있다 (예를 들어 미국 특허 제4,214,060호 및 제4,281,092호 참조). 일반적으로 불화 엘라스토머는 수용성 중합 반응 개시제 및 비교적 많은 양의 계면활성제가 사용되는 유화 중합 방법으로 제조된다. 이러한 방법에는 계면활성제로서 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 (C-8)를 가장 일반적으로 사용해왔다. 생성되는 불화 엘라스토머는 분산물의 형태로 반응기로부터 배출된다.
- <4> C-8은 중합 공정 중 계면활성제로서 매우 우수하게 작용하지만 비교적 비싸고 미래에도 구입 가능한지의 여부는 확실하지 않다. 따라서, 불화 엘라스토머의 유화 중합에 사용하기 위한 다른 계면활성제를 개발하는 것이 바람직할 것이다.
- <5> 미국 특허 제4,524,197호 (Khan)은 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 유화 중합 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 화학식 $F-(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2-OSO_3M$ (식 중, n은 2 내지 8의 정수이고, M은 알칼리 금속 양이온, 수소 이온 또는 암모늄 이온임)으로 표시되는 계면활성제 또는 이의 혼합물을 사용한다. 이 계면활성제는 C-8에 비해 몇 가지 단점을 갖는다. 첫 번째로, 상기 특허에 따른 계면활성제는 $-OSO_3^-$ 기에 인접한 활성 수소 원자로 인해 연쇄 이동제로서 작용하며, 따라서 불화 엘라스토머의 분자량을 제한한다. 또한, 이 계면활성제의 잔여물을 생성된 불화 엘라스토머로부터 제거하는 것이 어렵다. 잔여 계면활성제는 엘라스토머와, 비스페놀과 같이 통상적으로 사용되는 경화제와의 가황 작용을 저해할 수 있다.
- <6> 미국 특허 제4,380,618호 (Khan 및 Morgan)은 결정성 열가소성 테트라플루오로에틸렌 단독 중합체 및 공중합체를 제조하기 위한 유화 중합 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 화학식 $F-(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2-SO_3M$ (식 중, n은 2 내지 8의 정수이고 M은 알칼리 금속 양이온, 수소 이온 또는 암모늄 이온임)으로 표시되는 계면활성제 또는 이의 혼합물을 사용한다. 상기 특허에 따라 제조된 결정성 불화 중합체는 임의의 실질적인 정도로 계면활성제를 흡수하지 않는다. 반대로, 불화 엘라스토머는 결정성이 아니라 무정형이기 때문에, 이 계면활성제는 불화 엘라스토머 중합체 입자에 흡수되어 i) 연쇄 이동제가 엘라스토머의 분자량을 제한하기 때문에 불화 엘라스토머의 중합에 있어서 덜 효과적이고 ii) 생성된 임의의 불화 엘라스토머를 세척하기 힘들므로 가황 반응을 저해할 것으로 예상할 수 있다.
- <7> 미국 특허 제4,025,709호 (Blaise 및 Grimaud)는 결정성 열가소성 비닐리덴 플루오라이드 단독 중합체 및 공중합체의 유사한 제조 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 화학식 $R_f-CH_2CH_2-SO_3M$ (식 중, R_f 는 탄소수 4 내지 10의 퍼플루오르화 라디칼이고 M은 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 이온임)으로 표시되는 계면활성제를 사용한다. 상기 미국 특허 제4,380,618호에서와 같이, 미국 특허 제4,025,709호에서 제조된 결정성 불화 중합체는 상기 계면활성제를 사용한 방법으로 제조하였을 때 무정형 불화 엘라스토머와 동일한 정도로 계면활성제를 흡수하지 않는다. 따라서 이 계면활성제는 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 중합 반응에 사용한 경우 미국 특허 제4,380,618호에 기술된 계면활성제와 동일한 결점을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.
- <8> 미국 특허 제5,789,508호 및 동 제5,688,884호 (Baker 및 Zipfel)는 결정성 열가소성 테트라플루오로에틸렌 단독 중합체 및 공중합체를 제조하기 위한 미국 특허 제4,380,618호의 중합법이, 사용된 계면활성제가 이 특허에

서 사용된 부류의 특정 종류인 경우 개선된다고 기술하고 있다. 바람직한 계면활성제는 화학식 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$ (식 중, M은 1가 양이온임)으로 표시되는 것들이다. 이 계면활성제는 부류 중 다른 종류보다 독성이 덜하다. 미국 특허 제4,380,618호에 언급된 바와 동일한 이유로, 당업자라면 미국 특허 제5,789,508호 및 동 제 5,688,884호의 계면활성제가 불화 엘라스토머의 제조 방법에서 만족스러울 것으로 예상하지는 않을 것이다.

<9> 발명의 요약

<10> 본 발명의 한 양태는

<11> (A) 반응기에 화학식 $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (식 중, n은 주로 3인 정수이고, M은 1가 양이온임)으로 표시되는 계면활성제를 포함하는 수용액을 배합하고,

<12> (B) 반응기에 i) 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 중량%의 제 1 단량체 및 ii) 제 1 단량체와는 상이하며, 불소 함유 올레핀, 불소 함유 비닐 에테르, 탄화수소 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 75 내지 30 중량%의 1종 이상의 추가의 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 배합하여 반응 매질을 형성하고;

<13> (C) 상기 반응 매질의 pH를 1 내지 7로, 압력을 0.5 내지 10 MPa로, 그리고 온도를 25 내지 130 °C로 유지하면서 자유 라디칼 개시제의 존재하에 상기 단량체들을 중합하여 불화 엘라스토머 분산물을 형성하고;

(D) Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 1가 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 양이온을 갖는 염인 응집제를 첨가하여 상기 분산물로부터 불화 엘라스토머를 분리하는 단계를 포함함을 특징으로 하는, 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 유화 중합 방법을 제공한다.

<14> 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 방법으로 제조한 경화성 불화 엘라스토머이다.

발명의 상세한 설명

<15> 본 발명은 불화 엘라스토머를 제조하기 위한 유화 중합 방법에 관한 것이다. "불화 엘라스토머"는 무정형 엘라스토머성 불화 중합체를 의미한다. 불화 중합체는 부분적으로 불화되거나 과불화될 것일 수 있다. 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머는 비닐리덴 플루오라이드 (VF_2) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)일 수 있는 제 1 단량체의 공중합된 단위체를 불화 엘라스토머의 중량을 기준으로 25 내지 70 중량%로 함유한다. 불화 엘라스토머 중 나머지 단위체는 불소 함유 올레핀, 불소 함유 비닐 에테르, 탄화수소 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 상기 제 1 단량체와는 상이한 1종 이상의 추가의 공중합된 단량체로 구성된다.

<16> 본 발명에 따르면, 제 1 단량체와 공중합될 수 있는 불소 함유 올레핀의 예로는 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (1-HFPF), 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 및 비닐 플루오라이드를 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<17> 본 발명에 사용된 불소 함유 비닐 에테르의 예로는 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르를 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 단량체로서 사용하기에 적합한 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르 (PAVE)는 하기 화학식 I로 표시되는 것을 들 수 있다.

화학식 I

<18> $CF_2=CFO(R_f'O)_n(R_f'O)_mR_f$

<19> 상기 식 중, R_f' 및 R_f' 는 탄소수 2 내지 6의 상이한 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오로알킬렌기이고, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이며, R_f 는 탄소수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬기이다.

<20> 바람직한 부류의 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르로는 하기 화학식 II로 표시되는 조성물을 들 수 있다.

화학식 II

<21> $CF_2=CFO(CF_2CFXO)_nR_f$

<22> 상기 식 중, X는 F 또는 CF₃이고, n은 0 내지 5이며, R_f는 탄소수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬기이다.

<23> 가장 바람직한 부류의 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르로는 n이 0 또는 1이고 R_f가 1 내지 3 개의 탄소 원자를 함유하는 에테르를 들 수 있다. 이러한 퍼플루오르화 에테르의 예로는 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 (PMVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐)에테르 (PPVE)를 들 수 있다. 다른 유용한 단량체로는 하기 화학식 III의 화합물을 들 수 있다.

화학식 III

<24> $CF_2=CFO[(CF_2)_mCF_2CFZO]_nR_f$

<25> 상기 식 중, R_f는 탄소수 1 내지 6의 퍼플루오로알킬기이고 m은 0 또는 1이며, n은 0 내지 5이고 Z는 F 또는 CF₃이다.

<26> 이러한 부류 가운데 바람직한 것은 R가 C₃F₇이고 m은 0이며 n은 1인 화합물이다.

<27> 추가의 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르 단량체는 하기 화학식 IV의 화합물을 포함한다.

화학식 IV

<28> $CF_2=CFO[(CF_2CF(CF_3)O)_n(CF_2CF_2CF_2O)_m(CF_2)_p]C_xF_{2x+1}$

<29> 상기 식 중, m 및 n은 독립적으로 0 내지 10이고 p는 0 내지 3이며, x는 1 내지 5이다.

<30> 유용한 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르의 다른 예로는 하기 화학식 V의 화합물을 들 수 있다.

화학식 V

<31> $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_mC_nF_{2n+1}$

<32> 상기 식 중, n은 1 내지 5이고 바람직하게는 n은 1이며, m은 1 내지 3이다.

<33> PAVE의 공중합된 단위체가 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머 중에 존재하는 경우, PAVE의 함량은 불화 엘라스토머의 총 중량을 기준으로 25 내지 75 중량%이다. 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르를 사용하는 경우, 불화 엘라스토머는 바람직하게는 30 내지 55 중량%의 공중합된 PMVE 단위체를 함유한다.

<34> 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머에 유용한 탄화수소 올레핀은 에틸렌 및 프로필렌을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 탄화수소 올레핀의 공중합된 단위체가 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머에 존재하는 경우, 탄화수소 올레핀 함량은 일반적으로 4 내지 30 중량%이다.

<35> 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머는 임의로 1종 이상의 경화 사이트 (cure site) 단량체의 단위체를 더 포함할 수 있다. 적합한 경화 사이트 단량체의 예로는 i) 브롬 함유 올레핀; ii) 요오드 함유 올레핀; iii) 브롬 함유 비닐 에테르; iv) 요오드 함유 비닐 에테르; v) 니트릴기를 갖는 불소 함유 올레핀; vi) 니트릴기를 갖는 불소 함유 비닐 에테르; vii) 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 (2-HPFP); viii) 퍼플루오로(2-페녹시프로필 비닐)에테르; 및 ix) 비공액 디엔을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<36> 브롬화 경화 사이트 단량체는 다른 할로젠, 바람직하게는 불소를 함유할 수 있다. 브롬화 올레핀 경화 사이트 단량체의 예로는 CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₂Br; 브로모트리플루오로에틸렌; 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (BTFB); 및 기타, 예컨대 비닐 브로마이드, 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌; 퍼플루오로알릴 브로마이드; 4-브로모-1,1,2-트리플루오로부텐-1; 4-브로모-1,1,3,3,4,4-헥사플루오로부텐; 4-브로모-3-클로로-1,1,3,4,4-펜타플루오로부텐; 6-브로모-5,5,6,6-테트라플루오로헥센; 4-브로모퍼플루오로부텐-1 및 3,3-디플루오로알릴 브로마이드를 들 수 있다. 본 발명에 유용한 브롬화 비닐 에테르 경화 사이트 단량체의 예로는 2-브로모-퍼플루오로에틸 퍼플루오로비닐 에테르 및 CF₂Br-R_f-O-CF=CF₂ (R_f는 퍼플루오로알킬렌기임) 계열의 불화 화합물, 예컨대 CF₂BrCF₂O-CF=CF₂, 및 ROCF=CFBr 또는 ROCF=CF₂ (식 중, R은 저급 알킬기 또는 플루오로알킬기임) 계열의 플루오로비닐 에테르, 예컨대 CH₃OCF=CFBr 또는 CF₃CH₂OCF=CFBr을 들 수 있다.

<37> 적합한 요오드화 경화 사이트 단량체로는 화학식 $\text{CHR}=\text{CH}-\text{Z}-\text{CH}_2\text{CHR}-\text{I}$ (식 중, R은 -H 또는 $-\text{CH}_3$ 이고; Z는 임의로 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄의 C_1-C_{18} (퍼)플루오로알킬렌 라디칼, 또는 미국 특허 제5,674,959호에 기술된 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼임)의 요오드화 올레핀을 들 수 있다. 유용한 요오드화 경화 사이트 단량체의 다른 예로는 미국 특허 제5,717,036호에 기술된 것과 같은 화학식 $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ 및 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$ 등 (식 중, n은 1 내지 3임)의 불포화 에테르를 들 수 있다. 또한, 요오도에틸렌, 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (ITFB); 3-클로로-4-요오도-3,4,4-트리플루오로부텐; 2-요오도-1,1,2,2-테트라플루오로-1-(비닐옥시)에탄; 2-요오도-1-(퍼플루오로비닐옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌; 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-요오도-1-(퍼플루오로비닐옥시)프로판; 2-요오도에틸 비닐 에테르; 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로-4-요오도펜텐; 및 요오도트리플루오로에틸렌을 포함하는 적합한 요오드화 경화 사이트 단량체가 미국 특허 제4,694,045호에 기술되어 있다. 알릴 요오다이드 및 2-요오도-퍼플루오로에틸 퍼플루오로비닐 에테르도 유용한 경화 사이트 단량체이다.

<38> 유용한 니트릴 함유 경화 사이트 단량체의 예로는 하기 화학식 VI 내지 IX로 표시되는 단량체를 들 수 있다.

화학식 VI

<39> $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$

<40> 식 중, n은 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 6이다.

화학식 VII

<41> $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}[\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$

<42> 식 중, n은 0 내지 4, 바람직하게는 0 내지 2이다.

화학식 VIII

<43> $\text{CF}_2=\text{CF}-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_x-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$

<44> 식 중, x는 1 내지 2이고 n은 1 내지 4이다.

화학식 IX

<45> $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$

<46> 식 중, n은 2 내지 4이다.

<47> 화학식 VIII의 단량체가 바람직하다. 특히 바람직한 경화 사이트 단량체는 니트릴기 및 트리플루오로비닐 에테르기를 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르이다. 가장 바람직한 경화 사이트 단량체는 하기 화학식 X의 단량체, 즉 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐) 또는 8-CNVE이다.

화학식 X

<48> $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$

<49> 비공액 디엔 경화 사이트 단량체의 예로는 1,4-펜타디엔; 1,5-헥사디엔; 1,7-옥타디엔; 3,3,4,4-테트라플루오로-1,5-헥사디엔; 및 기타, 예컨대 캐나다 특허 제2,067,891호 및 유럽 특허 출원 제0784064A1호에 기술된 것들을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 적합한 트리엔은 8-메틸-4-에틸리덴-1,7-옥타디엔이다.

<50> 상기 경화 사이트 단량체 가운데, 불화 엘라스토머를 퍼옥시드로 경화시키는 경우에 바람직한 화합물은 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (BTFB); 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (ITFB); 알릴 요오다이드; 브로모트리플루오로에틸렌 및 8-CNVE를 들 수 있다. 불화 엘라스토머를 폴리올로 경화시키는 경우, 2-HPFP 또는 퍼플루오로(2-페녹시프로필 비닐)에테르가 바람직한 경화 사이트 단량체이다. 불화 엘라스토머를 테트라아민으로 경화시키는 경우 비스(아미노페놀) 또는 비스(티오아미노페놀), 8-CNVE가 바람직한 경화 사이트 단량체이다.

<51> 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머에 존재하는 경우 경화 사이트 단량체의 단위체는 일반적으로 0.05

내지 10 중량% (불화 엘라스토머의 총 중량을 기준함), 바람직하게는 0.05 내지 5 중량% 및 가장 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%의 농도로 존재한다.

<52> 본 발명의 방법으로 제조할 수 있는 특정 불화 엘라스토머의 예로는 i) 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌; ii) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌; iii) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; iv) 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; v) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; vi) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; vii) 비닐리덴 플루오라이드, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 테트라플루오로에틸렌 및 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜; viii) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 에틸렌; ix) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; x) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르, 에틸렌 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; xi) 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드; xii) 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르; xiii) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐); xiv) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; xv) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1; 및 xvi) 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 퍼플루오로(2-페녹시프로필 비닐)에테르의 공중합된 단위체를 포함하는 것들을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

<53> 추가로, 요오드 함유 말단기, 브롬 함유 말단기 또는 이들의 혼합물이 불화 엘라스토머의 제조 도중 연쇄 이동제 또는 분자량 조절제의 사용의 결과로 불화 엘라스토머 중합체 사슬의 한 말단 또는 양 말단에 임의로 존재할 수 있다. 연쇄 이동제를 사용하는 경우 그의 양은, 불화 엘라스토머 중 요오드 또는 브롬 농도가 0.005 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량%가 되도록 계산된다.

<54> 연쇄 이동제의 예로는 중합체 분자의 한 말단 또는 양 말단에 접하고 있는 요오드의 혼입을 초래하는 요오드 함유 화합물을 들 수 있다. 이러한 연쇄 이동제의 대표적인 예로는 메틸렌 요오다이드; 1,4-디요오도퍼플루오로-n-부탄; 및 1,6-디요오도-3,3,4,4-테트라플루오로헥산을 들 수 있다. 다른 요오드화 연쇄 이동제의 예로는 1,3-디요오도퍼플루오로프로판; 1,6-디요오도퍼플루오로헥산; 1,3-디요오도-2-클로로퍼플루오로프로판; 1,2-디(요오도디플루오로메틸)-퍼플루오로시클로부탄; 모노요오도퍼플루오로에탄; 모노요오도퍼플루오로부탄; 2-요오도-1-히드로퍼플루오로에탄 등을 들 수 있다. 유럽 특허 출원 제086447A1호에 기술된 시아노-요오드 연쇄 이동제도 포함된다. 디요오드화 연쇄 이동제가 특히 바람직하다.

<55> 브롬화 연쇄 이동제의 예로는 1-브로모-2-요오도퍼플루오로에탄; 1-브로모-3-요오도퍼플루오로프로판; 1-요오도-2-브로모-1,1-디플루오로에탄 및 기타, 예컨대 미국 특허 제5,151,492호에 기술된 것을 들 수 있다.

<56> 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 다른 연쇄 이동제의 예로는 미국 특허 제3,707,529호에 기술된 것들을 들 수 있다. 이러한 연쇄 이동제의 예로는 이소프로판올, 디에틸말로네이트, 에틸 아세테이트, 사염화탄소, 아세톤 및 도데실 메르캅탄을 들 수 있다.

<57> 경화 사이트 단량체 및 연쇄 이동제는 순수한 상태 또는 용액 상태로 반응기에 첨가될 수 있다. 중합 초기 부근에 반응기에 도입되는 것 외에도, 제조되는 불화 엘라스토머의 목적하는 조성, 사용되는 연쇄 이동제 및 총 반응 시간에 따라 전체 중합 반응 기간 내내 연쇄 이동제를 첨가할 수 있다.

<58> 화학식 $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (식 중, n은 주로 3인 정수이고, M은 1가 양이온임 (예를 들어 H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등))으로 표시되는 불화 계면활성제를 본 발명의 중합 방법에 분산제로서 사용하였다. 물에 대한 증가된 용해도로 인해 산 형태 (즉 M이 H^+ 인 경우)가 바람직한 계면활성제이다. 그러나 모든 형태의 계면활성제가 불화 엘라스토머의 중합 반응에 우수하게 작용하였다.

<59> 삭제

<60> n이 주로 3 미만인 경우, 계면활성제는 안정한 에멀전을 형성할 수 없고 반응기의 오염이 일어날 수 있다. n이 주로 3을 초과하는 경우, 중합 공정 중 과량의 발포체가 생성될 수 있고, 계면활성제를 불화 엘라스토머로부터 세척해내기 어려울 수 있다. n이 주로 3인 계면활성제 (즉 계면활성제의 주요 분획이 화학식

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 으로 표시되는 경우)는 듀폰사로부터 구입 가능한 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제로서, 25 중량%의 계면활성제 (n이 3인 분획이 과반량이고 n이 2 및 4 내지 7인 분획이 소량인 계면활성제) 및 2 중량%의 아세트산의 수용액이다. n이 주로 3인 다른 계면활성제 조성물이 아토피나사 (Atofina)로부터 Forofac (등록상표) 1033D의 상품명으로 구입 가능하다.

- <61> 수성 에멀전 중합 용액에 사용할 계면활성제의 양은 에멀전 안정성 및 중합 속도와 발포체의 생성의 균형을 고려하여 결정된다. 계면활성제를 너무 적게 사용하는 경우, 과도한 반응기의 오염이 발생하고 반응 속도가 바람직하지 않게 낮아질 수 있다. 계면활성제를 너무 많이 사용하는 경우, 과도한 발포체가 생성된다. 본 발명의 유화 중합 방법에서, 계면활성제의 사용량은 일반적으로 생성되는 불화 엘라스토머의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 3 중량%이다. 중합되는 단량체의 유형은 에멀전의 안정성에 영향을 미친다. 예를 들어 테트라플루오로에틸렌, 프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 공중합된 단위체를 함유하는 불화 엘라스토머는 일반적으로 0.5 내지 2 중량%의 계면활성제를 함유하는 반면, 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합된 단위체를 함유하는 불화 엘라스토머는 일반적으로 단지 0.1 내지 0.3 중량%의 계면활성제를 함유한다. 놀랍게도, 35 중량% 이상의 비닐리덴 플루오라이드를 함유하는 불화 엘라스토머의 제조는 안정한 불화 엘라스토머 분산물을 제조하기 위해 단지 0.1 내지 0.15 중량%의 계면활성제를 필요로 하며, 전환 속도는 당업자가 계면활성제로서 C-8을 사용하여 동일한 불화 엘라스토머를 제조할 때 이전의 경험으로부터 기대할 수 있는 것보다 빠르다. 상기량은 활성 성분의 양에 기준한 것이며, 100 % 미만의 활성 성분을 함유하는 계면활성제 용액의 양에 기준한 것은 아니다.
- <62> 본 발명의 유화 중합 방법은 연속식, 반회분식 또는 회분식일 수 있다.
- <63> 본 발명의 반회분식 유화 중합 방법에서, 목적 조성물의 기상 단량체 혼합물 (초기 단량체 충전물)이 수용액을 함유하는 반응기에 도입된다. 반응기는 일반적으로 수용액으로 완전히 채워지지 않아서 증기 공간이 존재한다. 수용액은 상술한 유형의 불화 계면활성제 분산제를 포함한다. 임의로, 수용액은 중합 반응의 pH를 조절하기 위한 포스페이트 또는 아세테이트 완충제와 같은 pH 완충제를 함유할 수도 있다. 완충제 대신, NaOH와 같은 염기를 사용하여 pH를 조절할 수도 있다. 일반적으로 pH는 제조할 불화 엘라스토머의 유형에 따라 1 내지 7 (바람직하게는 3 내지 7)로 조절된다. 별법으로서, 또는 추가로, pH 완충제 또는 염기를 중합 반응 내내 다양한 시점에서 단독으로 또는 중합 개시제, 액상 경화 사이트 단량체 또는 연쇄 이동제와 같은 다른 성분과 배합하여 반응기에 첨가할 수 있다. 또한 임의로, 초기 수용액은 수용성 무기 퍼옥시드 중합 개시제를 함유할 수도 있다.
- <64> 초기 단량체 충전물은 TFE 또는 VF_2 의 제 1 단량체, 및 제 1 단량체가 아닌 다른 1종 이상의 추가의 단량체를 함유한다. 초기 충전물에 함유된 단량체 혼합물의 양은 반응기 내의 압력이 0.5 내지 10 MPa가 되도록 설정된다.
- <65> 단량체 혼합물은 수성 매질 내에 분산되고, 이 때 반응 혼합물을 일반적으로 기계적 교반에 의해 진탕하면서 연쇄 이동제를 임의로 첨가할 수도 있다. 초기의 기상 단량체 충전물 중, 각 단량체의 상대량은 반응 역학에 따라 지정되며, 공중합된 단량체 단위체의 목적하는 비율을 갖는 불화 엘라스토머를 생성하도록 설정된다 (즉 제조되는 불화 엘라스토머 조성물에 희망되는 것보다 다른 단량체에 대해 더 많은 양으로 매우 느리게 반응하는 단량체가 존재해야 함).
- <66> 반회분식 반응 혼합물의 온도는 25 내지 130 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C로 유지된다. 중합 반응은 개시제가 열적으로 분해되거나 환원제와 반응하여 생성된 라디칼이 분산된 단량체와 반응할 때 개시된다.
- <67> 추가량의 기상 주요 단량체 및 경화 사이트 단량체 (증가 공급물 (incremental feed))가 중합 반응 내내 조절된 속도로 첨가되어 조절된 온도에서 일정한 반응 압력을 유지한다. 증가 공급물 내에 함유된 단량체의 상대적 비율은 생성되는 불화 엘라스토머 내의 공중합된 단량체 단위체의 목적하는 비율과 대략 동일하도록 설정된다. 따라서 증가 공급물은 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 25 내지 70 중량%의 TFE 또는 VF_2 의 제 1 단량체 및 75 내지 30 중량%의 제 1 단량체와는 상이한 1종 이상의 추가의 단량체를 함유한다. 임의로 연쇄 이동제가 중합 반응의 상기 단계 도중에 반응기의 임의의 위치로 도입될 수도 있다. 추가의 불화 계면활성제 및 중합 개시제가 상기 단계 도중 반응기로 공급될 수도 있다. 형성된 중합체의 양은 대략 증가 단량체 공급물의 누적량과 대략 동일하다. 당업자라면 증가 공급물 중 단량체의 물비가 생성되는 불화 엘라스토머 중 목적하는 (즉 선택된) 공중합된 단량체 단위체 조성물의 물비와 정확히 일치할 필요는 없다는 것을 인식할 것이며, 이는 초기 충전물의 조성이 선택된 최종 불화 엘라스토머 조성물에 요구되는 조성과 정확히 동일하지 않기 때문이거나 중

가 공급물 중 단량체의 일부가 이미 형성된 중합체 입자에 반응하지 않고도 용해될 수 있기 때문이다. 2 내지 30 시간의 중합 반응 시간이 상기 반회분식 중합 반응 공정에 일반적으로 이용된다.

<68> 본 발명의 연속식 유화 중합 반응 공정은 다음과 같은 방식으로 반회분식 공정과는 상이하다. 반응기는 수용액으로 완전히 채워져서 증기 공간이 존재하지 않는다. 기상 단량체, 및 수용성 단량체, 연쇄 이동제, 완충제, 염기, 중합 개시제, 계면활성제 등과 같은 다른 성분의 용액이 일정한 속도로 별개의 스트림으로 반응기에 공급된다. 공급 속도는 반응기 내의 평균 중합체 체류 시간이 일반적으로 0.2 내지 4 시간이 되도록 조절된다. 반응성 단량체에 대해 짧은 체류 시간이 이용되는 반면 퍼플루오로(알킬 비닐)에테르와 같은 덜 반응성인 단량체들은 더 많은 시간을 필요로 한다. 연속식 공정 반응 혼합물의 온도는 25 내지 130 °C, 바람직하게는 80 내지 120 °C의 범위내로 유지된다.

<69> 본 발명의 방법에서, 중합 반응 온도는 25 내지 130 °C의 범위내로 유지된다. 온도가 25 °C 미만이면 중합 반응 속도가 산업적 규모의 효율적인 반응에는 너무 느리고 온도가 130 °C를 초과하면 중합 반응을 유지하기 위해 요구되는 반응 압력이 실질적이기엔 너무 높게 된다.

<70> 중합 반응 압력은 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 1 내지 6.2 MPa로 조절된다. 반회분식 공정에서, 목적하는 중합 반응 압력은 초기에는 초기 충전물 중 기상 단량체의 양을 조절하여 달성되며, 반응의 개시 후에는 증가 기상 단량체 공급물을 조절하여 조절된다. 연속식 공정에서, 압력은 분산물 배출 라인 중 배압 조절기로 조절된다. 중합 반응 압력이 상기 범위내로 설정되는 이유는, 압력이 1 MPa 미만인 경우 중합 반응 시스템 내의 단량체의 농도가 충분한 반응 속도를 얻기에는 너무 낮기 때문이다. 게다가 분자량도 충분하게 증가되지 않는다. 압력이 10 MPa를 초과하는 경우 요구되는 고압 장치의 비용이 너무 크다.

<71> 형성된 불화 엘라스토머 공중합체의 양은 충전된 증가 공급물의 양과 대략 동일하며, 수성 매질 100 중량부 당 10 내지 30 중량부의 공중합체, 바람직하게는 20 내지 25 중량부의 공중합체의 범위이다. 공중합체 형성도를 상기 범위로 조절하는 이유는, 만일 그것이 10 중량부 미만이면 생산성이 바람직하지 않게 낮아지고, 30 중량부를 초과하면 고체 함량이 충분히 교반하기에는 너무 높아지기 때문이다.

<72> 본 발명의 중합 반응을 개시하는데 사용될 수 있는 수용성 과산화물은 예를 들어 과황화수소의 암모늄, 나트륨 또는 칼륨염을 들 수 있다. 산화환원형 개시에는 아황산나트륨과 같은 환원제가 과산화물에 더하여 추가로 존재할 수 있다. 상기 수용성 과산화물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 사용량은 일반적으로 중합체 100 중량부 당 0.01 내지 0.4 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 0.3 중량부의 범위 내에서 선택된다. 중합 반응 도중 불화 엘라스토머 중합체 사슬 말단의 일부는 상기 과산화물의 분해로 생성된 단편들로 캡핑된다.

<73> 임의로, 분산물에 응집제를 첨가함으로써 본 발명의 방법으로 제조된 불화 엘라스토머 분산물로부터 불화 엘라스토머 검 또는 크럼(crumb)을 단리할 수 있다. 업계에 공지된 임의의 응집제를 사용할 수 있다. 바람직하게는 응집제는 분산물 중에 함유된 계면활성제와 수용성 염을 형성하는 것으로 선택된다. 또는, 단리된 불화 엘라스토머 중에 침전된 계면활성제 염을 비말 동반시킨 후 불화 엘라스토머를 비스페놀계 경화제와 지연 경화시킬 수 있다.

<74> 한 단리 방법에서, 불화 엘라스토머 분산물의 pH를 4 미만으로 조절한 후 알루미늄염을 첨가하여 응집시킨다. 바람직하지 않은 불용성 수산화알루미늄이 4 초과 pH 값에서 형성된다. 응집제로서 유용한 알루미늄염의 예로는 황산알루미늄 및 화학식 $M'Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (식 중, M'는 리튬을 제외한 1가 양이온임)으로 표시되는 백반을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 생성된 응집된 불화 엘라스토머는 이어서 여과, 세척 및 건조될 수 있다. 이 단리 방법은 유화 중합 공정에 사용된 계면활성제가 장쇄 (즉 탄소수 4 초과) 퍼플루오로알킬기를 갖는 계면활성제 종을 상당량 함유하는 경우 특히 유용하다. 이 경우, 칼슘 또는 마그네슘염과 같은 다른 잠재적 응집제가 계면활성제와 불용성 염을 형성하여 용액으로부터 계면활성제가 강하하도록 하여 불화 엘라스토머 중에 비말 동반된다. 불화 엘라스토머로부터 대부분의 잔류 계면활성제를 세척해내도록 각별히 주의하여야 한다. 잔류 계면활성제는 후속하는 공정 및 불화 엘라스토머의 특성에 악영향을 미칠 수 있다.

<75> 알루미늄염 외에도 통상적인 응집제, 예컨대 칼슘염 (예를 들어 질산칼슘) 또는 마그네슘염 (예를 들어 황산마그네슘), 및 1가 양이온의 염의 일부 (예를 들어 염화나트륨 또는 염화칼륨)를 용이하게 사용하여, 단쇄 (즉 탄소수 2 내지 4) 퍼플루오로알킬기를 갖는 큰 분획의 종을 갖는 계면활성제를 이용하는 본 발명의 방법으로 제조된 불화 엘라스토머를 응집시킬 수 있다. 칼슘염, 마그네슘염 또는 상기 단쇄 계면활성제와 1가 양이온의 염은 수용성이며, 따라서 불화 엘라스토머로부터 쉽게 제거될 수 있다.

<76> 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 방법으로 제조된 경화성 불화 엘라스토머이다. 이 불화 엘라스토머는 일반적으로 성형된 후 밀봉재, 와이어 코팅, 호스 등과 같은 최종 생성물로 제조되는 도중 가황 처리된다. 적합한 가황 처리법은 경화제로서 예를 들어 폴리올, 폴리아민, 유기 과산화물, 유기 주석, 비스(아미노페놀), 테트라아민 또는 비스(티오아미노페놀) 화합물을 사용한다.

<77> 본 발명의 방법으로 제조한 불화 엘라스토머는 밀봉재, 와이어 코팅, 배관재 또는 적층물을 포함하는 많은 산업적 용도에 유용하다.

실시예

<78> 시험법

<79> 무니 점도 ML (1 + 10)은 1 분의 예열 시간 및 10 분의 로터 작동 시간으로 121 °C에서 L (라지) 형 로터로 ASTM D1646에 따라 측정하였다.

<80> 본 발명을 하기의 실시예로 보다 상세히 설명하나 이에 한정되는 것은 아니다.

<81> 실시예 1

<82> 120 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 본 발명의 연속식 유화 중합 방법으로 VF₂/HFP 불화 엘라스토머를 제조하였다. 탈이온수 중의 4.39 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄 (개시제), 2.04 g/h의 수산화나트륨 (계면활성제 중에 함유된 아세트산과 pH 완충 시스템을 형성함), 13.4 g/h의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량%의 활성 성분) 용액 및 2.40 g/h의 이소프로판올 (연쇄 이동제)로 이루어진 수용액을 10 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 1542 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF₂) 및 1176 g/h의 헥사플루오로프로필렌 (HFP)으로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 2.0 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 6 시간 동안 계속하였다. pH가 3.6이고 21.0 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 황산알루미늄 용액을 사용하여 불화 엘라스토머 크럼 생성물을 분리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크럼을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 생성물은 94.4 %의 총 전환율로 약 7.93 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 59.03 중량%의 VF₂ 단위체 및 40.97 중량%의 HFP 단위체를 함유하며 시차 주사 열량계 (DSC; 가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -18 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.78 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 48이었다.

<83> 비교예 A

<84> 120 °C의 잘 교반된 2.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 종래 기술의 연속식 유화 중합 방법으로 VF₂/HFP 불화 엘라스토머를 제조하였다. 탈이온수 중의 2.39 g/h의 과황산암모늄, 5.50 g/h의 인산나트륨 이염기 침수화물 (pH 완충제), 3.60 g/h의 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 (C-8 계면활성제) 및 1.55 g/h의 이소프로판올로 이루어진 수용액을 6 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 872 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF₂) 및 674 g/h의 헥사플루오로프로필렌 (HFP)으로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 1.5 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 4 시간 동안 계속하였다. pH가 3.85이고 19.5 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 황산알루미늄 용액을 사용하여 불화 엘라스토머 크럼 생성물을 분리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크럼을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 생성물은 92.3 %의 총 전환율로 약 5 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 59.3 중량%의 VF₂ 단위체 및 40.7 중량%의 HFP 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -18 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.94 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 47이었다.

<85> 실시예 2

<86> 115 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 본 발명의 연속식 유화 중합 방법으로 $VF_2/HFP/TFE$ 불화 엘라스토머 중합체를 제조하였다. 탈이온수 중의 3.74 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄, 2.33 g/h의 수산화나트륨, 13.4 g/h의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량%의 활성 성분) 용액 및 2.4 g/h의 이소프로판올로 이루어진 수용액을 10 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 632 g/h의 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 1147 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF_2) 및 939 g/h의 헥사플루오로프로필렌 (HFP)으로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 2.0 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 6 시간 동안 계속하였다. pH가 4.57이고 20.4 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 황산알루미늄 용액을 사용하여 불화 엘라스토머 크럼 생성물을 단리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크럼을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 95.6 %의 총 전환율로 약 15.35 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 생성물은 24.28 중량%의 TFE 단위체, 43.70 중량%의 VF_2 단위체 및 32.02 중량%의 HFP 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -13 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.72 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 62였다.

<87> 비교예 B

<88> 115 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 종래 기술의 연속식 유화 중합 방법으로 $VF_2/HFP/TFE$ 불화 엘라스토머를 제조하였다. 탈이온수 중의 3.59 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄, 8.30 g/h의 인산나트륨 이염기 칠수화물, 7.20 g/h의 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 및 2.30 g/h의 이소프로판올로 이루어진 수용액을 10 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 584 g/h의 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 1103 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF_2) 및 921 g/h의 헥사플루오로프로필렌 (HFP)으로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 2.0 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 6 시간 동안 계속하였다. pH가 3.5이고 19.3 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 황산알루미늄 용액을 사용하여 불화 엘라스토머 크럼 생성물을 단리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크럼을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 92.2 %의 총 전환율로 약 14 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 생성물은 24.0 중량%의 TFE 단위체, 44.3 중량%의 VF_2 단위체 및 31.7 중량%의 HFP 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -12 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.79 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 64였다.

<89> 실시예 3

<90> 110 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 본 발명의 연속식 유화 중합 방법으로 $VF_2/PMVE/TFE/BTFB$ 불화 엘라스토머를 제조하였다. 탈이온수 중의 10.32 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄, 4.53 g/h의 수산화나트륨 및 8.9 g/h의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량%의 활성 성분) 용액으로 이루어진 수용액을 10 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 667 g/h의 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 872 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF_2) 및 1138 g/h의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 (PMVE)로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 추가로 15 분 후, 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1 (BTFB)을 40.0 g/h의 속도로 첨가하였다. 2.0 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 6 시간 동안 계속하였다. pH가 3.87이고 20.7 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 묽은 황산으로 pH를 약 3으로 낮추고 황산알루미늄 용액으로 응집시켜 라텍스로부터 불화 엘라스토머 크럼 생성물을 단리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된

크림을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 96.0 %의 총 전환율로 약 15 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 생성물은 25.3 중량%의 TFE 단위체, 33.1 중량%의 VF₂ 단위체, 40.0 중량%의 PMVE 단위체 및 1.54 중량%의 BTFB 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -22 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.66 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 77이었다.

<91> 비교예 C

<92> 대체로 실시예 3의 방법에 따라 VF₂/PMVE/TFE/BTFB 불화 엘라스토머를 제조하였다. 본 비교예는 2.50 g/h의 퍼플루오로헥실에틸 술폰산 대신 5.40 g/h의 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트를 사용한 점에서 실시예 3의 방법과는 상이하다. 총 전환율은 92.61 %였다. 생성된 불화 엘라스토머는 33.96 중량%의 VF₂ 단위체, 25.82 중량%의 TFE 단위체, 38.61 중량%의 PMVE 단위체 및 1.6 중량%의 BTFB 단위체를 함유하며, DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -24 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.57 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 61이었다.

<93> 실시예 4

<94> 110 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 본 발명의 연속식 유화 중합 방법으로 VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP 불화 엘라스토머를 제조하였다. 탈이온수 중의 3.5 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄, 2.0 g/h의 수산화나트륨, 8.4 g/h의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량%의 활성 성분) 용액 및 2.4 g/h의 이소프로판올로 이루어진 수용액을 8 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 185 g/h의 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 1237 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF₂) 및 835 g/h의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 (PMVE)로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 추가로 15 분 후, 2-히드로펜타플루오로프로필렌 (2-HPFP)을 나머지의 기상 혼합물에 도입하고 68.5 g/h의 속도로 첨가하였다. 2.0 시간 후에, 생성된 불화 엘라스토머 라텍스의 회수를 개시하여 6 시간 동안 계속하였다. pH가 5.23 이고 22.6 중량%의 고체를 함유한 라텍스를 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 물은 황산으로 pH를 약 3으로 낮추고 황산알루미늄 용액으로 응집시켜 라텍스로부터 불화 엘라스토머 크림 생성물을 분리하였다. 응집된 불화 엘라스토머 중합체를 침강시키고 상청 유액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 2회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크림을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 중량% 미만으로 건조시켰다. 97.1 %의 총 전환율로 약 14 kg의 불화 엘라스토머를 회수하였다. 생성물은 8.2 중량%의 TFE 단위체, 54.1 중량%의 VF₂ 단위체, 35.9 중량%의 PMVE 단위체 및 1.84 중량%의 2-HPFP 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -30 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.89 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 53이었다.

<95> 비교예 D

<96> 대체로 실시예 4의 방법에 따라 종래 기술의 연속식 유화 중합 방법으로 VF₂/PMVE/TFE/2-HPFP 불화 엘라스토머를 제조하였다. 본 비교예는 계면활성제로서 2.50 g/h의 퍼플루오로헥실에틸 술폰산 대신 4.51 g/h의 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트를 사용한 점에서 실시예 4의 방법과는 상이하다. 총 전환율은 96.6 %였다. 불화 엘라스토머 생성물은 54.31 중량%의 VF₂ 단위체, 8.22 중량%의 TFE 단위체, 35.80 중량%의 PMVE 단위체 및 1.67 중량%의 2-HPFP 단위체를 함유하며, DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -28 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.87 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 53이었다.

<97> 실시예 5

<98> 60 °C의 잘 교반된 반응 용기 내에서 본 발명의 반회분식 유화 중합 방법으로 TFE/P/VF₂ 불화 엘라스토머를 제조하였다. 33 리터의 수직 진탕 반응기에 20 리터의 탈이온, 탈산소수, 548 g의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량%의 활성 성분) 용액 및 15 g의 수산화나트륨을 배합하였다. 반응기를 60 °C로 가열한 후 75.0 중량%의 TFE, 20.0 중량%의 VF₂ 및 5.0 중량%의 프로필렌 (P)의 혼합물로 2.07 MPa로 가압하였다. 이어서 10 중량%의 과황산암모늄/2.5 중량%의 수산화나트륨 개시제 용액의 250 mL의 분취량을 첨가하였다.

70.0 중량%의 TFE, 10.0 중량%의 VF₂ 및 20.0 중량%의 프로필렌의 혼합물을 반응기에 배합하여 중합 반응 내내 2.07 MPa의 압력을 유지하였다. 개시제 용액을 반응 종결시까지 5 ml/시간의 속도로 연속적으로 공급하였다. 총 8920 g의 단량체 혼합물을 반응기에 공급한 후, 단량체의 첨가를 중지하고 반응기를 잔류 단량체로 퍼어징하였다. 전체 반응 시간은 23 시간이었다. 생성된 불화 엘라스토머 라텍스에 황산알루미늄 용액을 첨가하여 응집시키고 불화 엘라스토머 크럼을 탈이온수로 세척하였다. 크럼을 60 °C에서 2 일간 건조시켰다. 불화 엘라스토머 생성물은 68 중량%의 TFE 단위체, 16 중량%의 VF₂ 단위체 및 16 중량%의 P 단위체를 함유하며 DSC (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -1 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 무니 점도 ML (1 + 10)은 37이었다.

<99> 비교예 E

<100> 60 °C의 잘 교반된 반응 용기 내에서 종래 기술의 반회분식 유화 중합 방법으로 TFE/P/VF₂ 불화 엘라스토머를 제조하였다. 33 리터의 수직 진탕 반응기에 20 리터의 탈이온, 탈산소수, 300 g의 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트 및 90 g의 인산나트륨 이염기 칠수화물을 배합하였다. 반응기를 60 °C로 가열한 후 75.0 중량%의 TFE, 20.0 중량%의 VF₂ 및 5.0 중량%의 프로필렌 (P)의 혼합물로 2.07 MPa로 가압하였다. 이어서 10 %의 과황산암모늄 개시제 용액의 250 ml의 분취량을 첨가하였다. 70.0 중량%의 TFE, 10.0 중량%의 VF₂ 및 20.0 중량%의 프로필렌의 혼합물을 반응기에 배합하여 중합 반응 내내 2.07 MPa의 압력을 유지하였다. 개시제 용액을 반응 종결시까지 5 ml/시간의 속도로 연속적으로 공급하였다. 총 8980 g의 단량체 혼합물을 반응기에 공급한 후, 단량체의 첨가를 중지하고 반응기를 잔류 단량체로 퍼어징하였다. 전체 반응 시간은 29 시간이었다. 생성된 불화 엘라스토머 라텍스에 황산알루미늄 용액을 첨가하여 응집시키고 불화 엘라스토머 크럼을 탈이온수로 세척하였다. 크럼을 60 °C에서 2 일간 건조시켰다.

<101> 실시예 6

<102> 본 발명의 반회분식 유화 중합 방법으로 요오드 말단기를 갖는 VF₂/HFP/TFE 불화 엘라스토머를 다음과 같이 제조하였다. 40 리터의 반응기에 229.6 g의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량% 활성 성분), 20.6 g의 10 % 암모니아수 및 24,922 g의 탈이온, 탈산소수의 용액을 배합하였다. 반응기를 80 °C로 가열하고 진탕한 후, 43.5 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 54.3 몰%의 헥사플루오로프로펜 및 2.2 몰%의 테트라플루오로에틸렌의 혼합물 1030 g으로 가압하였다. 가압 종결시 반응기 압력은 1.48 MPa였다. 1 % 과황산암모늄 및 5 %의 인산 이나트륨 칠수화물의 용액 40.0 g을 반응기에 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 반응기의 압력이 감소하면 66.2 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 16.9 몰%의 헥사플루오로프로펜 및 16.9 몰%의 테트라플루오로에틸렌의 혼합물을 반응기에 공급하여 압력을 1.48 MPa로 유지하였다. 추가의 개시제를 반응기에 공급하여 중합 반응을 계속하였다. 단량체의 90 g의 소비에 상응하는, 1 % 과황산암모늄/5 % 인산 이나트륨 칠수화물 용액을 추가로 10.0 g 첨가한 후, 49.3 몰%의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 34.8 몰%의 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 12.6 몰%의 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄 및 3.3 몰%의 1,10-디요오도퍼플루오로데칸의 혼합물 14.5 ml를 반응기에 배합하였다. 8,333 g의 단량체의 소비 및 19.1 시간에 상응하는, 총 136 g의 1 % 과황산암모늄/5 % 인산 이나트륨 칠수화물 용액을 첨가한 후, 반응기로의 단량체의 공급을 중단하고 반응기 내의 압력을 대기압으로 감소시켰다. 생성된 불화 엘라스토머 라텍스를 200 g의 2 % 황산알루미늄 용액으로 응집시키고 탈이온수로 세척한 후 70 °C에서 2 일간 건조시켰다. 불화 엘라스토머는 66.3/17.0/16.7 몰%의 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로펜/테트라플루오로에틸렌의 조성을 갖고 유리 전이 온도는 -17.9 °C (DSC 반곡점)였으며 무니 점도 ML (1+10)은 58이었다.

<103> 상기 불화 엘라스토머를 3 phr의 MgO, 6 phr의 Ca(OH)₂, 1.9 phr의 VC-50 (듀폰 다우 엘라스토마스사 (DuPont Dow Elastomers)로부터 구입 가능한 비스페놀 AF 경화제 및 가속제의 혼합물) 및 30 phr의 카본블랙과 함께 벤버리 혼합기 내에서 배합하였다. 생성된 조성물을 슬라브로 성형하고 177 °C로 10 분간 경화시킨 후 232 °C에서 16 시간 동안 후경화시켰다. 경화된 슬라브의 물리적 특성을 ASTM D412에 따라 측정하였으며, M₁₀₀은 636 psi (4.39 MPa)이고 인장 강도는 1758 psi (12.12 MPa)였으며, 파단 신장은 271 %이고 경도 (Shore A)는 72였다.

<104> 실시예 7

<105> 본 발명의 반회분식 유화 중합 방법으로 요오드 말단기를 갖는 VF₂/PMVE/TFE 불화 엘라스토머를 다음과 같이 제

조하였다. 40 리터의 반응기에 229.6 g의 Zonyl (등록상표) FS-62 불화 계면활성제 (25 중량% 활성 성분), 20.6 g의 10 % 암모니아수 및 24,922 g의 탈이온, 탈산소수의 용액을 배합하였다. 반응기를 80 °C로 가열하고 진탕한 후, 67.0 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 29.9 몰%의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 3.1 몰%의 테트라플루오로에틸렌의 혼합물 1100 g으로 가압하였다. 가압 종결시 반응기 압력은 1.83 MPa였다. 1 % 과황산암모늄 및 5 %의 인산 이나트륨 칠수화물의 용액 35.0 g을 반응기에 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 반응기의 압력이 감소하면 73.0 몰%의 비닐리덴 플루오라이드, 18.2 몰%의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르 및 8.8 몰%의 테트라플루오로에틸렌의 혼합물을 반응기에 공급하여 압력을 1.83 MPa로 유지하였다. 추가의 개시제를 반응기에 공급하여 중합 반응을 계속하였다. 단량체의 90 g의 소비에 상응하는, 1 % 과황산암모늄/5 % 인산 이나트륨 칠수화물 용액을 추가로 40.0 g 첨가한 후, 49.3 몰%의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 34.8 몰%의 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 12.6 몰%의 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄 및 3.3 몰%의 1,10-디요오도퍼플루오로데칸의 혼합물 17.0 ml를 반응기에 배합하였다. 8,333 g의 단량체의 소비 및 20.6 시간에 상응하는 총 108 g의 1 % 과황산암모늄/5 % 인산 이나트륨 칠수화물 용액을 첨가한 후, 반응기로의 단량체의 공급을 중단하고 반응기 내의 압력을 대기압으로 감소시켰다. 생성된 불화 엘라스토머 라텍스를 200 g의 2 % 황산알루미늄 용액으로 응집시켰다. 불화 엘라스토머 크럼을 탈이온수로 세척한 후 70 °C에서 2 일간 건조시켰다. 생성된 불화 엘라스토머는 75.5/17.9/6.6 몰%의 비닐리덴 플루오라이드/퍼플루오로(메틸 비닐)에테르/테트라플루오로에틸렌의 조성을 갖고 유리 전이 온도는 -31.9 °C (DSC 반곡점)였으며 무니 점도 ML (1+10)은 41이었다.

<106> 실시예 8

<107> 40 리터의 반응기에 125.0 g의 Forafac (등록상표) 1033D (아토피나사로부터 구입 가능한 퍼플루오로헥실에틸술폰산의 30 % 용액), 27.7 g의 인산 이나트륨 칠수화물 및 24,847.3 g의 탈이온, 탈산소수의 용액을 배합하였다. 반응기를 80 °C로 가열하고 진탕한 후, 39.3 몰%의 테트라플루오로에틸렌 및 60.7 몰%의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르의 기상 혼합물 2260 g으로 가압하였다. 가압 종결시 반응기 압력은 2.17 MPa였다. 1 % 과황산암모늄 및 5 %의 인산 이나트륨 칠수화물의 용액 40.0 g을 반응기에 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 반응기의 압력이 감소하면 64.2 몰%의 테트라플루오로에틸렌 및 35.8 몰%의 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르의 혼합물을 반응기에 공급하여 압력을 2.17 MPa로 유지하였다. 추가의 개시제를 반응기에 공급하여 중합 반응을 계속하였다. 단량체 90.0 g을 반응기에 충전한 후, 49.3 몰%의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 34.8 몰%의 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 12.6 몰%의 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄 및 3.3 몰%의 1,10-디요오도퍼플루오로데칸의 혼합물 14.5 ml를 반응기에 배합하였다. 8,333 g의 단량체의 소비 및 17.0 시간의 경과 시간에 상응하는, 총 67 g의 1 % 과황산암모늄/5 % 인산 이나트륨 칠수화물 용액을 첨가한 후, 반응기로의 단량체의 공급을 중단하고 반응기 내의 압력을 대기압으로 감소시켰다. 생성된 라텍스를 황산으로 pH 2.3으로 산성화시키고 2 %의 황산알루미늄 용액 250 g으로 응집시킨 후 탈이온수로 세척하고 70 °C에서 2 일간 건조시켰다. 생성된 중합체는 67.3/32.7 몰 분획의 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(메틸 비닐)에테르의 공중합된 단위체의 조성을 갖고, 유리 전이 온도는 0.8 °C (DSC 반곡점)였으며 무니 점도 ML (1 + 10)은 39였다.

<108> 실시예 9

<109> 120 °C의 잘 교반된 4.0 리터의 스테레스강 액상 완전 반응 용기 내에서 연속식 유화 중합 반응으로 본 발명의 VF₂/HFP 중합체를 제조하였다. 탈이온수 중 4.4 g/시간 (g/h)의 과황산암모늄, 12.8 g/h의 인산나트륨 이염기 칠수화물, 3.0 g/h의 활성 성분 Forafac 1033D 불화 계면활성제 (아토피나사 제조) 및 2.4 g/h의 이소프로판올로 이루어진 수용액을 10 L/시간의 속도로 반응기에 공급하였다. 반응기의 압력을 배출 라인의 배압 조절 밸브로 6.2 MPa로 조절하면서 액체-만충 수준으로 유지하였다. 30 분 후, 격막 압축기를 통해 공급된 1538 g/h의 비닐리덴 플루오라이드 (VF₂) 및 1150 g/h의 헥사플루오로프로필렌 (HFP)으로 이루어지는 기상 단량체 혼합물을 도입하여 중합 반응을 개시하였다. 2.0 시간 후에, 배출된 분산물을 6 시간 동안 회수하였다. pH가 4.0이고 20.2 중량%의 고체를 함유한 배출 중합체 분산물을 대기압하에서 탈기 용기 내의 잔류 단량체로부터 분리하였다. 황산칼륨알루미늄 용액을 사용하여 불화 엘라스토머 생성물을 단리하였다. 응집된 중합체를 침강시키고 상청 용액을 제거한 후 중합체를 수중에서 재슬러리화시켜 3회 세척한 후 여과하였다. 습윤된 크럼을 약 50 내지 65 °C의 공기 오븐 내에서 함습량 1 % 미만으로 건조시켰다. 94.1 %의 총 전환율로 약 15 kg의 중합체를 회수하였다. 59.58 중량%의 VF₂ 단위체 및 40.42 중량%의 HFP 단위체를 포함하는 생성물은 시차 주사 열량계 (가열 방식, 10 °C/분, 전이 반곡점)로 측정하여 -17 °C의 유리 전이 온도를 갖는 무정형 엘라스토머였다. 이 엘라스토머의 고유 점도는 메틸 에틸 케톤 중 30 °C에서 측정하여 0.82 dL/g이었고 무니 점도 ML (1 + 10)은 51이었다.