

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 12/20	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년07월12일 10-0477339 2005년03월08일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1997-0030794	(65) 공개번호	10-1998-0009297
(22) 출원일자	1997년07월03일	(43) 공개일자	1998년04월30일

(30) 우선권주장 MI96 A 001381 1996년07월05일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자 오시몬트 에스.페.아.
이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자
아부슬렘 줄리오 에이.
이탈리아공화국, 바레세, 사로노, 비아 베르가모 5

아르첼라 빈센초
이탈리아공화국, 노바라, 비아 토렐리 4/

베사나 지암바티스타
이탈리아공화국, 코모, 마리아노 코멘세, 비아 알베르토 다지우싸노 61

(74) 대리인 조의제

심사관 : 홍성란

(54) 에틸렌플루오르함유공중합체

요약

개시된 내용은, 양이 0.1과 10몰% 사이로 구성된, 세 번째 코모노머가 선택적으로 존재할 수 있으며, 점도는 두 번째 용융온도 보다 30℃ 더 높은 온도에서 측정된 변형속도가 1sec⁻¹ 일 때 10²와 10⁵ Pa·sec사이이며, 그리고, 범위가 1과 10sec⁻¹ 로 구성된 변형속도에서 Pa·sec단위의 점도와 sec⁻¹단위의 변형속도 사이의 비율로 계산된 값이 200보다 더 큰 기울기를 가지는 변형점도/변형속도의 다이어그램에서 레올로그 커브를 가지며, 상기의 커브는 10s⁻¹보다 높은 변형속도 값 일 때 작용가능 면을 가지는 ECTFE와 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 작용가능성과 높은 기계적인 특성을 가지는 에틸렌 플루오르 함유 공중합체에 관한 것이다.

더 상세히 말하면, 플루오르 함유 공중합체는 테트라플루오르에틸렌(tetrafluoroethylene, 이하 TFE라 한다)을 가진 에틸렌 공중합체(이하 ETFE라 한다) 또는 클로로트리플루오르에틸렌(chlorotrifluoroethylene, 이하 CTFE라 한다)을 가지는 에틸렌 공중합체(이하 ECTFE라 한다)이다. ECTFE의 상업적 이름은 할라(Halar[®])이다.

ECTFE(ethylene-chlorotrifluoroethylene)의 변형된 그리고 변형되지 않은 플루오르 함유 공중합체와 변형된 ETFE(이후에 설명될 변형체를 참고)는 용융점성(melt viscosity)(저분자량)의 감소와 함께 극적으로 파괴되기는 하지만 우수한 기

계적 특성을 갖고 있다는 것이 잘 알려져 있다. 불행하게도 파이프, 조각(sheet) 그리고 케이블에 대해 현재 사용되고 있는 것들 보다 높은 분자량을 가지는 이들 생성물들의 이용은, 나중에 상세히 설명되는 바와 같이, 현재 사용되고 있는 일반적인 기계에서는 작용이 불가능하기 때문에, 사용할 수 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

알려진 대로, 상기의 기계는 용융물(melt)을 1 내지 10000sec⁻¹의 변형속도, 바람직하게는 1에서부터 1000sec⁻¹ 변형속도로 작동한다.

예를 들면, 시중에서 이용되는 할라(Halar)생성물은 900, 300 그리고 500 타입이 있으며, 용융점성[멜트 플로우 인덱스(이하 MFI라 한다)]가 서로 다르다. 900타입은 매우 높은 분자량(낮은 MFI)을 가지는 특성이 있으며, 그래서 우수한 기계적 특성을 지닌다. 그러나, 이것은 약 40sec⁻¹보다 높은 변형속도로는 작용하지 못하는 단점이 있어서, 일반적으로 1 내지 20sec⁻¹에서 이용된다. 즉, 만약 상기의 변형속도를 초과하면, 제조된 재질은 다소의 거침 및/또는 진행 공정에서 제조된 재질이 획득되지 않는 불안정한 현상을 보이는 용융물을 나타낸다.

그래서 영역 또는 작용가능 면이 표면 거침 현상 및/또는 플로우 불안정성이 나타나지 않는 곳에서 멜트 레올로직 커브(rheological curve)(변형 점도/변형 속도)의 변형속도 범위로 정의된다. 일반적으로 점도 측정은 공중합체의 두 번째 용해온도(melting temperature)보다 약 30에서 50℃보다 높은 온도에서 수행된다.

더욱이 만약 케이블을 준비하기를 바란다면, 케이블 공정이 일반적으로 100sec⁻¹보다 높은 변형속도에서 작동하기 때문에, 900등급으로는 케이블을 얻을 수 없다.

현재의 케이블용으로 이용할 만한 방안은 500등급이 사용되었다. 500등급은 900과 비교해서 매우 낮은 점도를 가지며, 그리고 100- 500sec⁻¹사이에서 작용가능 영역을 가진다. 그러나 기계적인 특성은, 특히 고온에서, 900등급에 비해 훨씬 낮으며, 그래서 케이블은 우수한 기계적 특성을 나타내지 않는다.

300등급은 900과 500등급사이의 중간 점도를 가지며, 그래서 500등급과 비교해서는 우수한 기계적인 특성을 가진다. 그러나, 이것은 최적의 상태를 보이기에 아직 불충분하다. 게다가 작용가능 영역은 아직 충분히 넓지 않으며, 즉 최대 60sec⁻¹까지 진행시킬 수 있다. 그래서 이것은 케이블에 사용될 수 없다.

그래서 500타입의 영역에서 작용가능 영역을 가지며 900등급(우수한 기계적 특성)에 비슷한 등급을 이용할 수 있는 것이 소망되어 진다. 그러나 현재 상기의 요구를 만족시킬 수 있는 것이 시중에는 없다.

한편, 900등급의 기계적 특성보다 우수한 것이 소망되지만, 이것은 불가능하다. 이것은 900등급보다 더 높은 분자량을 가지는 경우, 생산성을 하락시키는, 생산물의 좁은 작용가능 영역에 기인한 것이며, 기계적 작업에서 작용가능 범위의 제한을 더 낮은 쪽으로 이동하기 위해 필요하기 때문이다. 상기의 실시에는, 심지어 높은 온도에서 온도 회로에 적용될 때에도 우수한 기계적 저항성 같은, 매우 높은 실행을 가진 파이프를 준비하고, 그리고 조각의 열성형 가능 과정으로 구성된다.

실시는 놀랍게도 우수한 기계적 특성으로 혼합된 우수한 작용가능성을 가진 생성물을 얻기 위해, 특별히 높은 온도, 일반적으로 100 내지 200℃, 바람직하게는 140 내지 180℃인 조건에서 ECTFE와 ETFE 에틸렌 플루오르 함유 공중합체를 합성하는 것이 가능하다는 것을 발견했다.

본 발명의 공중합체의 작용가능성은 500등급처럼 100sec⁻¹보다 더 높은 변형속도에서 작용가능하나, 훨씬 높은 기계적 특성을 가지며 900등급과 유사하거나 더 우수하다. 특히 할라(Halar) 케이블을 만들기 위해, 275℃의 온도에서 1sec⁻¹의 변형속도에서 10⁴Pa·sec보다 더 낮으며, 바람직하게는 10²보다 높은 용융점성을 가진, 본 발명의 공중합체가 이용된다. 상기의 점도 측정은 일반적으로 공중합체의 두 번째 용해온도 보다 약 30 내지 50℃의 높은 온도에서 수행된다.

예를 들면, 파이프와 종이의 경우에는, 공중합체의 작용가능성이 300등급처럼 60sec⁻¹보다 낮은 변형속도에서 가능하나, 기계적 특성이 900보다 분명히 뛰어나다. 특히, 이러한 할라(Halar)재질을 만들기 위해, 275℃에서 측정된 1sec⁻¹의 변형속도를 가진 10⁵Pa·sec보다 더 낮으며, 바람직하게는 10³보다 높은 용융점성을 가진 본 발명의 공중합체가 이용된다. 상기의 점도는 공중합체의 두 번째 용해온도보다 일반적으로 약 30 내지 50℃보다 더 높은 온도에서 수행된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명인 공중합체는, 전체 양이 0.1 내지 10 몰%로 구성된, 하나 또는 그 이상의 코모노머가 선택적으로 존재할 수 있으며, 두 번째 용해온도 보다 약 30-50℃ 더 높은 온도에서 측정된 변형속도가 1sec⁻¹ 일 때 점도는 10²와 10⁵ Pa·sec사이이며, 그리고 범위가 1과 10sec⁻¹로 구성된 변형속도에서 Pa·sec단위의 점도와 sec⁻¹단위의 변형속도 사이의 비율로 계산된 값이 200보다 더 큰 기울기를 가지는 변형점도/변형속도의 다이어그램 레올로그 커브(rheologic curve)를 가지며, 상기의 커브는 10s⁻¹, 바람직하게는 50sec⁻¹ 보다 높은 변형속도 값 일 때 작용가능 면을 가진다.

본 발명인 공중합체는 일반적으로 두 가지 타입의 분자량 분포를 나타낸다. 즉, 그것들은 상기에서 측정된 1과 5·10³ Pa·sec사이로 구성된 점도를 가지는 저분자량의 중합체 분획을 포함한다. 상기의 저분자량 분획은 일반적으로 5와 60중량% 바람직하게는 30에서 55중량%사이로 구성된다; 나머지 하나는 고분자량을 가지며, 그 양은 100중량%의 나머지로 구성된다.

상기의 높고 낮은 분자량 분포는 다소 넓거나 및/또는 다소 좁은 범위이며, 하나는 저분자량이 우세하고 나머지 하나는 고분자량이 우세한, 다른 분자량을 동시에 가지는 중합체를 나타낸다.

일반적으로 본 발명인 중합체의 분자량의 측정방법은, 알려진바와 같이, 실온에서 메틸에틸케톤(methylethylketone:MEK) 같은 용매에서 플루오르 함유 에틸렌 공중합체의 낮은 용해성 때문에, 거의 실행할 수 없다. 그래서 분자량을 측정하는데는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography:GPC)가 이용될 수 없다.

플로우 커브, 상술한 변형점도/변형속도, 는 ASTM D3835에 따라 측정된다.

본 발명인 공중합체의 합성과정은, 예를 들면 유럽 특허 EP 673 952와 673 951 출원을 참고하면, 할라(Halar)를 준비하기 위한 과정의 변형으로 구성된다. 즉, 본 발명에 의한 공중합체는 획득된 중합체의 전체 양에 대해 40 내지 95중량%인 코모노머를 중합하고, 그리고 나서, 상술한 저분자량 분획을 준비하기 위한 이동제(transfer agent)를 첨가하는 것으로 구성된다. 중합 단계에서 이동제 없이 고분자량이 생산되어진다.

고분자량의 준비 단계 동안, 연쇄이동제(chain transfer agent)의 양은 일반적으로 최종 공중합체의 준비에서 이용될 수 있는 전체양의 20%보다 더 낮다.

고분자량 분획의 준비, 특히 파이프의 준비에서, 특별히 깊은 수심에서 이용되는 석유 수송을 위한 유연성 있는 파이프를 만들기 위한 바람직한 시스템은, 연쇄반응제 없이 또는 전체 모노머들에 대해 1중량%보다 적은 양, 바람직하게는 0.2중량%보다 적은 양의 연쇄이동제로 조작하는 것이다.

본 발명의 기술분야에서의 기술자들은 본 발명인 공중합체를 준비하기 위한 다른 과정을 쉽게 발견할 수 있으며, 상술한 비율로 고분자량 그리고 저분자량 분획을 얻을 수 있다. 반회분배양(semi-batch)에서 또는 연속적인 중합과정에서의 합성 조건의 변형을 예로 들 수 있다.

반회분배양 과정의 예는 소망하는 높은 분자량분획 및 낮은 분자량 분획을 생산하기 위해 반응동안 온도와 압력 조건이 변하는 예이다.

연속적인 과정의 경우에, 두 가지 연이은 중합 반응기가 이용될 수 있다. 그 중 전자의 중합과정에서 중합조건은 낮은 분자량 분획을 생산하기 위한 것이며, 후자의 중합과정에서 중합조건은 높은 분자량 분획을 생산하기 위한 것이다.

낮은 분자량 분획 점도는 출원인에 의해 기재된 방법에 따라 평가될 수 있다. 즉, 검량선 커브(calibration curve)점도 대 반응 배지에 관계된 농도에 의한 연쇄이동제의 양, 예를 들면 이멀션에서 중합하는 경우에 물, 서스펜션에서 중합하는 경우에는 유기상(또는 부분적임)을 실험을 통해 우선적으로 그리는 방법을 들 수 있다. 유기상은 단지 모노머 그리고 유기 용매에 의한 모노머에 의해 형성된다는 것이 주목된다. 상기의 과정의 상세한 설명은 실시예 1에서 나타내었다.

언급할 수 있는 연쇄이동제는 : 3 내지 10 탄소원자를 가지는 케톤, 에스테르, 에테르 또는 지방족 알코올; 1 내지 6 탄소원자를 가지는 탄화수소 또는 할로겐 함유 탄화수소; 알킬이 1 내지 5 탄소원자를 가지는 비스(알킬)탄산염; 등이 있다. 상기의 것들 중에서 클로로포름과 메틸사이크로펜탄이 특별히 바람직하다. 이용되는 연쇄이동제의 전체양은 사용된 모노머의 투입, 반응 온도 그리고 압력에 따라, 다소 넓은 한계 범위 내에 있다. 일반적으로 그러한 양은 반응기에 놓여지는 모노머의 전체 양에 대해 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%의 범위를 가진다.

본 발명인 공중합체의 변형 코모노머는, 예를 들면 플루오르 함유 비닐 코모노머 특별히 퍼플루오르프로필비닐에테르인 알킬이 1 내지 4 탄소원자를 가지는 퍼플루오르알킬비닐에테르 같이, 종래 기술에서 잘 알려진 것들이 언급될 수 있다. 미국특허인 USP-3,624,250을 참고 할 수 있다. 다른 가능한 코모노머는, 이전 것의 변형으로서, 예를 들면 R-CH=CH₂ 형태를 가지며, 여기서 R은 퍼플루오르알킬 또는 퍼플루오르알콕시-퍼플루오르알킬이며, 유럽 특허 EP 185,241, EP 185,242, 미국특허 USP 3,847,881, USP 4,513,129에 기술되어 있다.

출원인은 또한 플루오르디옥솔(flurodioxole) 같은 다른 변형 코모노머가 이용될 수 있다는 것을 발견했다. 예를 들면 특허 USP-3,865,845, EP-76,581, EP-80,187, EP-95,077, EP-73,087; 유럽특허 출원 EP 720,991에서, 특별히 2,2,4-트리플루오르-5-트리플루오르메톡시-1,3-디옥솔(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole:이하 TTD라 한다)을 참조할 수 있다.

본 발명의 공중합체는,

(a) 30 내지 70몰%, 바람직하게는 40 내지 60몰%의 에틸렌과;

(b) 테트라플루오르에틸렌, 클로로트리플루오르에틸렌, 또는 상기 것들의 혼합으로부터 선택된 30 내지 70몰%, 바람직하게는 40 내지 60몰%의 플루오르함유 모노머와; 그리고

(c) 모노머 (a)와 (b)의 전체 양에 대해 0.1 내지 10몰%, 바람직하게는 0.3 내지 5몰%, 더 바람직하게는 0.5 내지 2.5몰%인 상술한 바와 같은 변형 모노머를 포함한다.

본 발명의 공중합체 물질은 알려진 기술에 의해 제조되어질 수 있다. 즉, 적절한 라디칼 개시제의 존재 하에, 유기 배양에서의 서스펜션 또는 수용성 이멀션에서, -60에서 +150°C 사이, 바람직하게는 -20에서 +100°C 사이로 구성된 온도에서 상응하는 모노머의 공중합에 의해서 제조될 수 있다. 반응 압력은 일반적으로 0.5와 100기압(bar) 사이, 바람직하게는 5와 40기압(bar) 사이로 구성된다.

특별히 적용될 수 있는 다양한 라디칼 개시제는:

(i) $(R_f-CO-O)_2$ 형태의 비스-아실퍼옥사이드(bis-acylperoxide), 여기서 R_f 는 (퍼)할로알킬(perhaloalkyl) C_1-C_{10} (예로서 특허EP-185,242와 USP-4,513,129를 참조), 또는 퍼플루오르폴리옥시알킬렌 그룹(예로서 EP-186,215와 USP-5,021,516을 참조); 상기의 것들 중에서, 비스-트리클로로아세틸퍼옥사이드와 비스-디클로로플루오르아세틸퍼옥사이드가 특별히 바람직하며;

(ii) 디알킬퍼옥사이드, 그 중 디터부틸퍼옥사이드(diterbutylperoxide:이하 DTBP라 한다)가 특히 바람직하며;

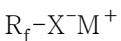
(iii) 과황산염 또는 암모니움 또는 알칼린(alkaline) 메탈 과황산염 같은 수용성 무기 퍼옥사이드; 그 중 암모니움 또는 포타슘 과황산염이 특별히 바람직하며;

(iv) 디알킬퍼옥시디카보네이트, 여기서 알킬은 1 내지 8 탄소원자를 가지며, 예를 들어 디-노멀(n)-프로필-퍼옥시디카보네이트(di-n-propyl-peroxydicarbonate)와 디-아이소프로필-퍼옥시디카보네이트(di-isopropyl-peroxydicarbonate)가 있으며(특허EP-526-216 참조);

(v) 암모니움 과황산염/나트륨 황산, 수소 퍼옥사이드/-아미노이미노메탄황산(-aminoiminomethansulphinic acid) 등과 같은 유기 또는 무기 산화-환원(redox)시스템들이 채용되어질 수 있다.

서스펜션 중합의 경우, 반응 배지는 유기상에 의해 형성되며, 여기에, 반응단계 동안 일어나는 열 분산을 위해 일반적으로 물이 첨가된다. 유기상은 용매의 부가 없이도 모노머 자체에 의하거나 또는 적당한 유기 용매에서 용해된 모노머에 의해 형성될 수 있다. 유기 용매로서 클로로플루오르카본이 일반적으로 사용되며, 그러한 것들은, CCl_2F_2 (CFC-12), CCl_3F (CFC-11), CCl_2FCClF_2 (CFC-113), $CClF_2CClF_2$ (CFC-114) 등을 예로 들 수 있다. 그러한 생성물은 성층권에 존재하는 오존에 파괴적인 영향을 주기 때문에, 단지 탄소, 플루오르, 수소, 그리고 선택적으로 산소를 포함하는 합성물과 같은 대체 생성물이 최근에 제안되었다. 이와 같은 것은 미국특허 USP-5,182,342에 기술되어 있다. 유효한 대체물은 특허출원 EP 612,767에 기술된 가지형 사슬 탄화수소이며, 이것은 6 내지 25 탄소원자를 가지며, 그리고 메틸 그룹과 탄소원자 사이의 비율은 0.5보다 높다. 이러한 가지형 사슬 탄화수소는 예를 들면, 2,3-디메틸부탄, 2,3-디메틸펜탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 2,2,4,6,6-펜타메틸헥탄, 2,2,4,4,6-펜타메틸헥탄, 등 또는 상기 것들의 혼합물을 들 수 있다

수용액 이멀션에서의 공중합의 경우, 적당한 계면활성제가 필요하다. 가장 일반적으로 사용되는 것은 다음의 형식을 가지는 플루오르 함유 계면활성제이다:



여기에서, R_f 는 (퍼)플루오르알킬 사슬 C_5-C_{16} 또는 (퍼)플루오르폴리옥시알킬렌 사슬이며, X^- 는 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 이며, M^+ 는 다음: H^+ , NH_4^+ ; 알칼린 메탈 이온으로부터 선택된다. 상기의 것들 중에서 우리가 언급하는 것은: 암모니움 및/또는 나트륨 퍼플루오르-옥탄산, 하나 이상의 카르복실기로 말단화되는 (퍼)플루오르폴리옥시알킬렌 등이 있다.

본 발명의 방법은 특허 USP-4,789,717과 USP-4,864,006에 따라서 이멀션 또는 퍼플루오르폴리옥시알킬렌의 미세 이멀션의 존재 하에서, 또는 유럽 특허 출원 EP 625,526 EP 712,882에 따라 때때로 탄화수소와 혼합하는 수소 함유 말단 그룹 및/또는 수소 함유 반복단위를 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌의 미세 이멀션의 존재하에서 우월하게 수행될 수 있다.

본 발명에 관한 몇 개의 실시예가 다음에 기술되어 있다. 이것의 목적은 단지 본 발명을 설명하는 것뿐이지, 본 발명의 영역을 제한하는 것은 아니다.

실시예 1

조절판과 교반기가 설치된 18리터 애너멜 고압기에서, 하스텔로이(Hastelloy) C, 탈염수 4.3ℓ, 메틸 알코올 1.7ℓ(1.36kg), 퍼플루오르프로필비닐에테르 685g, 그리고 클로로트리플루오르에틸렌 3kg을 넣어서, 450rpm에서 작동한다. 그리고 나서 온도를 5°C로 맞춘다. 그리고 에틸렌을 절대압력 11.35압까지 집어넣는다. 그리고 나서 교반기에 라디칼 개시제를, 표에 기재된 티트리(titre)를 가지는 아이소옥탄(isooctane) 형태인 트리클로로아세틸퍼옥사이드(trichloroacetylperoxide:TCAP)의 용액의 형태로 -17°C를 유지하면서, 125g의 에틸렌을 소비할 때까지 7.5cc/hour의 흐름 속도(flow-rate)로, 집어넣는다. 이러한 변환에서, 클로로포름 40ml가 넣어지고, 연속적으로 개시제의 흐름 속도가 60cc/hour까지 증가된다.

압력은 반응기에서 에틸렌 250g을 소비할 때까지 연속적으로 넣는 것에 의해, 전체 중합 시간동안 일정하게 유지된다. 또 다른 하나의 반응 변수인, ASTM 327589에 따른 멜트 플로우 인덱스(MFI)와 획득된 중합체의 미분 스캐닝 열량측정법(differential scanning calorimetry:DSC)에 의해 결정된 두 번째 용해 온도($T_m(II)$)가 표에 기재되어 있다.

표에 기재된 175°C에서의 기계적 특성은 ASTM D1708에 따라, 압축 모델된 플라크를 이용하는 것에 의해 얻어졌다.

중합체의 흐름 커브(변형점도/변형속도)는, 1에서 1000s⁻¹범위에서 ASTM D3835에 따라 275℃에서 만들어 졌으며, 변형속도 1과 10sec⁻¹사이에서 결정된 작용가능 영역과 기울기로부터 얻어진다.

저분자량 분획 점도의 획득

1. 검량선의 획득

다양한 생성물들이 출발점에서 고압기에 단지 클로로포름의 양을 다르게 넣는 것에 의해 중합되어져서, 클로로포름(ml)와 클로로트리플루오르에틸렌(kg)사이에서 다른 농도 비율을 가지게된다. 상기 반응들의 작동 조건들(압력과 온도)은 실시예의 조건들이다. 그렇게 합성된 생성물들은, 1sec⁻¹(275℃에서)의 변형속도에서 특별히 변형점도의 값을 구하는 것에 의해, 레올로지 포인트의 관점에서 특정되어진다.

이러한 방법에서, 점도-농도 비율 커브가 얻어지며, 그렇게 해서 단위가 Pa·sec인 점도 η가 다음의 식에 의해 얻어진다:

【수학식 1】

$$(I) \quad \eta(1s^{-1}) = 24000 \cdot \exp \left\{ -0.25 \cdot \left[\frac{ml \text{ CHCl}_3}{kg \text{ CTFE}} \right] \right\}$$

2. 점도의 계산

저분자량 분획의 점도 계산은, 클로로포름이 첨가되는 반응에서 남아 있는, 클로로포름과 클로로트리플루오르에틸렌 사이의 농도 비율을 계산하는 것에 의해 얻어진다. 예를 들면, 실시예 1의 반응에서, CTFE의 잔존량은 전체 질량에서 약 2.2kg이며, 결과적으로 고압기에 40ml의 CHCl₃이 넣어져서, 18.2ml/kg의 비율이 얻어진다. 그렇게 해서, 반응식(I)로부터 255Pa.s.의 점도가 얻어진다.

실시예 2

파이프 압출 테스트

실시예 1의 중합체가 사용되며, 압출을 위한 상기 폴리머의 필요한 양이 다양한 중합에 의해 얻어진다.

폴리머는, 내부지름이 54.7mm이고 외부지름이 65.66mm인 다이(die)를 가지는 지름이 45mm인, 단일나사 압출기에서 공정 된다. 압출 테스트의 작동 조건은 다음과 같다:

- 나사 속도(screw rate) = 60 rpm
- 흐름 속도(flow rate) = 25 kg/hour
- 공정 속도(line speed) = 0.6 m/min
- 용해 온도 = 280℃

상기의 방법에서, 두께가 3.2mm인 50mm의 지름을 가지는 파이프가 얻어진다. 상기의 파이프는 실시예 1에 기재된 것과 동일한 기계적 특성을 가지며, 안과 밖이 부드러운 표면을 가진다

실시예 3

실시예 1이, 125g, 60ml의 클로로포름을 넣는 변환과정만 제외하고는, 반복되었다.

실시예 4

조절판과 교반기가 설치된 애너멜 고압기에서, 하스텔로이 C, 탈염수 4.3ℓ, 메틸 알코올 1.7ℓ, 2,2,4-트리플루오르-5-트리플루오르메톡시-1,3-디옥솔(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole:TTD) 300g, 그리고 클로로트리플루오르에틸렌 3kg이 넣어서, 450rpm에서 작동한다. 그리고 나서 반응온도를 5℃로 맞추며, 그리고 에틸렌을 절대압력 11.35압까지 집어넣는다. 그리고 나서 교반기에 라디칼 개시제를, 표에 기재된 티트리(titre)를 가지는 아이소옥탄 형태인 트리클로로아세틸퍼옥사이드(TCAP)의 용액의 형태로, -17℃를 유지하면서, 175g의 에틸렌을 소비할 때까지 7.5cc/hour의 흐름 속도로, 집어넣는다.

이러한 변환에서, 클로로포름 54ml가 넣어지고, 연속적으로 개시제의 흐름 속도가 60cc/hour까지 증가된다.

압력은 반응기에서 에틸렌 250g을 소비할 때까지 연속적으로 넣는 것에 의해, 전체 중합 시간동안 일정하게 유지된다. 또 다른 하나의 반응 변수인, 멜트 플로우 인덱스(MFI)와 두 번째 용해 온도($T_m(II)$), 175°C에서의 기계적 특성, 그리고 중합체 작용가능 영역이 표에 기재되어 있다.

실시예 5(비교예)

실시예 4가, 메틸 알코올의 부가 후에 넣어진 5ml의 클로로포름을 제외하고는, 반복되었으나, 반면에 반응동안 어떠한 양의 클로로포름도 첨가되지 않았으며, 라디컬 개시제의 흐름 속도는 항상 7.5cc/hour에서 유지되었다.

실시예 6

실시예 1의 중합체는 조각(sheet)을 생성하기 위해, 납작한 헤드가 설치된 45mm의 지름을 가지는, 단일나사 압출기에서 공정 되었다. 테스트 작동 조건은 다음과 같다:

나사 속도 : 35rpm

공정 속도 : 0.6m/min

용융 온도 : 275°C

칼렌더 온도(calender temperature) : 225°C

그래서 1mm의 두께를 가지는 조각이 획득되어졌다.

실시예 7

실시예 6의 조각은 170°C와 185°C, 그리고 1mm/min과 50mm/min의 두 가지 형성 속도에서 열변형 되어졌다. 분열은 상기 네 경우 어디에서도 발견되지 않았다.

실시예 8

실시예 1의 폴리머는, 내부지름이 2.1mm이고 외부지름이 3.2mm인 다이(die)가 설치된, 38mm의 지름을 가지는 단일나사 압출기에서 공정 되었다.

테스트의 작동 조건은 다음과 같다:

- 나사 속도 = 33 rpm

- 공정 속도 = 160 m/min

- 용융 온도 = 286°C

그렇게 해서, 0.8mm 지름의 도선(구리)과 0.22mm의 두께의 절연재(insulator)를 가지는 와이어가 얻어진다.

실시예 9

실시예 1이 메틸 알코올의 부가 후에 클로로포름 0.5ml를 넣는 것을 제외하고는 반복된다.

【표 1】

실험	1	3	4	5(비교예)	9
반응 시간(min)	290	360	304	300	350
Rp(중합체 g/min)	7.2	6.2	7.4	6.8	6.3
TCAP					
티트리(titre)용액(g TCAP/ml)	0.09	0.13	0.13	0.11	0.10
특성					
MFI(5kg)(g/10')	0.6	1.9	0.4	0.3	1.0
Tm(II)°C	229	230	229	229	229
η (1s ⁻¹)(Pa.s)	4.5·10 ⁴	2.5·10 ⁴	4·10 ⁴	4.5·10 ⁴	3.2·10 ⁴
⁽¹⁾ η (1s ⁻¹)(Pa.s)	255	30	20	--	255
작용가능 영역 η (s ⁻¹)	1-700	1-1000	90-500	⁽²⁾ 1-5	1-700
1과 10sec ⁻¹ 사이의 플로우 커브 기울기(Pa.s ²)	2890	1250	3860	3330	2777
175°C에서의 기계적 특성					
탄성률(MPa)	16	20	19	23	15
항복점(MPa)	1.7	1.8	1.9	2.3	1.6
일드 연장(%)	48	40	40	50	35
브레이크시의 강도(MPa)	5.8	5.1	4.6	4.2	5.3
브레이크에서의 신장률(%)	850	920	680	500	908

- (1) 값들은 저분자량 분획에 대한 방정식(I)을 가지고 계산되어졌다.
- (2) 압출된 생성물은 약간의 거침을 나타낸다.

발명의 효과

본 발명의 공중합체의 작용가능성은 500등급처럼 100sec⁻¹보다 더 높은 변형속도에서 작용가능하나, 그러나 훨씬 높은 기계적 특성을 가지며 900등급과 유사하거나 더 우수하다. 특히 할라(Halar) 케이블을 만들기 위해, 275°C의 온도에서 측정된 1sec⁻¹의 변형속도에서 10⁴Pa·sec보다 더 낮으며, 바람직하게는 10²보다 높은 용융점성성을 가진, 본 발명의 공중합체가 이용된다는 우수성이 있다. 상기의 점도측정은 일반적으로 공중합체의 두 번째 용해온도 보다 약 30에서 50°C 높은 온도에서 수행된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전체 양이 0.1 내지 10몰%사이로 구성된, 하나 이상의 코모노머가 선택적으로 존재할 수 있으며, 점도는 이차 용융온도 보다 30-50°C 더 높은 온도에서 측정된 변형속도(shear rates)가 1sec⁻¹ 일 때 10² 내지 10⁵ Pa·Sec사이이며, 그리고, 범위가 1 내지 10sec⁻¹ 로 구성된 변형속도에서 Pa·Sec단위의 점도와 sec⁻¹단위의 변형속도 사이의 비율로 계산된 값이, 200 보다 큰 기울기를 가지는 변형점도/변형속도의 다이어그램에서 레올로그 곡선을 가지며, 상기의 곡선은 10s⁻¹보다 높은 변형속도 값 일 때 작용가능 면을 가지는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기의 공중합체는 두 종류의 분자량 분포를 보이며, 그 중 하나는 1 내지 5·10³ Pa·sec사이로 구성된 점도를 가지는 저분자량을 가지는 중합체 분획을 포함하며, 상기의 저분자량 분획은 5 내지 60중량%로 구성되며, 나머지 하나는 고분자량을 가지며, 100중량%에 달하는 양인 나머지로 구성되는 것을 특징으로 하는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기의 저분자량 분획은 30 내지 55중량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체

청구항 4.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기의 고 및 저 분자량 분포중 하나는 저분자량이 우세하고, 나머지 하나는 고분자량이 우세한, 다른 분자량을 가진 중합체들의 동시존재를 나타내는 것을 특징으로 하는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체 .

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 파이프, 조각(sheet), 및 케이블의 제조에 사용하는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체.

청구항 6.

제5항에 있어서, 높은 수심에서 이용되는 석유 수송을 위한 유연성 있는 파이프의 제조에 사용하는 ECTFE 및 ETFE 에틸렌 플루오르-함유 공중합체.

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 있어서, 각각의 코모노머는, 상기의 저분자량 분획을 제조하기 위한 연쇄이동제를 첨가하는 것에 의해, 획득된 중합체의 전체 양에 대해 40-95중량%로 중합되는 공중합체의 합성방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 고분자량 제조 단계에서 연쇄이동제의 양은 최종 공중합체의 제조에서 이용될 수 있는 전체양의 20중량%보다 낮게 존재하는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 고분자량 분획의 제조를 위해, 고분자량 제조단계에서 연쇄이동제가 없이 조작하거나, 또는 전체 모노머들에 비해 1중량% 보다 적은 양의 연쇄이동제로 조작하는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 10.

제7항에 있어서, 연쇄이동제는 : 3 내지 10 탄소원자를 가지는 케톤, 에스테르, 에테르 또는 지방족 알코올; 1 내지 6 탄소원자를 가지는 탄화수소 또는 할로젠 함유 탄화수소; 및 알킬이 1 내지 5 탄소원자를 가지는 비스(알킬)탄산염으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 연쇄이동제는 클로로포름 또는 메틸사이크로펜탄인 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 적용되는 연쇄이동제의 전체양의 범위는 모노머의 전체 양에 대해 0.01 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 적용되는 연쇄이동제의 전체양의 범위는 0.05 내지 10중량%인 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 14.

제7항에 있어서, 공중합체의 변형 코모노머로서, 플루오르 함유비닐 코모노머, R이 퍼플루오르알킬 또는 퍼플루오르알콕시-퍼플루오르알킬인 $R-CH=CH_2$ 형태의 코모너머, 및 플루오르디옥솔로부터 선택되는 하나 이상의 모노머가 이용되는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 변형 코모노머는 2,2,4-트리플루오르-5-트리플루오르메토시-1,3-디옥솔(TTD), 알킬이 1 내지 4 탄소원자를 가지는, 특히 퍼플루오르프로필비닐에테르인, 퍼플루오르알킬비닐에테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.

청구항 16.

제7항에 있어서, 획득된 공중합체는:

(a) 30 내지 70몰%의 에틸렌;

(b) 테트라플루오르에틸렌, 클로로트리플루오르에틸렌, 또는 상기 것들의 혼합으로부터 선택된 30 내지 70몰%의 플루오르 함유 모노머; 및

(c) $R-CH=CH_2$ 의 일반식인 코모노머들, 여기서 R은 퍼플루오르알킬 또는 퍼플루오르알콕시-퍼플루오르알킬인 플루오르-함유 비닐 코모노머 및 플루오르디옥솔로부터 선택되는 변형 코모노머가 상기 (a) 및 (b)의 모노머들의 총량에 대하여, 0.1 내지 10몰%로 구성되는 것을 포함하는 공중합체의 합성방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 획득된 공중합체는:

(a) 40 내지 60몰%의 에틸렌;

(b) 테트라플루오르에틸렌, 클로로트리플루오르에틸렌, 또는 상기 것들의 혼합으로부터 선택된 40 내지 60몰%의 플루오르 함유 모노머; 및

(c) $R-CH=CH_2$ 의 일반식인 코모노머들, 여기서 R은 퍼플루오르알킬 또는 퍼플루오르알콕시-퍼플루오르알킬인 플루오르-함유 비닐 코모노머 및 플루오르디옥솔로부터 선택되는 변형 코모노머가 상기 (a) 및 (b)의 모노머들의 총량에 대하여, 0.5 내지 2.5몰%로 구성되는 것을 포함하는 공중합체의 합성방법.

청구항 18.

제9항에 있어서, 0.2중량%보다 적은 양의 연쇄이동제로 조작하는 것을 특징으로 하는 공중합체의 합성방법.