



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월09일
 (11) 등록번호 10-1378422
 (24) 등록일자 2014년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 214/18 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)
 C08F 8/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7017419
 (22) 출원일자(국제) 2007년01월15일
 심사청구일자 2011년11월28일
 (85) 번역문제출일자 2008년07월17일
 (65) 공개번호 10-2008-0091770
 (43) 공개일자 2008년10월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/050350
 (87) 국제공개번호 WO 2007/082867
 국제공개일자 2007년07월26일
 (30) 우선권주장
 MI2006A 000083 2006년01월19일 이탈리아(IT)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003160616 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
 (72) 발명자
트리울지 프란체스코
 이탈리아공화국 I-20127 밀라노 비아 에프. 티, 마리네퍼 3
알바노 마르케리타
 이탈리아공화국 I-20131 밀라노 비아 도나텔로 21
스탕가 밀레나
 이탈리아공화국 I-21040 오리기오 (바레세) 비아 알라 카스시나무쉬오나 26
 (74) 대리인
조의제

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 강희만

(54) 발명의 명칭 **플루오로엘라스토머**

(57) 요약

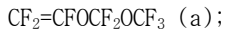
-49℃ 이하, 더욱 바람직하게는 -50℃ 이하의 유리전이 온도를 가지면서, 다음 조성(몰%)을 갖는 VDF 경화가능 플루오로엘라스토머이어서: A) 25% 내지 50%, 바람직하게는 30% 내지 45%의 다음 식의 모노머:CF₂=CFOCF₂OCF₃ (a); B) 75% 내지 50%, 바람직하게는 70% 내지 55%의 양으로 최소한 하나의 에틸렌 불포화를 갖는 하나 이상의 (퍼)플루오르화 코모노머; 이들 코모노머는 총 모노머 몰 기준으로 70% 내지 75%의 양으로 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 포함하고; 상기 모노머들의 몰%의 합계는 100%이고; 상기 플루오로엘라스토머는 발명의 상세한 설명에서 보고된 방법의 검출 한계 이하로, 폴리머 내에서 -COF 말단 폴리머 기를 가짐.

특허청구의 범위

청구항 1

-49℃ 이하의 유리전이 온도를 가지면서, 다음 조성(몰%)을 갖는 VDF 경화가능 플루오로엘라스토머이어서:

A) 25% 내지 50%의 다음 식의 모노머:



B) 75% 내지 50%의 양으로 최소한 하나의 에틸렌 불포화를 갖는 하나 이상의 (피)플루오르화 코모노머;

이들 코모노머는 총 모노머 몰 기준으로 70% 내지 75%의 양으로 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 포함하고;

상기 모노머들의 몰%의 합계는 100%이고;

상기 플루오로엘라스토머는 다음 방법의 검출 한계 이하로, 1,900-1,830 cm^{-1} 에서 -COF 말단 폴리머 기를 가지고; 모노머의 중합 말기에, 상기 폴리머를 동결 및 이후의 해동에 의한 응석(coagulation)을 통해 분리하고; 이후 이 폴리머를 탈이온수로 두 번 세척하고, 스토브에서 일정 중량이 될 때까지 건조하고; -COF 말단 폴리머 기를 초기에 4000 cm^{-1} 와 400 cm^{-1} 사이에서 스캐닝함으로써 50 내지 300 마이크로 두께를 갖는 폴리머 필름 상에서 FT-IR 분광학에 의해 결정하여 초기 스펙트럼을 얻고, 이 필름을 암모니아 증기로 포화된 환경에서 12 시간동안 유지하고, 이후 초기 IR 스펙트럼의 동일한 조건 하에서 IR 최종 스펙트럼을 기록하고; 초기 스펙트럼으로부터 최종 스펙트럼을 감산하여, "차이 스펙트럼"을 얻고, 이를 다음 식에 의해 정규화시키고:

$$\text{"차이 스펙트럼"} / [\text{필름 중량(g)} / \text{필름 면적}(cm^2)]$$

이후, 암모니아 증기와 반응한 -COF 말단기에 관련된 광학 밀도를 측정하고, M. Pianca 등 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84(참고 문헌으로서 본명세서에 포함됨)의 73쪽 표 1에 보고된 감광 계수를 사용하여 폴리머의 mmoles/kg으로 전환시키고; 이 방법의 검출 한계는 0.05 mmoles/kg이고;

40몰%의 (a) 모노머 및 60몰%의 VDF로부터 형성된 조성은 제외되는 VDF 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 2

제 1항에 있어서, VDF와 다른 코모노머 B)는:

- C_2-C_8 퍼플루오로올레핀;

- 식 $CF_2=CFOR_f$, 식 중 R_f 는 C_1-C_2 퍼플루오로알킬, 의 퍼플루오로알킬비닐에테르

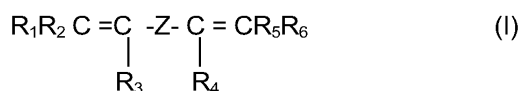
로부터 선택되는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 3

제 2항에 있어서, VDF와 다른 코모노머 B)는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 또는 퍼플루오로메틸비닐에테르(MVE)인 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 4

제 1항에 있어서, 일반식(I):



식 중: $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 는 서로 같거나 다르고, H 또는 C_1-C_5 알킬;

Z는 산소 원자를 함유하고, 최소한 부분적으로 불소화된 C_1-C_{18} 선상 또는 분지상 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼, 또는 (피)플루오르폴리옥시알킬렌 라디칼,

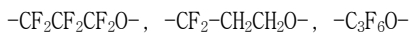
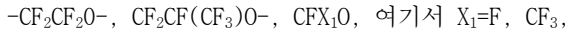
의 비스-올레핀으로부터 유래한 단위를 포함하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 5

제 4항에 있어서, 일반식(I)의 비스-올레핀으로부터 유래한 폴리머 골격 내 단위의 양은 기초 플루오로엘라스토머 구조를 구성하는 100 몰의 모노머 단위 당 0.01 내지 1.0몰%; 모노머 총합은 100%인 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 6

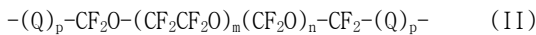
제 4항에 있어서, 식(I)에서, Z는 C₄-C₁₂, 퍼플루오로알킬렌 라디칼이고, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 H이고; Z가 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼일 때, Z는 다음으로부터 선택된 단위:



를 함유하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 7

제 4항에 있어서, Z는 다음 식:

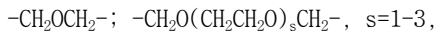


식 중 Q는 C₁-C₁₀ 알킬렌 또는 옥시알킬렌 라디칼; p는 0 또는 1; m 및 n은 m/n비가 0.2와 5 사이이고, 상기 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼의 분자량이 500-10,000 범위 내가 되도록 하는 숫자임,

을 갖는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 8

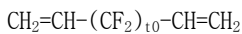
제 7항에 있어서, Q는:



으로부터 선택되는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 9

제 4항에 있어서, 비스-올레핀은 다음 식:

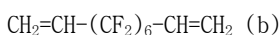


식 중 t0는 6 내지 10의 정수,

을 갖는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 10

제 4항에 있어서, 비스-올레핀은 다음 식:



을 갖는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 총 폴리머 중량에 대해 0.001 내지 5중량%의 양으로 요오드를 함유하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 12

제 11항에 있어서, 요오드 원자는 사슬 내 또는 말단 위치에 존재하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 13

제 11항에 있어서, 사슬 내에 및 말단 위치에서, 요오드와 택일적으로 또는 함께 브롬이 존재하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 14

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로엘라스토머 + 반결정성 (피)플루오로-폴리머의 혼합물의 총 건조 중량에 대해 0 내지 70 중량%의 양으로 혼합물 내에 반결정성 (피)플루오로-폴리머를 포함하는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 15

제 14항에 있어서, 반결정성 (피)플루오로-폴리머는 0.01% 내지 10몰%의 양으로, 최소한 하나의 에틸렌 타입의 불포화를 함유하는 하나 이상의 모노머와 함께, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 호모폴리머, 또는 TFE 코폴리머에 의해 구성되고, 에틸렌 불포화를 갖는 상기 코모노머는 수소화 및 불소화 타입인 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 16

제 15항에 있어서, 수소화 코모노머는 에틸렌, 프로필렌, 아크릴 모노머, 스티렌 모노머로부터 선택되는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 17

제 15항에 있어서, 플루오르화 코모노머는:

- C₃-C₈ 퍼플루오로올레핀;
- C₂-C₈ 수소화 플루오로올레핀; CH₂=CH-R_f 퍼플루오로알킬에틸렌, 식 중 R_f는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬;
- C₂-C₈ 클로로- 또는 브로모- 또는 요오도-플루오로올레핀;
- CF₂=CFOR_f (피)플루오로알킬비닐에테르 (PAVE), 여기서 R_f는 C₁-C₆ (피)- 플루오로알킬;
- CF₂=CFOX (피)플루오로-옥시알킬비닐에테르, 여기서 X는: C₁-C₁₂ 알킬, 또는 C₁-C₁₂ 옥시알킬, 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C₁-C₁₂ (피)플루오로-옥시알킬; 플루오로디옥솔

로부터 선택되는 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 18

제 15항에 있어서, 코모노머는 PAVE 또는 플루오로디옥솔인 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 플루오로엘라스토머는 -49℃ 이하℃의 Tg를 갖고 몰%로:

- 2 내지 50%의 모노머 a);
- 2 내지 35%의 식:

CF₂=CFOCF₂OCF₂CF₂OCF₃를 갖는 비닐에테르 (a1) MOVE 2;를 함유하고, 여기서 코모노머 B)는 모노머 몰 %의 100%

가 되도록 하는 나머지 양인 경화가능 플루오로엘라스토머.

청구항 22

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 경화가능 플루오로엘라스토머로부터 얻어질 수 있는 경화된 플루오로엘라스토머.

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본발명은 -49℃ 이하, 바람직하게는 -50 이하의 Tg, 및 고온 및 저온 모두에서 넓은 범위의 온도에서 기계적 특성 및 압축 세트의 향상된 조합을 나타내는 VDF 플루오로엘라스토머에 관한 것이다.
- [0002] 더욱 상세하게는, 본발명은 -50 이하의 Tg를 갖고 실질적으로 -COF 말단기 없고, 이들 말단기는 이후에 표시된 방법에 의해 검출가능한 플루오로엘라스토머에 관한 것이다. 본발명의 플루오로엘라스토머는 Mooney 점도에 의해 나타낸 바와 같은 향상된 분자량을 나타내고, 향상된 생산성을 나타내는 중합 공정에 의해 얻어질 수 있다.
- [0003] 플루오로엘라스토머는 그의 열적 및 기계적 저항성 특성, 우수한 기계적 특성 및 압축 세트로 인해, 자동차, 항공우주, 오일, 석유화학 및 전기 산업에서 특히 유용한 폴리머로서 널리 공지되어 있다. 그렇지만, 이들 폴리머는 고온 및 저온 모두에서, 넓은 온도 범위에서 상기 특성의 조합의 향상성을 나타낼 것이 요구된다.
- [0004] 다양한 플루오로엘라스토머가 선행 기술에서 공지되어 있지만, -COF 폴리머 말단기 값은 보고되어 있지 않다. 출원인은 심도있는 연구 끝에, 폴리머가 -COF 말단기를 가질 때, 플루오로엘라스토머는 높은 기계적 및 탄성체 특성을 나타내지 않는다는 점을 발견하였다.
- [0005] 다양한 선행 기술 플루오로엘라스토머에 대해, 유리 전이 온도(Tg)가 보고되었다. 그렇지만, -49℃ 이하의 Tg, 바람직하게는 -50 이하의 낮은 Tg와, 향상된 기계적 및 탄성체 특성의 조합은 얻어지지 않았다.

배경기술

- [0006] USP 6,294,627호는 다음 식의 퍼플루오르화된 에테르를 함유하는 VDF 플루오로엘라스토머를 기술한다:
- [0007] $CF_2=CFO-(CF_2)_{mo}-(O(CF_2)_{po})_{no}-OR_f^1$
- [0008] 식 중 R_f^1 는 C₁-C₄ 알킬 퍼플루오르화 기, mo=1-4, no=0-6 및 po=1-2. 이들 코폴리머는 -50 이하의 Tg 및 최소한 2의 산소/탄소(O/C) 비를 갖는다. 이 특허에 따르면, O/C 비가 높을수록 Tg가 낮아진다. 그렇지만, O/C 비 변화의 영향은 정성적이지 정량적이지 않다. 사실, Tg는 다른 인자들, 예를 들면 분자량 및 코폴리머 내 다른 코모노머, 예를 들면 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 존재, 및 코폴리머 시퀀스의 길이를 통해서도 변할 수 있다. 이 특허에 따르면, O/C 비를 증가시키기 위해 최소한 두 개의 방법을, 선택적으로 조합하여 사용할 수 있다: 더 많은 산소 원자를 갖기 위해 측쇄기(부가 기)를 연장시키거나, 또는 코폴리머 내 퍼플루오로알콕시비닐에테르의 몰%를 증가시키는 것. 더 많은 산소 원자를 함유하는 측쇄 단위를 증가시킴으로써, 무정형 코폴리머의 Tg는 감소한다는 것은 널리 공지되어 있다. 그렇지만, 긴 측쇄를 갖는 비닐에테르 사용함으로써 비닐에테르 반응성을 극적으로 감소시키는 단점이 있다. 그러므로, 고분자량을 갖는, 그리하여 우수한 기계적 특성을 갖는 폴리머를 얻는 것은 어렵거나 거의 불가능하다. 폴리머 내 상기 비닐에테르의 양을 증가시킴으로써, -50℃ 이하의 매우 낮은 Tg를 가지지만, 나쁜 기계적 특성을 갖는다.
- [0009] 상기한 바와 같이, 측쇄 내 산소 원자 수를 증가시키는 것, 예를 들면 USP 6,294,627호에서와 같이 2 개 이상의 산소 원자를 갖는 것은, 퍼플루오로알콕시비닐에테르 반응성을 극적으로 감소시킨다. 이로 인해, 충분히 높은 분자량 및 그리하여 우수한 기계적 및 밀봉 특성을 가지는 퍼플루오로알콕시비닐에테르의 높은 몰%를 함유하는 폴리머를 얻는 것이 어렵다.
- [0010] 퍼플루오로알콕시비닐에테르를 사용하여 얻어지는 것보다 더 낮은 Tg를 갖는 플루오로엘라스토머 폴리머를 얻기

위해 특정 부류의 퍼플루오르화 비닐 에테르를 사용할 수 있다는 것이 EP 1,148,072에 공지되어 있다. 출원인에 의해 수행된 시험은, 약 30몰%의 양의 모노머 MOVE1 $CF_2=CF-O-CF_2-O-CF_2CF_3$ 를 사용함으로써, 우수한 기계적 특성을 가지면서 $-44^\circ C$ 의 T_g 를 갖는 플루오로엘라스토머가 얻어진다는 것을 보여주었다. MOVE 1 함량을 예를 들면 약 40몰%로 증가시킴으로써, T_g 는 $-47^\circ C$ 이지만, 기계적 특성은 매우 불량하다.

[0011] 유럽 특허 EP 1,621,557호는 $-35^\circ C$ 이하의 T_g 및 고온 및 저온 모두에서, 넓은 온도 범위에서 기계적 및 밀봉 특성의 향상된 조합을 나타내는 VDF 플루오로엘라스토머를 기술한다. 바람직한 플루오로엘라스토머는 다음 모노머(몰%)를 포함한다: 1% 내지 99%의 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (모노머 a)) 및 1% 내지 99%, 바람직하게는 1% 내지 95%의 최소한 하나의 에틸렌 불포화를 갖는 하나 이상의 (퍼)플루오르화 코모노머. 상기 코모노머는 플루오로엘라스토머를 가지기 위해 모노머 총 몰 기준으로 1 내지 85몰%의 비닐리텐 플루오라이드(VDF)를 포함한다. 이 특허출원의 실시예 2는 75%의 모노머 a) 및 25%의 VDF를 함유하고(몰%), $T_g=-54.3^\circ C$ 인 코폴리머를 개시한다. 실시예 4는 21%의 모노머 a) 및 79%의 VDF를 함유하고(몰%), $T_g=-49^\circ C$ 이하인 코폴리머를 개시한다. 매우 높은 몰 양의 모노머 a)의 사용 없이, $-49^\circ C$ 이하의 T_g , 바람직하게는 -50 이하의 T_g 를 얻는데 필요한 비닐에테르 코모노머 양은 나타나 있지 않다. 사실, 상업적 견지에서, 낮은 양, 특히 75몰%보다 훨씬 낮은 양의 모노머 a)를 사용함으로써 바람직하게는 $-50^\circ C$ 이하의 T_g 를 갖는 이용가능한 폴리머를 갖는 것이 필요하다. 사실, 산업적인 관점에서 이것은 불리한데, 모노머 a)의 퍼플루오로알콕시비닐에테르는 매우 고가이기 때문이다.

[0012] EP 1,304,341는 식 $CFX_A=CFX_AOCF_2OR_A$, 식 중 $X_A=F, H$; R_A 는 C_2-C_6 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로옥시알킬 또는 C_5-C_6 시클릭 (퍼)플루오로알킬임, 의 플루오로알콕시비닐에테르를 함유하는 플루오로엘라스토머를 기술한다. 특히 다음의 퍼플루오로알콕시비닐에테르가 기술되어 있다: $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE1) 및 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (MOVE2). 실시예에서, 19% 이하의 이들 퍼플루오로알콕시비닐에테르를 함유하는 플루오로엘라스토머가 기술되어 있다. 출원인에 의해 수행된 시험은 상기 플루오로엘라스토머가 -COF 타입의 폴리머 말단기를 가지고 있음을 보여주었다. 상기한 바와 같이 이들 말단기는 고온에서 기계적 특성 및 상기 폴리머의 열저항성을 나쁘게 한다.

[0013] 다음 특성을 조합을 갖는 이용가능한 플루오로엘라스토머를 가질 필요가 있었다:

[0014] - $-49^\circ C$ 이하, 더욱 바람직하게는 $-50^\circ C$ 이하의 T_g ;

[0015] - 우수한 기계적 및 밀봉 특성;

[0016] - 공중합체를 제조하기 위해 25%-50%, 바람직하게는 30%-45% 범위의 감소된 양의 비닐에테르 모노머.

[0017] 출원인은 상기한 기술적 과제를 해결하는 플루오로엘라스토머를 놀랍게도 예측할 수 없이 발견하였다.

발명의 상세한 설명

[0018] 본발명의 목적은 $-49^\circ C$ 이하, 더욱 바람직하게는 $-50^\circ C$ 이하의 유리전이 온도를 가지면서, 다음 조성(몰%)을 갖는 VDF 경화가능 플루오로엘라스토머이다:

[0019] A) 25% 내지 50%, 바람직하게는 30% 내지 45%의 다음 식의 모노머:

[0020] $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (a);

[0021] B) 75% 내지 50%, 바람직하게는 70% 내지 55%의 양으로 최소한 하나의 에틸렌 불포화를 갖는 하나 이상의 (퍼)플루오르화 코모노머;

[0022] 이들 코모노머는 총 모노머 몰 기준으로 70% 내지 75%의 양으로 비닐리텐 플루오라이드(VDF)를 포함하고;

[0023] 상기 모노머들의 몰%의 합계는 100%이고, 상기 플루오로엘라스토머는 다음 방법의 검출 한계 이하로, $1,900-1,830\text{ cm}^{-1}$ 에서 -COF 말단 폴리머 기를 가지고; 모노머의 중합 말기에, 상기 폴리머를 동결 및 이후의 해동에 의한 응축(coagulation)을 통해 분리하고; 이후 이 폴리머를 탈이온수로 두 번 세척하고, 스토브에서 일정 중량이 될 때까지 건조하고; -COF 말단 폴리머 기를 초기에 4000 cm^{-1} 와 400 cm^{-1} 사이에서 스캐닝함으로써 50 내지 300 마이크로 두께를 갖는 폴리머 필름 상에서 FT-IR 분광학에 의해 결정하여 초기 스펙트럼을 얻고, 이 필름을 압모니아 증기로 포화된 환경에서 12 시간동안 유지하고, 이후 초기 IR 스펙트럼의 동일한 조건 하에서 IR 최종 스펙트럼을 기록하고; 초기 스펙트럼으로부터 최종 스펙트럼을 감산하여, " 차이 스펙트럼"을 얻고, 이를 다음 식

에 의해 정규화시키고:

[0024]

"차이 스펙트럼"/[필름 중량(g)/필름 면적(cm²)]

[0025]

이후, 암모니아 증기와 반응한 -COF 말단기에 관련된 광학 밀도를 측정하고, M. Pianca 등 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84(참고 문헌으로서 본명세서에 포함됨)의 73쪽 표 1에 보고된 감광 계수를 사용하여 폴리머의 mmols/kg으로 전환시키고; 이 방법의 검출 한계는 0.05 mmols/kg이다.

[0026]

더욱 상세하게는, 폴리머 내 -COF 말단기의 양은 Nicolet® Nexus FT-IR 장비(256 스캐닝, 2 cm⁻¹ 해상도)를 사용하여 결정된다.

[0027]

상기한 바와 같이 본발명의 폴리머는 1,900-1,830 cm⁻¹에서 잔류 -COF 말단기의 어떠한 밴드도 나타내지 않는다.

[0028]

바람직하게는 본발명의 플루오로엘라스토머에서 40몰%의 (a) 모노머 및 60몰%의 VDF로부터 형성된 조성은 제외된다.

[0029]

본발명의 플루오로엘라스토머에서 VDF와 다른 코모노머 B)는 다음으로부터 선택된다:

[0030]

- C₂-C₈ 퍼플루오로올레핀, 예를 들면 TFE, 헥사플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부텐;

[0031]

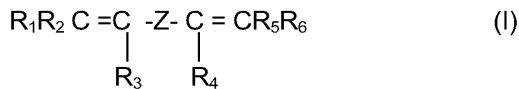
- 식 CF₂=CFORf, 식 중 Rf는 C₁-C₂ 퍼플루오로알킬, 바람직하게는 Rf=CF₃, 의 퍼플루오로알킬비닐에테르.

[0032]

VDF와 다른 바람직한 코모노머 B)는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및/또는 퍼플루오로메틸비닐에테르(MVE)이다.

[0033]

본발명에 따른 플루오로엘라스토머는 일반식(I)의 비스-올레핀으로부터 유래한 단위를 또한 바람직하게는 포함한다:



[0034]

식 중: R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 서로 같거나 다르고, H 또는 C₁-C₅ 알킬이고;

[0036]

Z는 본출원인에 의한 EP 661,304에서 기술된 바와 같이 임의로 산소 원자를 함유하고 바람직하게는 최소한 부분적으로 불소화된 C₁-C₁₈ 선상 또는 분지상 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼이다.

[0037]

일반식(I)의 비스-올레핀으로부터 유래한 폴리머 골격 내 단위의 양은 기초 플루오로엘라스토머 구조를 구성하는 100 몰의 모노머 단위 당 일반적으로 0.01 내지 1.0몰%, 바람직하게는 0.03 내지 0.5몰%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.2몰%이고; 모노머 총합은 100%이다.

[0038]

식(I)에서, Z는 바람직하게는 C₄-C₁₂, 더욱 바람직하게는 C₄-C₈, 퍼플루오로알킬렌 라디칼이고, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶는 바람직하게는 H이고; Z가 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼일 때, Z는 다음으로부터 선택된 단위를 함유할 수 있다;

[0039]

-CF₂CF₂O-, CF₂CF(CF₃)O-, CFX₁O, 여기서 X₁=F, CF₃,

[0040]

-CF₂CF₂CF₂O-, -CF₂-CH₂CH₂O-, -C₃F₆O-.

[0041]

바람직하게는 Z는 다음 식을 갖는다:

[0042]

-(Q)_p-CF₂O-(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n-CF₂-(Q)_p- (II)

[0043]

식 중: Q는 C₁-C₁₀ 알킬렌 또는 옥시알킬렌 라디칼; p는 0 또는 1; m 및 n은 m/n비가 0.2와 5 사이이고, 상기 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼의 분자량이 500-10,000, 바람직하게는 700-2,000 범위 내가 되도록 하는 숫자이다.

- [0044] 바람직하게는 Q는 다음으로부터 선택된다:
- [0045] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$, $s=1-3$.
- [0046] Z가 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼인 식(I)의 비스-올레핀은 예를 들면, I. L. Knunyants 등 *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1964(2), 384-6에 의해 기술된 바에 따라 제조될 수 있다. (피)플루오로폴리옥시알킬렌 구조를 갖는 비스-올레핀은 USP 3,810,874에 기술되어 있다.
- [0047] 더욱 바람직하게는 비스-올레핀은 다음 식을 갖는다:
- [0048] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{t_0}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0049] 식 중 t_0 는 6 내지 10의 정수이다.
- [0050] 다음 식:
- [0051] $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ (b)
- [0052] 을 갖는 비스-올레핀이 특히 바람직하다.
- [0053] 본발명의 플루오로엘라스토머는 퍼옥사이드 경로에 의해 경화되고, 그러므로, 바람직하게는 총 폴리머 중량에 대해 일반적으로 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2.5중량%의 양으로 요오드를 함유한다. 요오드 원자는 사슬 내 및/또는 말단 위치에 존재할 수 있다.
- [0054] 사슬을 따라 요오드 원자를 도입하기 위해, 요오드를 함유한 적절히 불소화된 코모노머(경화-부위 모노머)를 사용하여 기본 플루오로엘라스토머 모노머의 공중합이 수행되는데, USP 4,745,165, USP 4,831,085, USP 4,214,060, EP 683,149 참조. 요오드를 함유한 불소화된 코모노머는 다음 화합물로부터 예를 들면 선택될 수 있다:
- [0055] (ao) 다음 식의 요오도(피)플루오로알킬-피플루오로비닐에테르:
- [0056] $1-\text{R}'_f\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (III)
- [0057] 여기서 R'_f 는 임의로 염소 및/또는 에테르 산소 원자를 함유하는 C_1-C_{12} (피)플루오로알킬렌; 예를 들면: $\text{ICF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{ICF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CFICF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, 등;
- [0058] (bo) 다음 식의 요오도-(피)플루오로올레핀:
- [0059] $1-\text{R}'_f\text{CF}=\text{CF}_2$ (IV)
- [0060] 여기서 R'_f 는 임의로 염소 원자를 함유하는 C_1-C_{12} (피)플루오로알킬렌; 예를 들면: 요오도트리플루오로에틸렌, 1-요오도-2,2-디플루오로에틸렌, 요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1,4-요오도-피플루오로부텐-1, 등;
- [0061] (co) 다음 식의 요오도-(피)플루오로올레핀:
- [0062] $\text{CHR}_0=\text{CH}-\text{Z}_0-\text{CH}_2\text{CHR}_0-\text{I}$ (V)
- [0063] 여기서: R_0 는 H 또는 $-\text{CH}_3$; Z_0 는 임의로 하나 이상의 산소 원자를 함유하는 C_1-C_{18} 선상 또는 분지상 (피)플루오로알킬렌 라디칼, 또는 상기에서 정의된 바와 같은 (피)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼.
- [0064] 다른 경화-부위 요오드화 코모노머는 요오도플루오로알킬비닐에테르인데, USP 4,745,165 및 USP 4,564,662 참조.
- [0065] 택일적으로, 또는 요오드화 코모노머 이외에, 플루오로엘라스토머는 USP 4,501,869에 기술된 바와 같이, 폴리머 제조 도중 반응 매체 내에 도입되는 적절한 요오드화 사슬전이제로부터 유래하는, 요오드 원자를 말단 위치에서 함유할 수 있다. 상기 전이제는 식 $\text{R}'_f(\text{I})_x$, 여기서 R'_f 는 임의로 염소 원자를 함유하는 C_1-C_{12} (피)플루오로알킬 라디칼이고 x 는 1 또는 2를 갖는다. 상기 전이제는 예를 들면: CF_2I_2 , $\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I}$, $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$, CF_2CII , $\text{CF}_3\text{CFICF}_2\text{I}$, 등으로부터 선택될 수 있다.
- [0066] 요오드화 사슬전이제의 부가에 의한 사슬 말단기로서의 요오드의 도입에 대해서는, 예를 들면 USP 4,243,770 및

USP 4,943,622 참조.

- [0067] 특허 EP 407,937에 따른 알킬리 또는 알칼리토 금속 아이오드를 사슬 전이제로서 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0068] 요오드를 함유하는 사슬전이제와 관련하여, 에틸 아세테이트, 디에틸말로네이트 등과 같은 선행기술의 사슬전이제를 사용할 수 있다.
- [0069] 플루오로엘라스토머의 말단에서의 요오드의 양은 일반적으로 플루오로엘라스토머 중량에 대해 0.001 내지 3량%, 바람직하게는 0.01 내지 1중량%이다. USP 4,035,565, USP 4,694,045 참조.
- [0070] 또한, 경화가능 플루오로엘라스토머는 사슬 내에 및 말단 위치에서, 요오드와 택일적으로 또는 함께 브롬을 함유할 수 있다. 사슬 내 브롬은 공지된 기술에 따라 도입될 수 있다; 예를 들면 USP 4,035,565, USP 4,745,165, EP 199,138; 또는 USP 4,501,869 내에 기술된 말단 브롬으로서 참조.
- [0071] 바람직하게는 플루오로엘라스토머는 사슬 내 및/또는 말단 위치에서 요오드 원자를 함유한다.
- [0072] 임의로 본발명의 플루오로엘라스토머는 플루오로엘라스토머 + 반결정성 (피)플루오로-폴리머의 혼합물의 총 건조 중량에 대해 0 내지 70 중량%, 바람직하게는 0 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 30 중량%의 양으로 혼합물 내에 반결정성 (피)플루오로-폴리머를 포함한다. 반결정성 (피)플루오로-폴리머는 유리 전이 온도 T_g 이외에, 최소한 하나의 결정성 용점을 나타내는 (피)플루오로-폴리머를 의미한다.
- [0073] 반결정성 (피)플루오로-폴리머는 0.01% 내지 10몰%, 바람직하게는 0.05% 내지 7몰%의 양으로, 최소한 하나의 에틸렌 타입의 불포화를 함유하는 하나 이상의 모노머와 함께, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 호모폴리머, 또는 TFE 코폴리머에 의해 구성된다.
- [0074] 에틸렌 불포화를 갖는 상기 코모노머는 수소화 및 불소화 타입이다. 수소화 타입 중, 에틸렌, 프로필렌, 아크릴 모노머, 예를 들면 메틸메타크릴레이트, (메트)아크릴산, 부틸아크릴레이트, 히드록시에틸헥실아크릴레이트, 스티렌 모노머를 언급할 수 있다.
- [0075] 플루오르화 코모노머 중 다음을 들 수 있다:
- [0076] - 헥사플루오로프로펜 (HFP), 헥사플루오로이소부텐과 같은 C_3-C_8 퍼플루오로올레핀;
- [0077] - 비닐 플루오라이드(VF), 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌, $CH_2=CH-R_f$ 퍼플루오로알킬에틸렌, 식 중 R_f 는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬, 과 같은 C_2-C_8 수소화 플루오로올레핀;
- [0078] - 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)으로서 C_2-C_8 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-플루오로올레핀;
- [0079] - $CF_2=CFOR_f$ (피)플루오로알킬비닐에테르 (PAVE), 여기서 R_f 는 C_1-C_6 (피)-플루오로알킬, 예를 들면 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- [0080] - $CF_2=CFOX$ (피)플루오로-옥시알킬비닐에테르, 여기서 X는: C_1-C_{12} 알킬, 또는 C_1-C_{12} 옥시알킬, 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C_1-C_{12} (피)플루오로-옥시알킬, 예를 들면 퍼플루오로-2-프로폭시-프로필; 플루오로디옥솔, 바람직하게는 피-플루오로디옥솔.
- [0081] PAVE, 특히 퍼플루오로메틸-, 에틸-, 프로필비닐에테르 및 플루오로디옥솔, 바람직하게는 퍼플루오로디옥솔이 바람직한 코모노머이다.
- [0082] 본발명의 퍼플루오로엘라스토머가 반결정성 (피)플루오로폴리머를 함유할 때, USP 6,395,834 및 USP 6,310,142 에 기술된 바와 같이 플루오로엘라스토머 라텍스를 반결정성 퍼플루오로폴리머 라텍스와 소정의 비로 혼합시킴으로써 혼합을 수행하고, 이후 얻어진 혼합물을 응석시킨다.
- [0083] 택일적으로 반결정성 (피)플루오로폴리머는 중합될 수 있고 이후 플루오로엘라스토머는 (피)플루오로폴리머 입자 상에서 중합된다. 그리하여 코어-셸 구조가 얻어진다.
- [0084] 상기 방법에 따라 -COF 말단기가 플루오로엘라스토머 내에 실질적으로 존재하지 않을 때, 고온 및 저온 모두에서, 넓은 온도 범위에서, 기계적 특성 및 압축 세트의 최적의 조합이 얻어진다는 것을 본 출원인이 발견하였다.
- [0085] 바람직한 조성(몰%)은 다음과 같고(모노머의 몰%의 합은 100%임), 더욱 바람직하게는 조성물은 비스-올레핀

을 함유한다:

- [0086] - 식 (a)의 모노머: 25-50%, 바람직하게는 30-45%, 더욱 바람직하게는 배타적으로 40몰%; 및
- [0087] VDF: 50-75%, 바람직하게는 배타적으로 60몰%;
- [0088] - 식 (a)의 모노머: 25-50%, 바람직하게는 30-45%, 더욱 바람직하게는 배타적으로 40몰%; 및
- [0089] VDF: 50-75%, 바람직하게는 배타적으로 60몰%; 및
- [0090] 식 (b)의 비스-올레핀: 0.01-1%;
- [0091] - 식 (a)의 모노머: 25-50%, 바람직하게는 30-45%, 더욱 바람직하게는 배타적으로 40몰%; 및
- [0092] VDF: 50-75%, 바람직하게는 배타적으로 60몰%; 및
- [0093] TFE: 2-20%, 바람직하게는 5-10%; 및
- [0094] 식 (b)의 비스-올레핀: 0.01-1%;
- [0095] - 식 (a)의 모노머: 25-50%, 바람직하게는 30-45%, 더욱 바람직하게는 배타적으로 40몰%; 및
- [0096] VDF: 50-75%, 바람직하게는 배타적으로 60몰%; 및
- [0097] MVE (퍼플루오로메틸비닐에테르): 2-20%, 바람직하게는 5-10%; 및
- [0098] 식 (b)의 비스-올레핀: 0.01-1%;
- [0099] - 식 (a)의 모노머: 25-50%, 바람직하게는 30-45%, 더욱 바람직하게는 배타적으로 40몰%; 및
- [0100] VDF: 50-75%, 바람직하게는 배타적으로 60몰%; 및
- [0101] TFE: 0-10%, 바람직하게는 3-8%; 및
- [0102] MVE: 0-10%, 바람직하게는 3-8%; 및
- [0103] 식 (b)의 비스-올레핀: 0.01-1%.
- [0104] 상기한 바와 같이, 본발명의 플루오로엘라스토머는 상기한 특성의 향상된 조합을 나타낸다.
- [0105] 본발명의 플루오로엘라스토머는 예를 들면 TR10 및 TR 70 값 (ASTM D 1329)에 의해 나타나는 바와 같이 저온에서 우수한 탄성 거동을 나타낸다.
- [0106] 놀랍게도 및 예기치 못하게 감소된 양의 코모노머 (a)를 함유하는 본발명의 플루오로엘라스토머는 우수한 기계적 및 밀봉 특성과 조합하여, -49°C 이하°C, 바람직하게는 -50°C 이하의 Tg를 나타낸다. 이것은 놀랍고도 예측할 수 없는데, 75몰%보다 상당히 낮은 감소된 양의 코모노머 (a)를 사용하여, -49°C 이하°C, 바람직하게는 -50°C 이하의 Tg를 가지면서 상기한 우수한 특성의 조합을 갖는 플루오로폴리머를 얻는 것이 가능하다는 것은 예측할 수 없기 때문이다. 산업적 관점에서 이는 훌륭한 장점인데, 비싼 비닐에테르의 양이 감소되어 사용되기 때문이다.
- [0107] 본출원인은 고중합 역학을 사용하여 본발명의 플루오로엘라스토머가 얻어지고, 따라서 고분자량을 갖는 코폴리머를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 본발명의 플루오로엘라스토머는 고수율로 얻어질 수 있고, 따라서 중합의 말기에 비처리 모노머를 회수할 필요가 없게 한다. 이것은 생산 플랜트를 단순화시키고, 비처리 모노머의 값비싼 회수 공정을 불필요하게 한다.
- [0108] USP 4,789,717 및 USP 4,864,006에 따라, 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 유액, 분산액 또는 마이크로유액의 존재 하에서 수성 유액 내 모노머의 중합에 의해 플루오로엘라스토머를 제조한다. 바람직하게는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 마이크로유액의 존재 하에서 상기 합성을 수행한다.
- [0109] 선행기술의 널리 공지된 방법에 따라, 라디칼 개시제, 예를 들면 퍼실페이트, 퍼포스페이트, 알칼리 또는 암모늄 퍼보레이트 또는 퍼카보네이트를, 임의로 철, 구리 또는 은 염 또는 기타 쉽게 산화가능한 금속과 조합하여, 사용한다. 반응 매체 내에 다양한 종류의 계면활성제도 임의로 존재하는데, 이들 중 식:
- [0110] $R^3_f-X_k-M^+$

- [0111] 식 중 R_f^3 는 C_5-C_{16} (피)플루오로알킬 사슬 또는 (피)플루오로폴리옥시알킬 사슬, X_k^- 는 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$, M^+ 는 H^+ , NH_4^+ , 또는 알칼리 금속 이온으로부터 선택됨,
- [0112] 의 불소화 계면활성제가 특히 바람직하다. 가장 흔히 사용되는 것은 다음과 같다: 하나 이상의 카복시기로 끝나는 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트, (피)플루오로폴리옥시알킬렌, 등. USP 4,990,283 및 USP 4,864,006 참조.
- [0113] 중합 반응은 25°C 내지 150°C의 온도에서, 10 MPa까지의 압력에서 일반적으로 수행된다.
- [0114] 요오드 및/또는 브롬을 함유하는 사슬전이제와 택일적으로, 또는 함께, 에틸 아세테이트, 디에틸말로네이트, 에탄 등과 같은 선행기술의 사슬전이제를 사용할 수 있다.
- [0115] 상기한 바와 같이, 본발명의 플루오로엘라스토머는 피옥사이드 경로에 의해 경화된다. 피옥사이드 경화에서, 바람직하게는 플루오로엘라스토머는 사슬 내에 및/또는 거대분자에 대한 말단 위치에서 요오드 및/또는 브롬 원자를 함유한다.
- [0116] 경화 블렌드에 다음의 화합물을 추가한다:
- [0117] - 가열에 의해 라디칼을 발생시킬 수 있는 피옥사이드, 예를 들면: 디알킬피옥사이드, 특히 디-tert부틸-피옥사이드 및 2,5-디메틸-2,5-디(tert부틸피옥시)헥산; 디알킬아릴피옥사이드, 예를 들면, 디쿠밀 피옥사이드; 디벤조일 피옥사이드; 디tert부틸 퍼벤조에이트; 디[1,3-디메틸-3-(tert부틸피옥시)부틸]-카보네이트. 예를 들면, 특허 EP 136,596 및 EP 410,351에 다른 피옥사이드 시스템이 기술되어 있다.
- [0118] 피옥사이드 양은 일반적으로 폴리머에 대해 0.5% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.6%-4 중량%;
- [0119] - 일반적으로 폴리머에 대해 0.5 및 10중량%, 바람직하게는 1 내지 7 중량%인 양의 경화제; 식 (I) 비스-올레핀 중; 트리알릴-시아누레이드, 트리알릴-이소시아누레이드 (TAIC), 트리스-(디알릴아민)-s-트리아진; 트리알릴 포스파이트; N,N-디알릴-아크릴아미드; N,N,N',N'- 테트라알릴-말론아미드; 트리-비닐-이소시아누레이드; 4,6-트리-비닐-메틸트리실록산, 등이 흔히 사용된다: TAIC 및 다음 식의 비스-올레핀:
- [0120] $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$
- [0121] 가 특히 바람직하다; 임의로
- [0122] - 폴리머에 대해 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 양으로, Ba, Na, K, Pb, Ca의 스테아레이트, 벤조에이트, 카보네이트, 옥살레이트 또는 포스파이트와 같은 약산 염과 임의로 조합하여, 예를 들면, Mg, Zn, Ca 또는 Pb와 같은 2가 금속의 산화물 또는 수산화물로부터 선택되는 금속 화합물;
- [0123] - 미네랄 필러, 분말상 반결정성 플루오로폴리머, 안료, 향산화제, 안정화제 등과 같은 기타 통상의 첨가제.
- [0124] 본발명의 임의적 성분인 반결정성 (피)플루오로폴리머는 본발명의 플루오로엘라스토머에 대해 상기한 바와 같은 유액 또는 마이크로유액 중합법에 따라 제조된다.
- [0125] 식 (a) $CF_3OCF_2OCF=CF_2$ 의 모노머는 다음 공정에 의해 제조될 수 있다:
- [0126] I) 액상의 플루오로포르메이트 CF_3OCOF 를 원소 불소 및 다음 식의 올레핀성 화합물:
- [0127] $CAF=CA'F$ (IV)
- [0128] 와 반응시켜 다음 식의 플루오로할로젠에테르:
- [0129] $CF_3OCF_2OCFACF_2A'$ (V)
- [0130] 여기서 A 및 A'는 서로 같거나 다르고, H, Cl 또는 Br, 단 둘다 H는 아님,
- [0131] 를 얻고; 온도는 -120°C 내지 -20°C, 바람직하게는 -100°C 내지 -40°C의 범위이고, 임의로 상기 반응 조건 하에서 액체 및 불활성 퍼할로젠화 용매의 존재 하에서 반응시키고, 임의로 불소는 예를 들면, 질소 또는 헬륨과 같은 불활성 가스로 희석되고,
- [0132] II) A 및 A'가 둘다 할로젠일 때 탈할로젠화, 또는 A 또는 A' 중의 하나가 수소이고 다른 하나가 화합물 (V)의 할로젠일 때, 탈할로젠화수소화. 사용된 탈할로젠화, 또는 탈할로젠화수소화 반응은 선행 기술에서 널리 공지

되어 있다. CF_3OF/CO 의 몰비는 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.2 내지 5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2이다. 플루오로포르메이트 단계 I)의 불소화에 사용되는 임의의 퍼할로젠화 용매는 바람직하게는 사슬 내에 불소 및/또는 염소, 임의로 하나 이상의 산소 원자 및/또는 말단에서 아민 기를 함유하는 유기 화합물이다. 퍼할로젠화 용매가 퍼플루오르화될 때, 예를 들면, 퍼플루오르탄소, 퍼플루오로에테르, 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오로아민, 또는 각각의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.

- [0133] 플루오로포르메이트 CF_3OCOF 는 가스상 CF_3OF (플루오록시퍼플루오로메탄) 및 CO 의 열적 반응에 의해, 반응물을 $80^\circ C$ 내지 $250^\circ C$, 바람직하게는 $120^\circ C$ 내지 $230^\circ C$, 더욱 바람직하게는 $150^\circ C$ 내지 $200^\circ C$ 의 온도에서 유지되는 반응기 내로 공급함으로써, 높은 전환율 및 선택성으로 제조될 수 있다.
- [0134] CF_3OCOF 를 함유하는 반응 혼합물은 단계 I)의 반응기 내에서, 혼합물 성분의 분리 없이, 직접 공급될 수 있다. 이런 식으로, 전체적 공정이 특히 간편하고 효율적으로 된다. 상기한 바와 같이, CF_3OF 전환 및 CF_3OCOF 에 대한 선택성이 높다(실시에 참조).
- [0135] CF_3OCOF 를 제조하기 위한 상기한 공정에서, 반응 온도를 $80^\circ C$ - $250^\circ C$ 범위 내로 증가시킴으로써, 전환율은 증가하지만 높은 선택성이 실질적으로 유지된다.
- [0136] CF_3OCOF 를 제조하기 위한 또다른 공정은 $0^\circ C$ 내지 $100^\circ C$, 바람직하게는 $20^\circ C$ 내지 $50^\circ C$ 의 온도에서 자외선 조사의 존재 하에서 액상인 광화학적 경로에 의해, 반응 혼합물 내에 담근 냉각된 석영 덮개 내에 함유된 수은 고압 UV 램프를 구비한 반응기 내로 두 반응물질을 공급함으로써 행해진다. 본출원인은 이 공정이 높은 선택성을 가지고 있음을 발견하였다. 가스상으로 행해지는 반응과 비교하여 더욱 높은 수율이 얻어진다. 이 공정은 바람직하게는 퍼플루오르탄소, 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오르화 3차 아민, 플루오로클로로탄소, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 불활성 퍼플루오르화 용매의 존재 하에서 및 액체 상태에서 반응 조건 하에서 수행된다.
- [0137] CF_3OF 전환이 정량적이지 않은 때 CF_3OCOF 를 제조하기 위한 공정에서, 반응기로부터 나오는 가스 흐름은 비전환된 반응물과 함께 반응 생성물로부터 형성된 혼합물을 함유한다. CF_3OF 는 플루오르화 올레핀, 예를 들면 $CFC1=CFC1$ 를 함유하는 냉각 트랩 내로 가스 흐름을 통과시킴으로써 제거될 수 있다. 후자는 CF_3OF 와 반응하여 플루오로할로겐에테르를 형성하고; 이후, 분별 증류에 의해 CF_3OCOF 가 분리되어 단계 I)에서 이용된다.
- [0138] 택일적으로 반응기로부터 나오는 가스 흐름은 냉각되어 플루오로포르메이트 CF_3OCOF 를 농축하고, 그리하여 CF_3OF 및 CO 를 분리하고 상기한 한계 내에서 CF_3OF/CO 비를 유지함으로써 반응기 내로 재순환한다.
- [0139] 바람직하게는 CF_3OCOF 는 플루오록시퍼플루오로메탄 및 일산화탄소를 $80^\circ C$ 내지 $250^\circ C$ 의 온도에서 반응시킴으로써 제조된다.
- [0140] CF_3OCOF 가 제조되는 반응기는 바람직하게는 금속, 불활성 퍼플루오르화 플라스틱, 예를 들면 PTFE, PFA, 금속 합금, 예를 들면 AISI 316로 제조되고, 바람직하게는 반응이 일어나는 곳에는 유리 또는 퍼플루오르화 플라스틱으로 코팅된다. 더욱 바람직하게는 유리 또는 퍼플루오르화 플라스틱이 사용된다.
- [0141] 본발명의 플루오로엘라스토머는, 상기한 바와 같이, 고온에서 기계적 특성, 특히 모듈러스, 파단시 스트레스 및 파단시 신장율, 및 압축 세트에 의해 나타나는 바와 같은 엘라스토머 특성, 및 열 저항성의 향상된 조합을 나타내고, 동시에 $-49^\circ C$ 이하, 바람직하게는 $-50^\circ C$ 이하의 T_g 값에 의해 나타낸 바와 같이 저온에서도 또한 상기한 특성의 향상된 조합을 나타낸다.
- [0142] 향상된 기계적 및 엘라스토머 특성을 갖는, $-50^\circ C$ 이하부터 $250^\circ C$ 까지의 T_g 로부터 이용가능한 제조된 물품은 본발명의 플루오로엘라스토머로부터 제조될 수 있다.
- [0143] 본발명의 또다른 목적은 $-49^\circ C$ 이하, 바람직하게는 $-50^\circ C$ 이하의 T_g 값을 갖는 경화가능한 플루오로엘라스토머이고, 여기서 식:
- [0144] $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$
- [0145] 를 갖는 비닐에테르 (a1) MOVE 2가 18 내지 35몰%의 양으로 사용되고, 비닐리텐 플루오라이드(VDF)는 50% 내지 75몰% 범위이고, 모노머의 몰%의 합이 100%가 되게 하는 나머지이다.

- [0146] 본발명의 또다른 목적은 -49°C 이하, 바람직하게는 -50°C 이하의 Tg값을 갖는 경화가능한 플루오로엘라스토머 이어서, 다음을 몰%로 함유한다:
- [0147] - 2 내지 50%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30%의 모노머 a);
- [0148] - 2 내지 35%, 바람직하게는 10 내지 20%의 비닐에테르 (a1) MOVE 2; 코모노머 B), 여기서 비닐리텐 플루오라이드(VDF)는 모노머 총 몰수를 기준으로 50% 내지 75%의 양이고, 모노머 몰 %의 100%가 되도록 하는 나머지 양이다.
- [0149] 플루오로엘라스토머가 MOVE 2를 함유할 때, -COF 말단기의 양은 MOVE 2의 양에 따라 0.05 mmoles/Kg 이상이다.
- [0150] MOVE 2를 함유하는 경화가능 플루오로엘라스토머는 상기한 바와 같은 식(I)의 비스-올레핀을 바람직하게는 함유한다. 또한, 이 플루오로엘라스토머는 비닐에테르로서 모노머 (a)만을 함유하는 플루오로엘라스토머에 대해 상기한 바와 같은 양으로 요오드를 함유한다. 이 요오드 원자는 폴리머 골격 내에 있거나 및/또는 말단에 있을 수 있다. 또한, 요오드와 택일적으로 또는 함께, 사슬 내에 및 말단 위치에 있는 브롬이 골격 내에 및/또는 말단에 존재할 수 있다.
- [0151] 또한, 경화가능 플루오로엘라스토머는 비닐에테르로서 모노머 (a)만을 함유하는 경화가능 플루오로엘라스토머에 대해 상기한 바와 같은 반결정성 (피)플루오로폴리머와 혼합될 수 있다.
- [0152] 본발명의 또다른 목적은 경화가능 플루오로엘라스토머로부터 얻어질 수 있는 경화된 플루오로엘라스토머이다.
- [0153] 다음 실시예는 본발명을 제한하는 목적없이 본발명을 예시한다.

실시예

- [0154] 분석 방법
- [0155] 폴리머 Tg의 결정
- [0156] Tg는 ASTM D 3418법에 따라 DSC 분석에 의해 결정되었다. 실시예에서 보고된 Tg 값은 중간점 Tg이다.
- [0157] -COF 극성 말단기의 결정
- [0158] 모노머의 중합 말기에, 폴리머를 -20°C 에서의 동결 및 연이은 실온에서의 해동에 의해 응석에 의해 분리하고 폴리머가 바닥에 퇴적된 슬러리를 얻는다; 이후 이 폴리머를 탈이온수로 두 번 세척하고, 90°C 에서 스톱브 내에서 일정 중량이 될 때까지(약 12시간) 건조시킨다; -COF 말단 폴리머기를 초기에 4000 cm^{-1} 와 400 cm^{-1} 사이에서 스캐닝함으로써 50 내지 300 마이크론 두께를 갖는 폴리머 필름 상에서 Nicolet® Nexus FT-IR 장비(256 스캐닝, 2 cm^{-1} 해상도)를 사용하여 결정하여 초기 스펙트럼을 얻고, 이 필름을 암모니아 증기로 포화된 환경에서 12 시간 동안 유지하고, 이후 초기 IR 스펙트럼의 동일한 조건 하에서 IR 최종 스펙트럼을 기록하고; 초기 스펙트럼으로부터 최종 스펙트럼을 감산하여, "차이 스펙트럼"을 얻고, 이를 다음 식에 의해 정규화시킨다:
- [0159] "차이 스펙트럼"/[필름 중량(g)/필름 면적(cm^2)]
- [0160] 이후, 암모니아 증기와 반응한 -COF 말단기에 관련된 광학 밀도를 측정하고, 이 반응물을 갖는 -COF 말단기는 검출가능한 피크를 발생시키고; 이 광학 밀도를 M. Pianca 등 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84(참고 문헌으로서 본명세서에 포함됨)의 73쪽 표 1에 보고된 감광 계수를 사용하여 폴리머의 mmoles/kg으로 전환시킨다; 얻어진 값은 잔류 -COF 말단기의 농도를 말단기 -COF의 mmole/Kg 폴리머로서 표현한다; 본발명의 플루오로엘라스토머 스펙트럼에서, -COF 말단기와 관련된 어떠한 밴드도 나타내지 않았고 ($1,900\text{-}1,830\text{ cm}^{-1}$), 이 방법의 검출 한계는 0.05 mmoles/kg이다.
- [0161] 실시예 A
- [0162] 유리 반응기 내 170°C 에서 열 반응에 의한 CF_3OCOF 의 제조
- [0163] 55.6 mm의 내경 및 510 mm의 길이를 갖고, 6x6 유리 Raschig 링(자유 내부 부피 842 ml)으로 충전되고, 전기 저항에 의해 일정 온도로 유지되는 튜브형 유리 반응기를 사용한다.
- [0164] 170°C 의 온도에서 유지된 반응기 내에, USP 4,400,872에서 기술된 바와 같이 합성된 CF_3OF 의 가스 흐름(1.5 리

터/시간), 및 동시에 CO 흐름(1.5 리터/시간)을 5시간 동안 공급한다. 반응기로부터 나오는 흐름은 라인 가스 크로마토그래피 분석에 의해 연속적으로 분석된다.

- [0165] 이 흐름을 이후, -110°C로 유지되고 15 g의 CFC1=CFC1 (A 1112)를 함유하는 트랩 내에서 CO를 제외하고 농축시켜, 잔류 CF₃OF를 올레핀과 반응시켜 CF₃OCFC1CF₂C1을 얻는다.
- [0166] 얻어진 혼합물의 분별 증류 후, 99.8% 순도의 33.9g의 CF₃OCOF(공급된 CF₃OF에 대한 76.5% 몰 수율); 12.3g의 CF₃OCFC1CF₂C1; 3.4g의 COF₂를 얻는다.
- [0167] 공급된 CF₃OF에 대해 계산된 전환율은 84.5%이고 선택성은 90%이다.
- [0168] 실시예 B
- [0169] PTFE 반응기 내 170°C에서 열 반응에 의한 CF₃OCOF의 제조
- [0170] 4 mm 내경 및 13.2 m 길이를 갖는 PTFE 튜브형 항온 반응기를 사용한다.
- [0171] CF₃OF의 가스 흐름(1.5 리터/시간), 및 동시에 CO 흐름(1.5 리터/시간)을 반응기 내로 공급하고, 170°C의 온도에서 유지시킨다. 반응기로부터 나오는 흐름은 가스 크로마토그래피에 의해 분석되어 다음 몰 조성을 갖는다: 7.3% CF₃OF, 54.2% CF₃OCOF, 9.1% COF₂ 및 29.4% CO.
- [0172] 실시예 C
- [0173] PTFE 반응기 내 120°C에서 열 반응에 의한 CF₃OCOF의 제조
- [0174] CF₃OF의 가스 흐름(1.5 리터/시간), 및 동시에 CO 흐름(1.5 리터/시간)을 6시간 동안 실시예 B에서 사용된 동일한 반응기 내로 공급하고, 120°C의 온도에서 유지시킨다. 반응기로부터 나오는 흐름은 가스 크로마토그래피에 의해 분석되어 다음 몰 조성을 가지고: 86.7% CF₃OF, 13.3% CF₃OCOF, 과도한 CO를 제거한다.
- [0175] 이 흐름을 이후, -110°C로 유지되고 50 g의 A 1112를 함유하는 트랩 내에서 CO를 제외하고 농축시켜, 잔류 CF₃OF를 올레핀과 반응시킨다.
- [0176] 얻어진 혼합물의 분별 증류 후, 99% 순도의 6.8g의 CF₃OCOF를 얻는다.
- [0177] 전환된 CF₃OF에 대해 계산된 선택성은 98%이다. 전환율은 13%이다.
- [0178] 실시예 D
- [0179] AISI 316 반응기 내 170°C에서 열 반응에 의한 CF₃OCOF의 제조
- [0180] 4 mm 내경 및 11.3 m 길이를 갖는 AISI 316 튜브형 항온 반응기를 사용한다.
- [0181] CF₃OF의 가스 흐름(1.5 리터/시간), 및 동시에 CO 흐름(1.5 리터/시간)을 6시간 동안 상기 반응기 내로 공급하고, 170°C의 온도에서 유지시킨다. 반응기로부터 나오는 흐름을 -110°C로 유지되고 30 g의 A 1112를 함유하는 트랩 내에서 농축시킨다.
- [0182] 트랩 내용물의 분별 증류 후, 99% 순도의 31.2g의 플루오로알코올에테르 및 3.7g의 COF₂를 얻는다. 전환율은 66.6%이고 선택성은 86.5%이다.
- [0183] 실시예 E
- [0184] 광화학 반응에 의한 CF₃OCOF의 제조
- [0185] 500g의 퍼플루오로폴리에테르 Galden®LS-165를 교반기 및 UV 램프 Hanau TQ 150를 구비한 300 ml 실린더형 유리 반응기 내로, 150 W 전력 및 1 cm 광학 루트로 공급하였다. 이후, 3.0 리터/시간의 He, 및 2.0 리터/시간의 CO로 희석시킨 2.0 리터/시간의 CF₃OF를 5시간 동안 동시에 공급하였다.
- [0186] 반응기로부터 나오는 흐름을, -110°C로 유지되고 30 g의 A 1112를 함유하는 트랩 내에서 농축시킨다. 농축된

혼합물의 분별 증류 후, 순도 99%에서 22.9g의 CF_3OCOF , 41.8g의 플루오로할로겐에테르 $CF_3OCFC_1CF_2-C_1$, 5.8g의 COF_2 , 5.4g의 트리플루오로메틸 카보네이트를 얻는다.

- [0187] 전환율은 60.5%이다. 선택성은 63.6%이다.
- [0188] 실시예 F
- [0189] CF_3OCOF 와 원소 불소 및 식 $CFC_1=CFC_1$ 의 플루오로올레핀 반응 및 연이어 플루오로할로겐에테르의 탈할로겐화에 의한 식 (a)의 모노머의 제조
- [0190] 20g의 $CFC_1=CFC_1$ (A 1112), 실시예 1에서 얻어진 30g의 CF_3OCOF 를 50 ml 유리 반응기로 옮긴다. 형성된 용액을 $-100^\circ C$ 에서 유지시키고, 질소로 희석시킨 불소를 1 리터/시간의 흐름 속도에서 거품을 일으킨다.
- [0191] 반응의 말기의 질량 평형은 92%이고, 반응 원 생성물(52 g)에 대한 ^{19}F -NMR 분석은 플루오로포르메이트 전환이 54%이고 및 플루오로할로겐에테르 $CF_3OCF_2OCFC_1CF_2C_1$ 를 생성하는 선택성이 93%임을 나타낸다. 비반응된 플루오로포르메이트는 교반 하에서 물을 부가함으로써 반응 원 생성물로부터 제거된다. $25^\circ C$ 에 도달할 때까지 방치하고, 유기상을 회수하고 $MgSO_4$ 상에서 건조시킨다. 혼합물을 여과하고, 얻어진 잔류물을 증류하여, 99% 순도로 플루오로할로겐에테르에 상응하는 $74^\circ C$ 에서 끓는 31.8 g의 분획을 회수한다.
- [0192] 플루오로할로겐에테르 탈할로겐화는 기계적 교반기, 열계측기, 점적 깔때기, 증류 칼럼 및 트랩을 구비한 1 리터 플라스크를 사용하여 $-78^\circ C$ 에서 수행된다. 450 ml의 디메틸포름아미드(DMF), 62g의 분말상 아연 및 8.3g의 $ZnCl_2$ 를 플라스크 내로 공급한다. 현탁액 내 온도는 $80^\circ C$ 로 하고 이전의 반응에서 분리된 150g의 플루오로할로겐에테르를 부가한다. 부가가 종료한 때, 이 혼합물을 1시간 동안 반응하도록 방치한다. 말기에 온도는 서서히 $120^\circ C$ 까지 증가하고, 한 시간 동안 반응하도록 방치한다. 말기에, 분리시키고, 106g의 식 (a)의 모노머 $CF_3OCF_2OCF=CF_2$ 를 99% 순도로(끓는점 $23^\circ C$) 회수한다.
- [0193] 실시예 1
- [0194] 마이크로유액의 제조
- [0195] 다음의 성분들을 표시된 양으로 혼합시킴으로써 1 리터의 마이크로유액을 제조한다:
- [0196] - 수평균 분자량 600을 갖고, 하나의 산 말단기를 갖는, 220.7 ml의 다음 식의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌:
- [0197] - $CF_2C_1O(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_2COOH$
- [0198] 여기서 $n/m = 10$;
- [0199] - 220.7 ml의 30 부피%의 NH_3 의 수용액;
- [0200] - 427.6 ml의 탈이온수;
- [0201] - 수평균 분자량 450을 갖는 131 ml의 다음 식의 Galden® D02:
- [0202] $CF_3O(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF_2O)_mCF_3$
- [0203] 여기서 $n/m = 20$.
- [0204] 실시예 2
- [0205] 70/30몰%의 코폴리머 VDF/모노머 (a)
- [0206] 630 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 3.5 리터의 탈이온수 및 실시예 1에서 얻어진 35 ml의 마이크로유액을 도입하였다.
- [0207] 오토클레이브의 내부를 $70^\circ C$ 까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 64g의 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (모노머 (a)) 및 3.29g의 1,4-디요오도페플루오로부탄 ($C_4F_8I_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0208] 오토클레이브의 내부를 10 바 (1 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.

- [0209] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0210] - 개시제로서 0.35g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0211] - 1.51g의 식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.076 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다;
- [0212] - 228g의 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ (모노머 (a)); 이 화합물의 부가는 각각 12 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0213] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 10 바 (1 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0214] 100% 모노머 전환에 해당하는 196분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0215] 라텍스를 암모늄 설페이트 용액 (라텍스 1리터 당 6그램의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)으로 응석시키고, 공기 순환 스톱브 내에서 90°C에서 24 시간 동안 건조시킨다. 409g의 폴리머가 얻어진다.
- [0216] 공급된 것에 대한 반응된 모노머의 양은 84.9%가 얻어진다.
- [0217] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 폴리머 내 모노머 (a)의 몰%는 29.8%라고 결정된다.
- [0218] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -51.1°C이다.
- [0219] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 ($\text{ML}(1+10'@121^\circ\text{C})$)는 3 MU이다.
- [0220] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 물 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0221] 실시예 3
- [0222] 52/48몰%의 코폴리머 VDF/모노머 (a)
- [0223] 630 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 3.5 리터의 탈이온수 및 실시예 1에서 얻어진 35 ml의 마이크로유액을 도입하였다.
- [0224] 오토클레이브의 내부를 70°C까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 230g의 $\text{CF}_2=\text{FCOFC}_2\text{OCF}_3$ (모노머 (a)) 및 5.68g의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄 ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0225] 오토클레이브의 내부를 9 바 (0.9 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.
- [0226] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0227] - 개시제로서 0.35g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0228] - 2.43g의 식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.121 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다;
- [0229] - 684g의 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ (모노머 (a)); 이 화합물의 부가는 각각 36 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0230] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 9 바 (0.9 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0231] 100% 모노머 전환에 해당하는 219분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0232] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0233] 794g의 폴리머가 얻어진다.
- [0234] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 폴리머 내 모노머 (a)의 몰%는 48.2%라고 결정된다.
- [0235] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -54.1°C이다.

- [0236] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 (ML(1+10'@121°C))는 3 MU이다.
- [0237] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 롤 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0238] 실시예 4
- [0239] 68/6/26몰%의 터-폴리머 VDF/TFE/모노머 (a)
- [0240] 630 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 3.5 리터의 탈이온수 및 실시예 1에서 얻어진 35 ml의 마이크로유액을 도입하였다.
- [0241] 오토클레이브의 내부를 70°C까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 52g의 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (모노머 (a)) 및 3.29g의 1,4-디요오도페플루오로부탄 ($C_4F_8I_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0242] 오토클레이브의 내부를 10 바 (10 MPa)에서 몰%로 다음 조성: VDF 91.5%, TFE 8.5%의 모노머 혼합물과 함께 압축시킨다.
- [0243] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0244] - 개시제로서 0.35g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0245] - 1.51g의 식 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.076 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다;
- [0246] - 228g의 $CF_2=CF-O-CF_2-O-CF_3$ (모노머 (a)); 이 화합물의 부가는 각각 12 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0247] 다음 몰% 조성: VDF 90%, TFE 10%의 모노머 혼합물을 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 10 바 (1 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0248] 100% 모노머 전환에 해당하는 91분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0249] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0250] 421g의 폴리머가 얻어진다.
- [0251] 공급된 것에 대한 반응된 모노머의 양은 81.7%가 얻어진다.
- [0252] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 몰%로 폴리머 내 모노머 (a)의 %는 25.6%, VDF는 68.1% 및 TEF는 6.3%라고 결정된다.
- [0253] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -49.2°C이다.
- [0254] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 (ML(1+10'@121°C))는 7 MU이다.
- [0255] IR 분석에 의해, 폴리머 내 -COF 말단기는 상기 방법의 검출 한계 이하인 것으로 확인된다.
- [0256] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 롤 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0257] 실시예 5
- [0258] 72/18/10몰%의 터-폴리머 VDF/모노머 (a)/모노머 (a1)
- [0259] 630 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 3.5 리터의 탈이온수 및 실시예 1에서 얻어진 35 ml의 마이크로유액을 도입하였다.
- [0260] 오토클레이브의 내부를 70°C까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 88g의 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ (모노머 (a)), 146g의 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (모노머 (a1)), 3.79g의 1,4-디요오도페플루오로부탄 ($C_4F_8I_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0261] 오토클레이브의 내부를 10 바 (1 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.

- [0262] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0263] - 개시제로서 0.35g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0264] - 1.51g의 식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.076 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다;
- [0265] - 152g의 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$ (모노머 (a)); 이 화합물의 부가는 각각 8 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0266] - 218.5g의 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (모노머 (a1)); 이 화합물의 부가는 각각 11.5 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0267] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 10 바 (1 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0268] 100% 모노머 전환에 해당하는 65분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0269] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0270] 583g의 폴리머가 얻어진다.
- [0271] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 몰%로 폴리머 내 모노머 (a)의 %는 17.6%, VDF는 71.8% 및 모노머 (a1)의 %는 10.6%라고 결정된다.
- [0272] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -53.7°C 이다.
- [0273] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 ($\text{ML}(1+10'@121^\circ\text{C})$)는 3 MU이다.
- [0274] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 물 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0275] 실시예 6
- [0276] 73/27몰%의 VDF/모노머 (a1) 코폴리머
- [0277] 700 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 2.8 리터의 탈이온수, 및 수 평균 분자량 600을 갖고 다음 식:
- [0278] $\text{CF}_2\text{C}_{10}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COO}^-\text{K}^+$
- [0279] 여기서 $n/m = 10$,
- [0280] 을 갖는, 칼륨 염화된 70g의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 도입하였다.
- [0281] 오토클레이브의 내부를 60°C 까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 820g의 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (모노머 (a1)), 2.05g의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄 ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0282] 오토클레이브의 내부를 20 바 (2 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.
- [0283] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0284] - 개시제로서 2.7g의 칼륨 퍼설페이트 (KPS);
- [0285] - 0.76g의 식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.038 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다.
- [0286] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 20 바 (2 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0287] 100% 모노머 전환에 해당하는 601분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0288] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0289] 532g의 폴리머가 얻어진다.

- [0290] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 폴리머 내 VDF 몰%는 73% 및 모노머 (a1)의 %는 27.0%라고 결정된다.
- [0291] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -56.6°C 이다.
- [0292] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 ($\text{ML}(1+10'@121^\circ\text{C})$)는 8 MU이다.
- [0293] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 물 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0294] 실시예 7 (비교예)
- [0295] 78/22몰%의 $\text{VDF}/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1)의 코폴리머
- [0296] 630 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 3.0 리터의 탈이온수 및 실시예 1에서 얻어진 30 ml의 마이크로유액을 도입하였다.
- [0297] 오토클레이브의 내부를 80°C 까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 190g의 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1), 3.79g의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄 ($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0298] 오토클레이브의 내부를 15 바 (1.5 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.
- [0299] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0300] - 개시제로서 0.15g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0301] - 2.37g의 식 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.119 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다;
- [0302] - 589g의 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1); 이 화합물의 부가는 각각 31 g씩 5%의 모노머 전환이 일어날 때부터 시작하여 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 계속하여 총 19개 부분으로 수행되었다.
- [0303] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 15 바 (1.5 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0304] 100% 모노머 전환에 해당하는 182분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0305] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0306] 880g의 폴리머가 얻어진다.
- [0307] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 폴리머내 MOVE 1의 몰%는 22.4%로 결정된다. 그러므로 VDF의 몰%는 77.6%라고 결정된다.
- [0308] DSC에 의해 결정된 T_g 는 -44.2°C 이다.
- [0309] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 ($\text{ML}(1+10'@121^\circ\text{C})$)는 5 MU이다.
- [0310] IR 분석에 의해, 폴리머 내 -COF 말단기는 0.05 mmol/kg보다 높은 것으로 확인된다.
- [0311] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 물 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.
- [0312] 실시예 8 (비교예)
- [0313] 65/35몰%의 $\text{VDF}/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1)의 코폴리머
- [0314] 750 rpm에서 작동하는 교반기를 구비한 5 리터 오토클레이브 내에서 공기 제거 후 2.8 리터의 탈이온수, 및 수 평균 분자량 600을 갖고 다음 식:
- [0315] $\text{CF}_2\text{C}_{10}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COO}^-\text{K}^+$
- [0316] 여기서 $n/m = 10$,

- [0317] 을 갖는, 칼륨 염화된 70g의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 도입하였다.
- [0318] 오토클레이브의 내부를 55℃까지 가열시키고, 전체 반응 동안 이 온도에서 유지시켰다. 이후 1030g의 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE 1), 2.05g의 1,4-디요오도퍼플루오로부탄 ($C_4F_8I_2$)을 오토클레이브 내에 도입시켰다.
- [0319] 오토클레이브의 내부를 15 바 (1.5 MPa)에서 VDF와 함께 압축시킨다.
- [0320] 이후 오토클레이브 내에 다음을 도입시킨다:
- [0321] - 개시제로서 2.4g의 암모늄 퍼설페이트 (APS);
- [0322] - 0.76g의 식 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 의 비스-올레핀; 이 화합물의 부가는 각각 0.038 g씩 중합 개시부터 시작하여, 모노머 전환에 있어서 5%증가마다 총 20개 부분으로 수행되었다.
- [0323] 순수한 VDF를 공급함으로써 전체 중합에 대해 일정하게 15 바 (1.5 MPa)의 압력을 유지한다.
- [0324] 100% 모노머 전환에 해당하는 108분의 반응 후, 오토클레이브를 냉각시키고, 라텍스를 방출한다.
- [0325] 라텍스를 응석시키고, 얻어진 분말을 실시예 2에서와 같이 건조시킨다.
- [0326] 703g의 폴리머가 얻어진다.
- [0327] 아세톤 내에 고온 용해된 상기 모노머에 대한 ^{19}F -NMR 분석에 의해, 폴리머 내 MOVE 1의 몰%는 35.4%로 결정된다. 그러므로 VDF의 몰%는 64.6%라고 결정된다.
- [0328] DSC에 의해 결정된 Tg는 -46.3℃이다.
- [0329] ASTM D 1646법에 따라 측정된 Mooney 점도 (ML(1+10'@121℃))는 11 MU이다.
- [0330] 얻어진 폴리머를 표 1에 나타난 phr 비로 교차결합 첨가제와 함께 롤 개방 믹서 내에서 혼합시킨다. 기계적 특성, 압축 세트, TR 10 및 TR 70을 표 1에 보고한다.

[0331] 표 1

[0332]

실시예 번호	2	3	4	5	6	7 (비교예)	8 (비교예)
조성:							
Luperco 101 XL 45 phr	2	2	2	2	2	1.5	1.5
Drimix TAIC 75% phr	5	5	5	5	3	2	2
ZnO phr	5	5	5	5	5	5	5
Back MT N990	30	30	30	30	30	30	30
Mooney 폴리머 ML121° (1+10)	3	3	7	3	8	5	11
230℃에서 1+4h동안 후경화후 기계적 특성(ASTM D412-83)							
M100 MPa							
과단시 스트레스 MPa	5.6	3.7	4.2	3.0	1.5	1.5	1.2
vkkes시 신장율 %	9.4	7.5	11.7	8.0	6.3	9.6	6.4
Shore A 경도	145	180	192	190	268	273	316
	60	54	63	56	48	50	48
200℃ 70시간 0-링에 대한 압 축 세트(ASTM D 395)%	29	29	25	29	43	32	47
TR 10 (ASTM D 1329)℃	-50	-53	-48	-53	-53	-43	-45
TR 70 (ASTM D 1329)℃	-41	-38	-40	-41	-35	-29	-34