

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 27/12

(11) 공개번호 특2001-0040930

(43) 공개일자 2001년05월15일

(21) 출원번호	10-2000-7008841		
(22) 출원일자	2000년08월11일		
번역문제출일자	2000년08월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/00795	(87) 국제공개번호	WO 1999/41313
(86) 국제출원출원일자	1999년02월06일	(87) 국제공개일자	1999년08월19일
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨		
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄			
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀란드 사이프러스			
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쓰			
국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 유고슬라비아 인도네시아 크로아티아 짐바브웨 시에라리온 가나 감비아 그레나다 인도			

(30) 우선권주장 19805832.2 1998년02월13일 독일(DE)

(71) 출원인 디네온 게엠베하 운트 콤파니 카게 부쉬하우젠, 빅터베르거
독일 데-84504 부르크카르헨

(72) 발명자 카울바흐랄프
독일데-84547엠머팅파딩거슈트라쎄21

클루스프리드리히
독일데-84556카슈틀비어켄슈트라쎄15

뢰르게르노트
독일데-84508부르크카르헨슈나이프슈타인슈트라쎄6

슈탐프레히페터
오스트리아아-5081아니프노이-아니프124

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 열가소성 플루오로 중합체의 혼합물

요약

테트라플루오로에틸렌과 용융 지수가 30 이상인 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 단위로 이루어지는 고분자량 공중합체와의 혼합 성분으로서 적합한, 사출 성형에 의한 성형품 또는 압출에 의한 성형품을 제조하기 위한 저분자량 공중합체(고분자량 공중합체와 동일한 단량체들로 이루어짐).

색인어

열가소성 플루오로 중합체, 테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르, 저분자량 공중합체, 고분자량 공중합체, 압출, 사출 성형

영세서

발명의 분야

본 발명은 테트라플루오로에틸렌 단위와 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 단위를 갖는 열가소성 중합체, 저분자량 성분과 고분자량 성분을 함유하는 중합체의 혼합물, 및 당해 중합체를 사용하는 방법 및 제품에 관한 것이다.

배경

테트라플루오로에틸렌(이후에는 TFE라고 함)과 알킬 잔기에서 탄소수가 1 내지 4인 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르(이후에는 PAVE라고 함), 특히 퍼플루오로 n-프로필 비닐 에테르(이후에는 PPVE라고 함)와의 공중합체는 오랫동안 공지되어 왔다. 당해 공중합체는 상품명 "PFA"로 시판되고 있다. PAVE 공중합체 함량이 약 2중량% 이상인 경우, 이러한 부분적으로 결정성인 공중합체는 높은 사용 온도에서의 탁월한 기술 성능, 예를 들면, 예외적인 화학 안정성을 갖는다. 부분적으로 결정성인 공중합체는 용융물로부터 압축 성형, 압출 성형 또는 사출 성형에 의해 열가소성 수지로서 가공될 수 있다. 바람직한 용도는, 특히 압출 성형된 파이프, 튜브 및 케이블 피복물이다. 용융물로부터의 가공은 350 내지 450°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 이러한 조건하에, 열분해와 기계적 분해가 발생한다.

열분해는 주로 중합시에 형성되는 열적으로 불안정한 말단 그룹을 통하여, 즉 쇄 말단으로부터 발생한다. 이러한 분해 메커니즘은 문헌[참조: "Modern Fluoropolymers", John Wiley & Sons, 1997, K. Hintzer 및 G. Lohr, Melt Processable Tetrafluoroethylene-Perfluoropropylvinyl Ether Copolymers(PFA), page 223]에 보다 상세하게 기재되어 있다. 분해는, 예를 들면, 문헌[참조: 미국 특허공보 제4,743,658호 및 독일 특허 명세서 제19 01 872호]에 기재되어 있는 바와 같이, 열적으로 불안정한 말단 그룹을 후불소화에 의해 안정한 CF_3 말단 그룹으로 전환시킴으로써 실질적으로 억제될 수 있다.

부식성 가스는 열분해 도중에 발생하고, 이는 금속 오염 또는 기포 형성에 의해 최종 생성물의 품질을 상당히 저하시키며, 공구용 및 가공용 기계를 부식시킬 수 있다. 효과는 물론 분자량을 감소시킴(용융 점도를 낮춤)에 따라 증가한다.

가공 도중의 기계적 분해는 용융 유동 지수(MFI: melt flow index)의 증가에 의해 인식될 수 있는 쇄 파괴를 통해 발생한다. 이는 압출 속도(전단 속도)가 증가함에 따라 증가한다. 결정적인 분자량의 감소는 기계적 특성, 특히 굽힘 피로 강도(flexural fatigue strength)와 기타의 장기간 특성(예: 장기간 파괴: 응력 균열 저항)을 상당히 저하시킨다. 기계적 분해를 허용되는 한계 내에 유지시키는 것은 상응하는 한계를 가공 조건하에 두는 것이다. 이는 특히 파이프, 튜브 및 케이블 피복을 위한 압출 속도에 적용된다. 모든 열가소성 수지와 마찬가지로, 압출 속도가 높아지면 용융 파괴(상어 피부)도 발생한다. 분자량을 낮춤(MFI 값)을 높힘)으로써 용융 파괴 없이 압출 속도를 높힐 수 있지만, 당해 생성물은 적절한 기계적 특성을 갖지 못한다. 이러한 이유 때문에, MFI 값이 15를 초과하는 PFA 생성물은 시판되지 않는다.

용융 파괴를 극복하고 기계적 특성을 유지함에 따라 압출 속도의 현저한 증가가 가능하고, 부분 결정성 공중합체가 필수적으로 TFE와 3중량% 이상의 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르로 이루어지며 372°C에서 용융 점도가 25×10^3 Pas 미만이고 단언급된 에테르의 함량이 10중량%를 초과하는 경우에 용융 점도가 위의 값을 초과할 수 있다는 것은 국제 공개특허공보 제WO 97/07147호에 공지되어 있다. 그러나, 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르는 수득하기 어려우므로, 시판되는 제품들은 모두 산업적으로 용이하게 수득 가능하며 또한 본 발명에 있어서도 바람직한 PPVE를 함유한다.

발명의 설명

PFA는 용융 가공 적성이 우수하고 MFI가 15 이하, 바람직하게는 0.01 내지 15인 하나 이상의 고분자량 PFA와 MFI가 30 이상인 하나 이상의 저분자량 PFA를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 혼합물들은 내약품성과 내고온성이 중요한 용도에 있어서 특히 유용하다.

따라서, 본 발명은

필수적으로 TFE 단위와 알킬 잔기에서 탄소수가 1 내지 4이며 전체 농도가 0.5 내지 10mol%인 소량의 하나 이상의 PAVE 단위를 포함하는 열가소성 플루오로 중합체의 혼합물로서,

MFI_A 가 30 이상인 하나 이상의 저분자량 성분(A)과

MFI_B 가 15 이하인 하나 이상의 고분자량 성분(B)을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 이러한 성분들은 성분(A)의 MFI_A 대 성분(B)의 MFI_B 의 비율이 80 내지 2,500, 바람직하게는 240 내지 750이 되는 방식으로 선택된다.

"필수적으로 TFE 단위와 PAVE 단위를 포함함"은 약 5mol% 이하의 소량의 수소를 함유하지 않는 기타 플루오로단량체들(예: 헥사플루오로프로펜 또는 클로로트리플루오로에틸렌)이 배제되지 않음을 의미한다. 두 가지 성분들의 공중합체의 조성은 위에서 언급한 한계 내에서 상이할 수 있다.

고분자량 성분과 저분자량 성분과의 혼합비는 넓은 범위 내에서 변할 수 있으며 간단한 예비 실험에 의해 바람직한 용도를 위해 측정될 수 있다. 비율은 일반적으로 10:90 내지 90:10중량부, 바람직하게는 25:75 내지 75:25중량부, 특히 60:40 내지 40:60중량부이다.

본 발명은 또한 MFI 가 30 이상, 바람직하게는 120 이상, 보다 바람직하게는 120 내지 1,000, 특히 120 내지 700, 구체적으로 200 내지 600인 신규한 저분자량 PFA에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 국면은 언급한 신규한 저분자량 PFA와 위에서 언급한 고분자량 PFA와의 혼합물(위에서 언급한 MFI 비율은 고분자량 성분 대 저분자량 성분의 분자량 비율이 3.5 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10, 특히 3.5 내지 7에 거의 상응한다)에 관한 것이다.

MFI 는 분동에 의해 하중을 받는 피스톤의 작용에 의해 다이를 통과시켜 수용 실린더로부터 압출되는 용융물의 양(g/10분)이다. 다이, 피스톤, 수용 실린더 및 분동의 치수는 표준화된다(DIN 53735, ASTM D-1238). 당

해 명세서에서 언급한 MFI는 모두 5kg의 적재 중량과 372°C의 온도를 사용하여 직경이 2.1mm이고 길이가 8mm인 다이로 측정된다. 값 0.01과 1,000은 실제로 이러한 측정 방법의 한계치이다.

따라서, MFI 값이 너무 크면 적재 중량을 감소시켜 0.5kg 보다 낮은 값이 되도록 하며, MFI 값이 너무 작으면 적재 중량을 증가시켜 20kg 이하의 값이 되도록 하는 것이 편리하다. 이러한 방식으로 측정된 MFI 값은 적재 중량을 5kg으로 하여 검산한다.

본 발명은 당해 발명의 혼합물을로부터 성형품을 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 이러한 방법은 혼합물을 제공하고, 이를 압출, 압축 성형 또는 사출 성형하며, 바람직하게는 이를 냉각시켜 자립 성형품을 제공함을 포함한다.

또한, 본 발명은 본 발명에 따르는 혼합물을 포함하는 성형품을 제공한다. 이러한 제품의 예는 성형되거나 압출된 제품(예: 필름, 펠렛, 와이어 절연체, 케이블 절연체, 튜브 및 파이프, 콘테이너, 베젤 라이너 등)을 포함한다.

상세한 설명

신규한 혼합물은 개시제와 쇄 전이제(예: 단쇄 알칸 및 할로알칸과 수소)의 통제된 사용하에 통상적인 방식으로, 즉, 예를 들면, 미분 생성물을 혼합하거나, 성분들의 분산액을 혼합하거나, 적절한 방식으로 중합 반응을 수행("단계 중합")함으로써 제조될 수 있다. 당해 과정의 이점은 다음과 같다: 중합 반응의 출발시에 목적하는 MFI가 낮은 경우, 비교적 소량의 개시제와 비교적 소량의 쇄 전이제가 계량도입된다. 이러한 중합 조건은 추가의 개시제와 쇄 전이제를 계량도입함으로써, 예를 들면, TFE를 50% 첨가한 후에 성취하고자 하는 조성물(중량)의 형태에 따라 중합 반응에서 바람직한 시기에 충전되며, 중합 반응이 계속됨에 따라 제조되는 중합체의 목적하는 MFI는 높다. 목적하는 MFI가 높으면 중합 반응 동안에 온도를 증가시킴으로써 생성될 수도 있다. 이러한 제조방법의 이점은 두 가지 성분들의 "완전한" 혼합물이 동일 반응계 내에서 생성된다는 점이다.

성분들의 분산액을 혼합하고 혼합물을 자체로 공지된 방식으로(미국 특허공보 제4,262,101호) 후처리하거나 유리하게는 균질화제를 사용하여 기계적 침전에 의해 후처리하고, 이어서 석유 분획물에 의한 응집에 의해 후처리하는 것이 바람직하다. 후속적으로 건조시킨 후, 생성물을 용융 과립화한다.

두 가지 성분들은 MFI 값이 매우 상이하기 때문에, 미세 범위보다 낮은 범위의 용융 과립물 또는 분말의 균질한 혼합물은 비교적 고도로 정교한 장치만을 사용하여 제조될 수 있다. 그러나, 균질한 혼합물은 탁월한 성능을 성취하기 위해 필수적이다.

MFI를 비교할 수 있는 PFA에 비하여, 신규한 혼합물은 용융 파괴되지 않고 압출 속도를 상당히 증가시킴으로써 구별된다. 그러나, 가공하기 전과 가공한 후에 MFI 측정에 의해 나타낸 바와 같이, 분해 비용이 상당히 증가되지는 않는다.

신규한 혼합물은 MFI가 동일한 시판되는 중합체 성분에 비하여 높은 전단 속도에서 현저하게 증가된 제로-전단 정도와 낮은 착물 정도를 갖는다.

MFI가 30 이상인 PFA는 분자량이 낮다는 점에서 지금까지 통상적인 등급의 PFA와는 다르다. 따라서, 물질의 열 안정성을 제한하는, 비교적 다수의 불안정한 말단 그룹을 갖는다. 따라서, 비교적 엄격한 요건의 경우, 불소 원소와의 반응에 의해 자체로 공지된 방식으로 불안정한 말단 그룹을 안정한 말단 그룹으로 전환시키는 것이 편리하다(GB-A-1 210 794, EP-A-0 150 953 및 US-A-4 743 658). 이때, 불소를 불활성 가스로 희석시키고 생성된 혼합물을 무수 중합체 또는 중합체 혼합물을 처리하는 데 사용하는 것이 편리하다. 유독성 불소는 불활성 가스로 플러싱함으로써 제거된다. 동일한 방법은 본 발명의 혼합물을 후불소화하는 데 사용될 수 있다.

후불소화의 성공은 미국 특허 제4,743,658호에 기재되어 있는 바와 같이, 잔류하는 카복실 플루오라이드 말단 그룹 및/또는 카보닐 플루오라이드 말단 그룹을 IR-분광 측정함으로써 점검된다. 그러나, 말단 그룹의 완전 불소화는 필수적이지 않다. 열적으로 불안정한 말단 그룹($\text{COOH} + \text{COF}$)을 10 내지 15개의 말단 그룹/ 10^6 탄소수로 감소시키는 것은 특성에 있어서의 바람직한 향상을 성취하기에 충분하다. 이는 반응 시간을 상당히 단축시키므로 비용면에서 보다 효과적으로 후불소화한다.

이러한 방식으로 후불소화된 신규한 PFA 혼합물은 450°C에서도 변색되지 않는다. 따라서, 가공 온도가 높아지므로, 튜브의 압출, 와이어 및 케이블의 피복 및 사출 성형시에 압출량이 향상된다. 내고온성 증가의 또 다른 이점은 생산 공정의 중단 사태가 발생하는 경우, 신규한 PFA 혼합물이 분해되지 않으면서 높은 온도에서 보다 긴 체류 시간 동안 체류하며, 따라서 상승된 온도에서 변색되거나 기포가 형성되지 않으며 중합체 생성물과 접촉되는 기판 또는 가공 기계가 부식되지 않는다.

신규한 혼합물의 바람직한 제조방법은 분산액으로서 두 가지 성분들을 블렌딩하고, 이들을 응집시킨 다음, 건조시키고, 용융 과립화한 다음, 용융물로부터 수득한 과립물을 수-처리하고(독일 공개특허공보 제195 47 909호), 경우에 따라, 이를 후불소화하는 것으로 이루어진다.

신규한 혼합물은 압출 성형 또는 압출 취입 성형 및 사출 성형에 의해 박막 제품을 제조하기에 유리하게 적합하다. 본 발명에서 가능한 높은 가공 속도는 가공 생성물의 특성들을 저하시키지 않고도 성취할 수 있으며, 더우기, 놀랍게도, 수득한 생성물은 강도가 증가하고(탄성 계수가 증가하고) 항복 응력이 증가하며, 즉 신규한 혼합물이 특별한 용도에서 높은 기계적 응력에 견딜 수 있으며, 이는 항복 응력이 증가하면 이러한 물질들에 대한 탄성 범위가 확대됨을 의미하기 때문이다. 이는 유효 수명이 긴 성형물을 생산할 수 있게 하며, 따라서 박막 튜브의 사용이 허용된다.

중합 반응은 수성 유리 라디칼 유액 중합의 공지된 방법에 의해 수행되거나(미국 특허 제3,635 926호, 미국 특허 제4,262,101호), 비-수성상 속에서 수행될 수 있다(미국 특허 제3,642,742호).

퍼플루오로 프로필 비닐 에테르 함량은 IR 분광 분석법으로 측정된다(미국 특허 제4,029,868호).

고분자량 PFA 등급과 저분자량 PFA 등급에 대한 연구를 포함하여, 퍼플루오로 중합체의 혼합물을 유럽 특허공보 제362 868호에 이미 기재되어 있다.

본 발명의 저분자량 성분은 372°C에서의 MFI 1.6 내지 80에 상응하는, 380°C에서의 용융 점도 5,000 내지 280,000 Poise로 정의된다. 용융 점도가 5,000 Poise 이하(MFI가 80 초과)인 경우에 혼합물의 기계적 특성이 약화된다는 것은 당해 명세서에 명백하게 언급된다. 유럽 특허공보 제362 868호, 컬럼 4에 예로서 기재되어 있는 혼합물에 있어서, 각각 용융 점도 8.1×10^4 Poise 및 1.9×10^4 Poise와 상응하는 사용되는 PFA 등급의 평균 분자량은 구체적으로 대략 계수 1.5로만 단지 약간 상이하다. 당해 물질들은 박막 압출품(예: 파이프)에 특히 적합하다.

본 발명은 다음 실시예에서 보다 상세하게 기재된다. 퍼센트와 비율 데이터는 달리 언급되지 않는 한 중량을 기준으로 한다. 분해 거동은 가공하기 전과 가공한 후에 MFI의 비율을 사용하여 평가된다.

실시예 1

탈염수 25ℓ 와 30% 농도 용액 형태의 알루미늄 퍼플루오로옥탄산염 122g을 전체 용적이 40ℓ 인 중합 반응기에 넣고, 임펠러 교반기(impeller stirrer)에 공급한다. 반응기를 밀폐시킨 후, 대기 산소를 교대 배기시키고 질소로 풀러싱하여 제거하고, 용기를 60°C로 가열한다. 메틸렌 클로라이드 46g과 PPVE 0.180kg을 펌핑한다. 교반기는 240rpm에 설정한다. 이어서, TFE를 전체 압력이 13.0bar로 도달할 때까지 도입한다. 과황산알루미늄(아래의 APS) 6.6g 속에서 펌핑시켜 중합 반응을 개시하고, 탈염수 100mℓ에 용해시킨다. 압력이 하락 하기 시작하면 전체 압력 13.0bar가 유지되도록 PPVE(kg)/TFE(kg)의 표적비가 0.042인 가스상을 통해 추가의 TFE와 PPVE를 보충한다. 용기 벽을 냉각시켜 유리된 열을 소산시키고, 이러한 방식으로 60°C의 온도를 일정하게 유지시킨다. TFE 7.2kg을 모두 반응기 속으로 공급한 후, 공급된 단량체를 차단시키고, 반응기의 압력을 방출시킨 다음, 반응기를 N₂로 수 회 풀러싱한다.

고체 함량이 22.8%인 중합체 분산액 31.5kg의 생성된 양을 반응기 바닥으로부터 배출시킨다. 분산액을 180ℓ 들이 교반 용기 속으로 옮긴 후, 탈염수를 사용하여 교반 용기의 용적을 100ℓ로 되도록 증가시킨 다음, 이를 진한 염산 200mℓ와 혼합하고, 고체가 수성상으로부터 분리될 때까지 교반한다. 교반한 후에 침전된 응집 분말을 석유 분획물 6.9ℓ로 과립화하고, 증기를 사용하여 석유 분획물을 유동시킨 다음, 과립물을 각각의 경우에 탈염수 100ℓ로 격렬하고도 완전히 교반하여 6회 세척한다. 습윤 분말을 질소하에 건조 캐비넷 속에서 260°C에서 12시간 동안 건조시킨다. 이렇게 하여 PPVE 함량이 3.9mol%이고 MFI가 40인 본 발명에 따르는 저분자량 공중합체를 7.1kg 수득한다.

실시예 2

실시예 1로부터 수득한 물질의 분산액과 MFI가 0.5인 PFA의 분산액으로 구성되어 있는 50/50 혼합물로부터 MFI가 2.3인 본 발명에 따르는 PFA 혼합물을 제조한다. MFI_A 대 MFI_B의 비율은 80이다.

MFI가 0.5인 PFA를 제조하는 경우, 메틸렌 클로라이드 6.7g과 APS 1.8g을 펌핑시켜 PPVE가 3.9mol%이고 MFI가 0.5인 공중합체를 수득하는 것을 제외하고는, 과정은 실시예 1과 동일하다.

분산액 혼합물은 실시예 1에서와 동일하게 후처리한다. 이렇게 하여 PPVE 함량이 3.9mol%이고 MFI가 2.3인 공중합체를 수득한다. 용융 과립화한 후, MFI는 2.4로 상승된다.

실시예 3

실시예 2의 PFA 혼합물을 외부 직경이 28.3mm이고 내부 직경이 27.7mm인 튜브 압출물 속의 MFI가 2인 시판되는 PFA와 비교한다.

압출기 데이터:

- 직경: 50mm
- 길이: 1,200mm(길이: 직경 비율 = 24)
- 압축비: 2.5:1
- 다이:
 - 외부 환 직경: 60mm
 - 내부 환 직경: 55mm
 - 평행 부분: 25mm
- 캘리브레이션:
 - 직경: 28.4mm
- 압출 속도:
 - 표준 설정: 22rpm에서 2.3m/min
 - 압출량: 8kg/h
- 튜브 중량: 60g/m
- 온도 제어:
 - 배럴 1(공급): 340°C
 - 배럴 2: 355°C

배럴 3:	370°C
배럴 4:	375°C
플랜지:	310°C
헤드:	376°C
다이:	388°C

결과는 다음 표에 나타내며, 약어의 의미는 다음과 같다:

PFA2: MFI가 2인 시판되는 생성물

TS: 최종 인장 강도 N/mm²

EB: 파단 신도 %

Y: 항복 응력 M/mm²

(각각의 경우, DIN 53455/ASTM D 1708에 따라 튜브로부터 확인된 시험편에 대해 종방향과 횡방향으로 측정함).

[표 1]

물질	압출량(k g/h)	MFI		MFI 상승	기계적 특성						
		전	후		종방향			횡방향			
					TS	EB	Y	TS	EB	Y	
PFA2	8	2	2.7	1.35	26	300	12	32	350	12	
PFA2	13.5 [*])	2	2.7	1.45	28	320	12	30	340	12	
실시예 2	8	2.4	2.8	1.17	28	340	13	29	360	13	
실시예 2	20 [*])	2.4	3.3	1.38	27	320	13	30	390	13	

^{*}) 용융 파괴 없이 높은 압출량 사용이 가능함.

따라서, 시판되는 생성물 PFA2의 최대 압출량은 단지 13.5kg/h인 반면, 실시예 2의 혼합물은 튜브의 품질에 대한 부작용이 없이 압출량이 20kg/h이다. MFI 변화는 시판되는 생성물이 8kg/h의 낮은 압출량에서도 압출량 20kg/h에서 실시예 2로부터 수득한 신규한 물질과 대략 동일한 정도로 분해됨을 나타낸다.

신규한 물질의 항복 응력은 증가한다. 이는 최종 제품이 치수 안정성 및/또는 강도가 높아짐을 의미한다.

본 발명에 따라 제조된 실시예 2의 혼합물로 압출된 튜브는 또한 시판되는 PFA2 물질에 비하여 냉각 파열 강도가 증가함을 나타낸다.

본 발명에 따라 제조된 실시예 2의 혼합물과 시판되는 PFA2 물질을 사용하여 동일한 조건하에 박막 두께가 1mm이고 직경이 10mm인 파이프를 압출시키고, 이의 냉각 파열 강도를 측정한다.

단단히 잠겨진 플라스틱 파이프를 물로 충전시키고, 공기 펌프를 사용하여 압력하에 높은 파열 강도 시험 장치(인-하우스 구조)에서 시험을 실시한다. 압력이 파이프의 치수에 따라 시험 압력에서 6분 동안 유지된 후에 파이프가 손상 없이 잔존하는 경우, 압력 시험은 통과되는 것으로 간주된다. 이러한 시험을 수행한 후, 시험 압력은 잔류하는 파열 강도를 측정하기 위하여 파이프가 파열될 때까지 2bar/min으로 상승된다.

이러한 크기의 파이프에 대한 구체적인 시험 압력은 22bar이다.

[표 2]

물질	가압 시험	잔류하는 파열 강도 [bar]
실시예 2	통과됨	27
PFA2	약간은 통과되고 약간은 버클링됨	24

실시예 4

실시예 2의 PFA 혼합물을 가공하여 가압 시트를 수득하고, 장기간 파괴를 가압 시트의 시험편 위에서 측정한다. 실시예 3에서 정의한 PFA2는 비교한 바와 같이 제공된다. PFA2에 대한 파괴 시간의 평균값이 194시간인 반면, 793시간 후에 실시예 2의 혼합물인 3개의 시험편 중에서 단지 2개만 파괴된다.

시험은 노치 시험편 위에서 도이취 페르반트 휘어 슈바이쓰테크닉(Deutscher Verband fur Schweißtechnik)[독일 용접 기술 협회], DVS 2203, 제4부의 설명을 기준으로 한 장기간 인장 크리이프 시험이다. 시험편은 두께가 5mm인 압출 성형판이다. 인가되는 강도는 4M/mm²이다. 사용되는 매질은 비이온

계면활성제(ARKOPAL^R N 100)를 2% 함유하는 탈영수이다. 시험은 80°C의 온도에서 수행된다. 각각의 경우, 측정은 3개의 동일한 시험편 위에서 수행된다. 이러한 시험 방법과 이에 따르는 결과는 DIN 8075 측정에 따라 파이프에 대한 장기간 내부 유압 효과의 상관 관계를 허용한다.

[표 3]

물질	파괴 시간(3개의 값으로부터 계산한 평균)
PFA2	194시간
실시예 2	793시간 초과

실시예 5

메틸렌 클로라이드 200g과 APS 20g을 펌핑시켜 PPVE 함량이 4mol%이고 MFI가 500인 본 발명에 따르는 저분자량 공중합체를 생성시키는 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 수행한다.

실시예 6

실시예 5로부터 수득한 물질의 분산액과 MFI가 1.6인 PFA의 분산액으로 구성되어 있는 50/50 혼합물로부터 응집시켜 MFI가 9.8인 본 발명에 따르는 PFA 혼합물을 제조한다. MFI_A 대 MFI_B의 비율은 312.50이다.

MFI가 1.6인 PFA를 제조하는 경우, 메틸렌 클로라이드 19g과 APS 2g를 펌핑시켜 PPVE가 4.2mol%이고 MFI가 1.6인 공중합체를 수득하는 것을 제외하고는, 과정은 실시예 1과 동일하다.

분산액 혼합물은 실시예 1에서와 동일하게 후처리한다. 이렇게 하여 PPVE 함량이 4.1mol%이고 MFI가 9.8인 공중합체를 수득한다.

실시예 7

실시예 6의 PFA 혼합물(MFI: 9.8)을 시험편의 사출 성형에서 MFI가 10(예를 들면, PFA가 10임)인 펠렛 형태의 시판되는 생성물과 비교한다. 이를 위해, 물질을 먼저 용융 펠렛으로 전환시키고, MFI는 다음 표에서 나타낸 바와 같이 변한다.

덤벨 시험편:

- 가열:

구역 1의 온도: 390°C

구역 2의 온도: 390°C

구역 3의 온도: 420°C

구역 4의 온도: 350°C

- 사출 압력: 600bar(6 내지 10⁷ Pa)

- 사출 속도: 4mm/s

- 금형 온도: 210°C

결과:

[표 4]

물질	펠렛의 MFI	시험편의 MFI	탄성 계수 [N/mm ²]	항복 응력 [N/mm ²]	EB [%]	TS [N/mm ²]	분해
실시예 6	11.5	13.2	642	15.5	468	23.5	1.15
PFA10	10	11.7	593	14.8	450	27.0	1.2

DIN 53457 측정법으로 덤벨 시험편(DIN 53455, 시험편 제3호) 위에서 탄성 계수와 항복 응력을 측정한다. 신규한 물질은 기계적 특성(예:TS 및 EB)이 변하지 않으면서 분해도가 낮아지고 탄성 계수가 높아지며 항복 응력이 높아짐을 나타낸다.

신규한 혼합물의 개선된 유동성(flowability)은 또한 스피랄의 사출 성형에서도 명백하다. 사출되는 스피랄의 길이가 증가하면 유동 성능도 향상된다. 이러한 과정에서 발생하는 분해는 MFI 비율로부터 평가될 수 있다.

사출 조건은 다음과 같다:

[표 5]

-가열	프로그램 1	프로그램 2
구역 1의 온도:	435°C	(390°C)

구역 2의 온도:	435 °C	(390 °C)
구역 3의 온도:	420 °C	(380 °C)
구역 4의 온도:-	350 °C	(350 °C)
-사출 압력:	600bar	700bar

결과:

[표 6]

물질	가열 프로그램	길이	분해 MFI 스플릿/MFI 출발 물질
실시예 6 PFA10	1	26.1	2.5
	1	22.9	2.45
실시예 6 PFA10	2	23.1	2.2
	2	심각한 박리	

표준 물질에 비하여, 실시예 6의 PFA 혼합물은 유동성이 현저하게 우수하고 분해도가 동일하며 낮은 온도와 높은 사출 속도가 사용되는 경우에 표층 박리(delamination) 경향이 낮음을 나타낸다.

실시예 8

실시예 6의 PFA 혼합물을 MFI가 11인 용융 펠렛으로 전환시킨다. 이러한 혼합물 1.5kg을 370°C에서 5시간 동안 대류 가열 캐비닛 속의 용융 컨테이너 속에서 용융시키고, 4분 내에 금형 속으로 사출 성형한 다음, 마찬 가지로 370°C로 가열하여 사출 부위를 울퉁불퉁하게 한다. 캡슐화하고자 하는 형태는 자기 커플링의 형태이다. 30분 동안 물로 냉각시킨 후, 성형 시험편은 결점이 없으며, 특히 가스 함유율도 없고 변색되지도 않는다. 성형물의 MFI는 11.30이다. 반면, MFI가 10 또는 15인 표준 PFA는 성형시에 박리됨을 나타내며 사용되지 않는 성분이 제조된다.

실시예 9

실시예 6으로부터 수득한 PFA 혼합물 125kg을 300ℓ들이 텁블러 건조기 속에 넣는다. 220°C로 가열하는 동안, 대기 산소를 교대 배기시키고 질소로 풀려상하여 제거한다. F₂를 10% 함유하는 F₂/N₂ 혼합물로 반응기를 충전시킨다. 반응은 5시간 동안 진행되며, 각각의 시간 후에 F₂/N₂ 혼합물을 보충한다. 220°C에서 실온으로 냉각시키는 동안, 미반응 불소를 교대 배기시키고 질소로 풀려상하여 제거한다. 생성된 생성물은 초기에 존재하는 약 10%의 열적으로 불안정한 말단 그룹과 상응하는, 단지 약 15개의 잔류하는 COOH 말단 그룹을 갖는다.

생성된 생성물을 필수적으로 실시예 7에 기재되어 있는 바와 같이 사출 성형한다. 사출 성형하는 동안에 실시예 9의 후불소화된 PFA 혼합물이 높은 열 응력을 견딜 수 있음을 명백하다.

덤벨 시험편: DIN 53455, 시험편 제3호

가열:

구역 1의 온도: x₁

구역 2의 온도: x₂

구역 3의 온도: 420°C

구역 4의 온도: 350°C

[표 7]

온도 [°C]		물질 형태	
구역 x ₁	구역 x ₂	실시예 6	실시예 9
390	390	무색	무색
400	400	무색	무색
410	410	황색톤	무색
420	420	갈색톤	무색
430	430	갈색	무색
440	440	갈색	무색
450	450	진한 갈색	무색

실시예 10

실시예 1의 과정(즉, 중합 반응기의 제조, 중합 조건 및 후처리)을 수행한다. 그러나, 단계 중합에 의해 신규한 혼합물을 제조하기 위해, 중합의 출발시에 메틸렌 클로라이드 7g과 APS 2g를 가한다. 이어서, TFE의 양의 50%를 유동시키고, 메틸렌 클로라이드 35g과 APS 10g를 계량도입한다. 이렇게 하여 PPVE 함량이 3.9mol%이고 MFI가 2.1인 공중합체를 수득한다.

중합의 제1 단계는 MFI가 0.3인 PFA를 수득한다. 제2 단계에서 생성된 MFI는 다음 수학식 1을 통하여 최종 생성물의 MFI를 2.1로 하여 계산된다:

$$MFI_A = \left(\frac{MFI_{\text{말단}}^{-0.294} - x \cdot MFI_B^{-0.294}}{x} \right) \quad x = \text{중량비}$$

따라서, MFI는 750이다. MFI_A 대 MFI_B 의 비율은 250이다.

이러한 단계 중합으로 생성된 본 발명의 PFA 혼합물을, 고압 모세관 레오메터로 용융 파괴가 발생하는 전단 속도에 대해 표준 물질 PFA2와 비교한다.

시판되는 물질 PFA2에 비하여, 용융 파괴가 뚜렷한 전단 속도는 실시예 10의 물질에서 계수 2로 증가한다.

[표 8]

	용융 파괴 개시시의 전단 속도(s^{-1})
PFA2	15
실시예 10	30

실시예 11

실시예 1의 과정(즉, 중합 반응기의 제조, 중합 조건 및 후처리)을 수행한다. 그러나, 단계 중합에 의해 신규한 혼합물을 제조하기 위해, 중합의 출발시에 메틸렌 클로라이드 3g과 APS 2g를 가한다. 이어서, 첨가물인 TFE의 양의 30%를 유동시키고, 메틸렌 클로라이드 100g과 APS 10g를 계량도입한다. 이렇게 하여 PPVE 함량이 3.9mol%이고 MFI가 2.6이며 팽윤 지수가 1.54인 공중합체를 수득한다. 팽윤 지수는 식 $[DE/DD - 1]100$ (여기서, DE는 압출물의 직경이고 DD는 다이의 직경이다)으로 정의된다.

중합의 제1 단계는 MFI가 0.1인 PFA를 수득한다. 제2 단계에서 생성된 MFI 130은 실시예 10에 기재되어 있는 수학식 1을 사용하여 최종 생성물의 MFI를 2.6으로 하여 계산된다. MFI_A 대 MFI_B 의 비율은 1,300이다.

물질을 연속 압출 취입 성형 플랜트에서 가공하여 1ℓ들이 메스 플라스크를 수득하고, MFI가 2이고 팽윤 지수가 1.1인 시판되는 생성물과 비교한다. 팽윤 지수가 높으면 이러한 가공 기술에 특히 유리하다.

가공 조건은 다음과 같다:

- 용융 온도: 370°C
- 압출 속도: 100mm/min
- 튜브 직경: 60mm
- 최대 취입 비율: 2.5:1

시판되는 생성물과는 반대로 신규한 물질을 사용하여 지스러기(scrap) 발생 없이 볍 두께와 볍 두께 분포가 균일한 1ℓ들이 메스 플라스크를 계속해서 제조할 수 있다. 시판되는 생성물을 사용하면 용적이 100ml 이하인 메스 플라스크만을 성공적으로 제조할 수 있을 뿐이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

필수적으로 테트라플루오로에틸렌 단위와 퍼플루오로알킬 라디칼에서 탄소수가 1 내지 4인 하나 이상의 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르 단위 0.5 내지 10mol%로 구성되는 열가소성 플루오로 중합체 혼합물로서,

MFI_A 가 30 이상인 하나 이상의 성분(A) 10중량% 이상 90중량% 미만과

MFI_B 가 15 이하인 하나 이상의 성분(B) 10중량% 이상 90중량% 미만을 포함하는 혼합물(성분들은 성분(B)의 MFI_B 에 대한 성분(A)의 MFI_A 의 비율이 80 내지 2,500으로 되는 방식으로 선택된다).

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A) 25 내지 75중량%와 성분(B) 25 내지 75중량%를 포함하는 혼합물(각각의 경우, 총량은 100중량%이다).

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(A) 40 내지 60중량%와 성분(B) 40 내지 60중량%를 포함하는 혼합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(A)의 MFI가 120 이상인 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 비율 MFI_A/MFI_B 가 240 내지 750인 혼합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 플루오로 중합체가 불안정한 말단 그룹을 탄소원자 10^6 개당 10 내지 15개 함유하는 혼합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 저분자량 성분에 대한 고분자량 성분의 분자량 비율이 3.5 이상인 혼합물.

청구항 8

제7항에 있어서, 분자량 비율이 3.5 내지 10인 혼합물.

청구항 9

필수적으로 테트라플루오로에틸렌 단위와 MFI가 30 이상인 퍼플루오로알킬 라디칼에서 탄소수가 1 내지 4인 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위 0.5 내지 10mol%를 포함하는 저분자량 열가소성 플루오로 중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, MFI가 120 이상인 저분자량 열가소성 플루오로 중합체.

청구항 11

제1항에 따르는 혼합물을 제공하고,

혼합물로부터 바람직한 형태로 성형함을 포함하는, 성형품의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제품이 압출, 압축 성형 또는 사출 성형으로 형성되는 방법.

청구항 13

제1항의 혼합물을 포함하는 성형품.

청구항 14

제13항에 있어서, 필름, 펠렛, 와이어 절연체, 케이블 절연체, 튜브, 파이프, 콘테이너 및 베젤 라이너를 포함하는 성형품.

청구항 15

제1항에 있어서, 하나 이상의 열가소성 플루오로 중합체가 수소를 함유하지 않는 또 다른 단량체를 5mol% 이하로 추가로 필수적으로 포함하는 혼합물.

청구항 16

제15항에 있어서, 또 다른 단량체가 헥사플루오로프로펜과 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 혼합물.

청구항 17

필수적으로 테트라플루오로에틸렌 단위와 퍼플루오로알킬 라디칼에서 탄소수가 1 내지 4인 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위 0.5 내지 10mol%, 및 임의로 수소 비함유 제3 단량체 5mol% 이하를 포함하는 MFI_A가 30 이상인 저분자량 플루오로 중합체(A)와

필수적으로 테트라플루오로에틸렌 단위와 퍼플루오로알킬 라디칼에서 탄소수가 1 내지 4인 하나 이상의 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단위 0.5 내지 10mol%, 및 임의로 수소 비함유 제3 단량체 5mol% 이하를 포함하는 MFI_B가 15 이하인 고분자량 플루오로 중합체(B)를 포함하는, 온도 안정성이 높은 열가소성 플루오로 중합체의 혼합물(여기서, MFI_A/MFI_B는 80 내지 2,500이며, 저분자량 플루오로 중합체가).

청구항 18

제17항에 있어서, 열가소성 플루오로 중합체가 불안정한 말단 그룹을 탄소원자 10^6 개당 10 내지 15개 함유하는 혼합물.

청구항 19

제18항에 있어서, 상승된 온도에서 변색되지 않는 혼합물.

청구항 20

제19항에 있어서, 상승된 온도에서 기포가 형성되지 않는 훈합물.