(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 214/18

(45) 공고일자 2004년03월18일
(11) 등록번호 10-0406925
(24) 등록일자 2003년11월12일

(21) 출원번호 10-1996-0000015
(22) 출원일자 1996년01월03일

(65) 공개번호 10-1996-0029357
(43) 공개일자 1996년08월17일

(30) 우선권주장 MI 95 A 000009 1995년01월04일 이탈리아(IT)

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

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

파스콰 콜라이아나
이탈리아공화국, 밀라노, 비아 포폴리 유니티 17

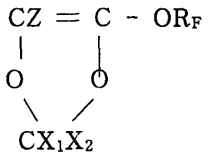
(74) 대리인 조의제

심사관 : 김장강

# (54) 고온에서개선된기계적성질을가지는테트라플로로에틸렌및/또는클로로트리플로로에틸렌과의에틸렌 공중합체들

요약

본 발명은 고온에서 개선된 기계적 성질을 가지는 에틸렌 공중합체들에 관한 것으로서,
(a) 30 내지 70 몰%와 에틸렌;
(b) 30 내지 70 몰%의 테트라플로로에틸렌, 클로로트리플로로에틸렌, 또는 그들의 혼합물들로부터 선택되어진 플루오르화된 단위체; 및
(c) $R_F$ 는 1 내지 5 탄소원자들을 가지는 퍼플로로알킬이고; $X_1$ 과 $X_2$ 는 서로 동일하거나 다른 -F 또는 $-CF_3$ 이고, Z는 -F, -H, -Cl로부터 선택되어지는 것인 다음과 같은 화학식을 가지는 플로로디옥솔이 단위체들 (a)와 (b)의 총량에 대하여 0.1 내지 10 몰%를 포함하는 것을 특징으로 한다.



(I)

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

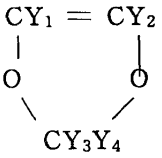
#### 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고온에서 개선된 기계적인 성질들을 가지고, 더불어 열적 압력 크랙킹에 저항성이 큰, 테트라플로로에틸렌 및/또는 클로로트리플로로에틸렌과의 에틸렌 공중합체들에 관한 것이다.

테트라플로로에틸렌(TFE), 클로로트리플로로에틸렌(CTFE), 또는 그들의 혼합물들로부터 선택되어진 플루오르화된 단위체와 에틸렌과의 공중합체들이 알려져 있다. 그러한 화합물들은 좋은 가공성과 화학시약에 대한 뛰어난 저항성들을 가지고 있을 뿐만 아니라, 좋은 전기적인 화재 지연성을 가지고 있어서, 밸브들, 슬리브들, 파이프들, 전기 케이블 절연체들, 플레이트들, 필름들, 보호적인 코딩제들 등을 제조하는데 사용될 수 있다. 그러한 화합물들의 녹는점은 매우 높아서(일반적으로 240℃ 이상임), 그들은 잠재적으로 매우 높은 온드에서 사용되기에 적합하다. 그러나, 불행히도 녹는점보다 훨씬 낮은 온도에서 기계적인 성질의 퇴화로 인하여 최대 서비스온도가 심하게 제한된다. 특히, 기계적인 압력에 의하여 깨지기 쉬운 물질은, 150-160℃, 용융 점도가 낮아짐에 따라서, 중합체의 분자량이 낮아짐에 따 라서 더 낮은 온도에서 이미 소위 '열적 압력 크랙킹'을 유발하게 된다.

그러한 단점을 피하기 위하여, 에틸렌 공중합체들을, 예를 들어 (퍼)플로로알킬비닐에테르(여기서 알킬은 적어도 2개의 탄소 원자들을 가짐), 특별히 퍼플로로프로필비닐에테르와 같은 플루오르화된 비닐 공단위체를 0.1 내지 10 몰%의 성분으로 도입하여 TFE 및/또는 CTFE로 수정하는 것이 알려져있다(미합중국특허 제 3,624,250호). 상기의 것들 이외에 예를 들어, 화학식 R=CH-CH $_2$ (여기서, R은 퍼플로로알킬 또는 퍼플로로알콕시-퍼플로로알킬)을 가지는 다른 가능한 공단위체들이 유럽특허 제 185,241호, 유럽특허 제 185,242호, 미합중국특허 제 3,847,881호, 미합중국특허 제 4,513,129호에 설명되어있다. 다른 가능한 공단위체들은 다음과 같은 일반적인 화학식을 가지는 플로로디옥솔들이 있다.



여기서, Y $_1$ , Y $_2$ 는 -H, -F, 또는 -Cl이고; Y $_3$ , Y $_4$ 는 -F 또는 -CF $_3$ 이다(예를 들어, 미합중국특허 제 3,865,845호, 유럽특허 제 76,581호, 유럽특허 제 80,187호, 유럽특허 제 95,077호, 유럽특허 제 73,087호 참조).

그러나, 본 출원인에 의하여 수행된 실험들에 의하면, 종래 기술의 공단위체들로 수정된 공중합체들은 높은 점성을 가지는 화합물의 경우에서만 높은 온도에서 좋은 기계적인 성질을 가지고 열적 압력 크랙킹에 대하여 높은 저항성을 가지고, 반면에 낮은 융점 점성을 가지는 화합물의 경우에는 제 3의 공단위체가 없으면 그 개선이 매우 미미한 것으로 밝혀졌다. 이것은 낮은 점성(높은 용융 흐름 지수)을 가지는 중합체들이 더 좋은 가공성을 가지는 것을 상기해 볼 때, 확실한 단점이다. 사실, 높은 유동성이 생산성을 증가시키고 낮은 온도와 가공 압력을 작용하여 열화학적 분해 현상, 특별히 중합체 성질의 급격한 퇴화와 높은 부식성이 있는 HF 및/또는 HCl의 방출을 가져오는 디하이드로할로게네이션 현상을 감소시킨다.

본 출원인은 놀랍게도, 아래에서 정의되는 바와 같은 플로로디옥솔을 공단위체로 도입함에 의하여 고온에서 기계적인 성질들이, 특히, TFE, CTFE 또는 그들의 혼합들들과의 에틸렌 공중합체들의 브레이크에서의 연장이 현저하게 개선되어 결과적으로 등급온도가 높아지는 것을 알아내었다. 본 발명에 의한 플로로디옥솔들은 동일한 양이 도입되었을 때, 놀랍게도 알려진 공단위체들과 비교하였을 때 중합체의 제 2 녹는점의 온도의 더욱 뚜렷한 감소를 보여주었고, 동시에 고온에서 우수한 장력 성질들을 가지도록 하였다. 브레이크에서의 연장과 크리프 측정들에 의하여 보여주는 바와 같이, 브레이크에서 높은 연장성과 함께, 낮은 온도와 높은 온도에서 모두 깨지는 파손에 대하여 강한 저항성이 관찰되었다. 브레이크에서의 높은 연장성은, 종래의 수정된 공중합체들과 비교하였을 대, 융점 점성이 감소해감에 따라서 훨씬 천천히 감소하였다. 이는 낮은 점성을 가지는 화합물들에 대하여 가공성 '원도우'의 확장을 가능하게 한다. 깨지는 파손에 대한 높은 저항성은, 그러한 화합물들과 특별히 고온에서 열적인 노화를 당하는 시료들에 대하여 특별히 깨끗한 결과를 가져온다.

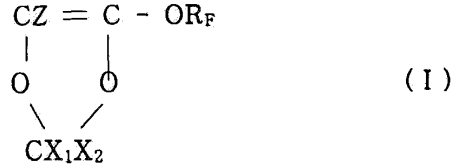
본 발명을 이론적인 모델들에 결합함이 없이, 본 발명의 플로로디옥솔의 강한 수정력은 종래기술에 의한 수정된 공단위체들보가 더 강한 것으로 생각될 수 있으며, 이것은 부분적으로 그러한 플로로디옥솔들이 신 배치에서 이중결합 합을 유발하는 강한 경향에 기인한다고 생각될 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 다음과 같은 성분들을 포함하는 공중합체이다.

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

(b) 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 40 내지 60 몰%의, 테트라플로로에틸렌, 클로로트리플로로에틸렌, 또는 그들의 혼합물들로부터 선택된 플루오르화된 단위체;

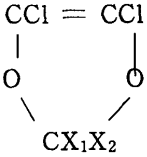
(c) (a)와 (b)의 단위체들의 총량에 대하여 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.3 내지 5 몰%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2.5 몰%의 다음과 같은 화학식을 가지는 플로로디옥솔:



(I)

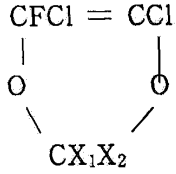
여기서, R $_F$ 는 1 내지 5 탄소원자들을 가지는 퍼플로로알킬이고; X $_1$ 과 X $_2$ 는 서로 동일하거나 다른 -F 또는 -CF $_3$ 이고; Z는 -F, -H, -Cl에서 선택된 것이다.

바람직하게는, 화학식(I)에서 $X_1$, $X_2$, 및 Z는 -F, $R_f$는 바람직하게는 $-CF_3$, $C_2F_5$, 또는 $-C_3F_7$이다. 특별히 바람직한 것은 $R_f$가 $-CF_3$ 또는 $-C_2F_5$인 화학식(I)의 플 로로디옥솔이다.
화학식(I)의 플로로디옥솔들은 본 출원인의 이름으로 출원된 유럽특허출원 제 94109782.6호에 설명되어 있다. Z가 -F인 경우, 그들은 다음과 같은 공정을 통하여 제조된다.
(a) $X_1$, $X_2$는 상기한 바와 같은 다음과 같은 화학식(II)을 가지는 디옥솔과



(II)

$R_f$가 상기한 바와 같은 화학식 $R_f$OF의 플로로옥시-화합물을 -140 내지 +60℃(바람직하게는 110 내지 -20℃)에서 반응시켜서 다음과 같은 화학식(III)을 가지는 디옥솔렌을 얻는다.



(III)

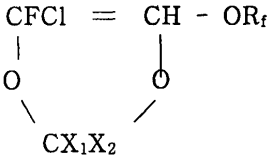
(b) 디옥솔렌(III)을 어프로틱 디폴라 용매에서 금속과 반응시킴에 의하여, 알려진 기술에 따라서 디옥솔렌(III)을 디할로게네이트시킨다.
화학식(II)의 디옥솔들은 알려진 화합물들이다; 그들은 예를 들어 유럽특허출원 제 460,946호에 설명된 바와 따라서 제조될 수 있다. 플로로옥시화합물들인 $R_f$-OF 역시 알려진 화합물들이다. 예를 들어, CF3OF는 J. Am. Chem. Soc. 70, 3986, 1948에서 G.H.Cady와 K.B.Kellogg에 의하여 설명된 바에 따라서 제조될수 있고, 유사체들은 미합중국 특허 제 4,827,024호에 설명된 공정에 의하여 제조될 수 있다.
화학식(I)의 플로로디옥솔들을 제조하기 위한 또 다른 공정은 유럽특허출원 제 94109782.6호에 설명되어 있는데, 다음과 같은 과정을 포함한다.
(a) -140 내지 +60℃(바람직하게는 -110 내지 -20℃)에서 $R_f$가 상기에서 정의된 바와 같은 화학식(IV)의 올레핀과

$$R_fO\text{-}CCl{=}CFCl \qquad (IV)$$

다음과 같은 화학식(V)을 가지는 비스-플로로옥시-화합물을

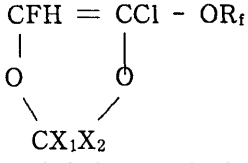
$$CX_1X_2(OF)_2 \qquad (V)$$

반응시켜서 화학식(III)의 디옥솔렌을 얻는다.
(b) 디옥솔렌(III)을 상기한 바와 같이 디할로게네이션한다.
올레핀(IV)은, 화합물 $R_f$-$OCCl_2$-$CFCl_2$를 얻기 위하여 $CCl_2$=$CCl_2$와 $R_f$OF를 반응시키고, 그것을 유기용매에서 분말형태의 아연과 디클로리네이션시켜서 올레핀(IV)을 얻는다.
유럽특허출원 제 94109782.6호에 설명되어 있는 Z가 -F인 화학식(I)의 플로로디옥솔들을 제조하는 다른 공정은, 50 내지 150℃에서 다음과 같은 화학식(VI)을 가지는 디옥솔렌을



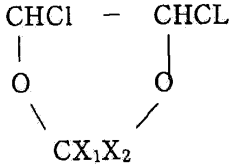
(VI)

선택적으로, $R_f$가 상기한 바와 같은 다음과 같은 화학식(VII)을 가지는 디옥솔렌과의 혼합물내에서



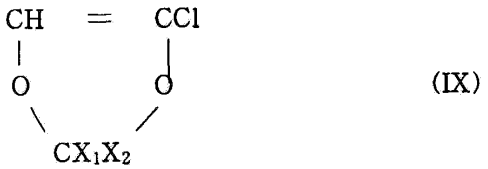
(VII)

고체상의 KOH와 반응하여 결과적으로 디하이드로할로게네이션과 플로로디옥솔의 형성시킨다.
디옥속렌(VI)은 $R_f$OF를 트리클로로에틸렌과 반응시켜서 $R_f$O-CHCl-$CFCl_2$ 화합물을 얻은후에, 이를 유기 용매내에서 분말형태의 아연과 디클로리네이트시키고 얻어진 $R_f$-OCH=CFCl을 최종적으로 $CX_1CX_2(OF)_2$와 반응시켜서 얻을 수 있다.
디옥솔렌(VI)과의 혼합물로서, 디옥솔렌(VII)은 다음과 같이 얻어진다. 올레핀 CHCl=CHCl을 $CX_1X_2(OF)_2$와 반응시켜서 다음의 화학식(VIII)을 가지는 디옥솔렌을 얻는다.



(VIII)

그것을 고체 KOH로 디하이드로할로게네이션시켜서 다음과 같은 화학식(IX)을 가지는 디옥솔을 얻는다.



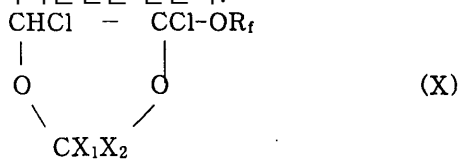
(IX)

최종적으로 이것을 $R_f$OF와 반응시켜서 디옥솔렌 (VI)과 (VII)의 혼합물을 얻는다.

플로로디옥솔들(I)의 합성은, 이미 보여진 공정들과 유사하게, 디클로로에틸렌 또는 트리클로로에틸렌을 이용하는데, 이는 $R_f$-OF와 $CX_1X_2(OF)_2$의 화학식을 가지는 하이포할라이드들과 반응하여, 디클리네이션과 디하이드로클로리네이션 반응들의 변경에 의하여 상기에서 설명한 바와 같은 다양한 반응 중간체들을 얻는다.

Z= -F 인 경우에 대하여 설명한 바와 마찬가지로, Z가 -Cl 또는 -H인 경우, 화학식(I)의 플로로디옥솔들은 다음과 같은 방법에 의하여 제조된다. 1,1-디클로로에틸렌 $CH_2=CCl_2$가 하이포할라이드 $R_f$OCl과 반응되고 반응 생성물은 상기한 바와 같이 디하이드로클로리네이트되어 화학식 $R_f$-OCCl=CHCl의 올레핀을 얻는다.

마지막의 것은, 상기에서 올레핀(IV)에서 설명한 바와 같이, $CX_1X_2(OF)_2$와 반응하여 다음과 같은 화학식(X)의 디옥솔렌을 얻는다.



(X)

디옥솔렌(X)은 고체 KOH로 디하이드로클로리네이트되어 Z=-Cl인 플로로디옥솔(I)을 주거나, 유기용매내에서 분말 형태의 아연으로 디클로리네이트되어 X=-H인 플로로디옥솔(I)을 준다.

본 발명의 목적인 공중합체들은, 유기 매질내의 서스펜션내에서 또는 수용액성 에멀션내에서, 적당한 라디칼적 개시체의 존재하에, -60 내지 +150℃, 바람직하게는 -20 내지 +100℃에서, 해당하는 단위체들의 공중합화반응에 의하여 알려진 기술에 따라서 제조될 수 있다. 반응 압력은 일반적으로 0.5 내지 100 bar이고 바람직하게는 5 내지 40 bar이다.

다양한 라디칼적 개시체들중에서, 특별히 다음과 같은 것들이 사용될 수 있다.

(i) 화학식 $(R_f\text{-}CO\text{-}O)_2$의 비스-아실퍼옥사이드들, 여기서, $R_f$는 (퍼)할로알킬 $C_1\text{-}C_{10}$ (예를 들어 유럽특허 제 185,242호와 미합중국특허 제 4,513,129호 참조) 또는 퍼플로로폴리록시알킬레닉기 (예를 들어 유럽특허 제 185,242호와 미합중국특허 제 5,021,516호 참조); 그들중에서 비스-트리클로로아세틸퍼옥사이드와 비스-디클로로-플로로아세틸퍼옥사이드가 특별히 바람직하다.

(ii) 화학식 $(R_f\text{-}O)_2$의 디알킬퍼옥사이드들 여기서 $R_f$는 퍼옥시알킬 $C_1\text{-}C_{10}$; 디터부틸퍼옥사이드(DTBP)가 특별히 바람직하다.

(iii) 암모늄 또는 알칼린 금속 퍼설페이트들 또는 퍼포스페이트들과 같은 물에 용해되는 무기 퍼옥사이드들; 암모늄 또는 포타슘 퍼설페이트가 특별히 바람직하다.

(iv) 예를 들어 디-n-프로필-퍼옥시디카보네이트와 디-이소프로필-퍼옥시디카보네이트인 디알킬퍼옥시디카보네이트들, 여기서 알킬은 1 내지 8 탄소원자들이다(유럽특허 제 526,216호 참조).

(v) 암모늄 퍼셀페이트/소디움 설파이트, 하이드로겐 퍼옥사이드/아미노이미노메탄설피닉산 등과 같은, 유기 또는 무기 산화 · 환원 시스템.

서스펜션 내에서의 공중합화반응의 경우에, 반응 매질은 유기상에 의하여 형성되고, 거기에 일반적으로 물이 첨가되어 반응중에 생성되는 열의 분산을 유리하게 한다. 유기상은 용매들의 첨가가 없이, 단위체들 그 자체에 의하여 형성될 수 있으며, 또는 적당한 유기용매에 용해된 단위체들에 의하여 형성될 수 있다. 유기 용매로서는 $CCl_2F_2$(CFC-12), $CCl_3F$(CFC-11)., $CCl_2FCClF_2$(CFC-113), $CClF_2CClF_2$(CFC-114) 등과 같은 클로로플로로카본들이 전통적으로 유기용매들로서 사용된다. 그러한 화합물들은 성층권내에 존재하는 오존층을 파괴하는 성질을 가지므로, 미합중국특허 제 5,182,342에서 설명된 바와 같이, 탄소, 플로린, 하이드로겐, 선택적으로 산소만을 함유하는 화합물들이 대체물로서 최근 제안되었다. 타당한 대체물은 유럽특허출원 제 EP-A-612,767호에서 설명된 가지달린 사슬 탄화수소들에 의하여 주어지는데, 6 냐지 25 탄소원자들을 가지고 메틸릭기들과 탄소원자들의 수사이의 비율이 0.5보다 높은 것으로, 예를 들어, 2,3-디메틸부탄, 2,3-디메틸펜탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄, 2,2,4,4,6-펜타메틸헵탄 등과 그들의 혼합물들이 있다.

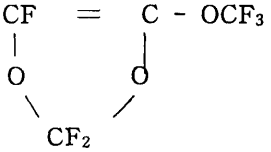
수용액성 에멀션 내에서의 (공)중합화반응인 경우, 적당한 계면활성제를 필요로 한다. 가장 일반적으로 사용되는 계면활성제는 다음과 같은 화학식을 가지는 것이다

$$R_fX^-M^+$$

여기서, $R_f$는 (퍼)플로로알킬릭 사슬 $C_5\text{-}C_{16}$ 또는 (퍼)플로로폴리옥시알켄닉 사슬이고, $X^-$는 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$이고, $M^+$는 $H^+$, $NH4^+$, 알칼린 금속 이온으로부터 선택되어지는 것이다. 그들중에서 암모늄 및/또는 소디움 퍼플로로-옥타노네이트, 하나나 그 이상의 카르복실기로 끝나는 (퍼)플로로폴리옥시알킬렌들을 언급할 수 있다.

본 발명의 목적 공정은 미합중국특허 제 4,789,717호와 제 4,864,006호에 설명된 바에 따라서, 퍼플로로폴리옥시알킬렌 에멀션들 또는 마이크로에멀션들의 종재하에, 또는 본 출원인의 이름으로 출원된 유럽특허출원 제 625,526호와 유럽특허 제 95 117052.1호에 설명된 바에 따라서, 선택적으로 탄화수소와의 혼합물들내에 서, 하이드로겐화된 말단기들 및/또는 하이드로겐화된 반복기들을 가지는 플로로폴리옥시알킬렌들 마이크로에멀션들의 존재하에 유리하게

수행될 수 있다.
최종적인 생성물의 분자량을 조절하기 위하여, 반응 시스템에, 케톤, 에스테르, 에테르 또는 3 내지 10 탄소원자들을 가지는 지방족 알콜들; 할로겐화된 탄화수소들 또는 1 내지 12 탄소원자들, 바람직하게는 1 내지 6 탄소원자들을 가지는 탄화수소들; 알킬이 1 내지 5 탄소원자들을 가지는 비스(알킬)카보네이트들 등과 같은 적당한 사슬전이시료를 첨가할 수 있다. 그중에서 클로로프름과 메틸시클로펜탄이 특히 바람직하다. 전이시료는 반응 초기에 반응기에 보내지거나, 또는 계속적으로 또는 분산된 양으로 중합화반응중에 반응기에 주입되기도 한다. 사용되는 사슬전이시료의 양은, 사용되는 단위체들의 타입과 반응 온도, 원하는 분자량에 따라서 다소 넓은 범위을 가진다. 일반적으로 반응기에 채워지는 단위체들의 총량에 대하여 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.05 내지 10중량%에 이른다.
본 발명의 몇가지 실시예를 아래에서 설명한다. 아래의 실시예는 설명을 위한 것이지 본 발명의 범위를 제한하고자하는 것이 아니다.
제 1실시예
350rpm으로 작동하는 교반기가 장착된 30갤론 pfaudler 타입 에나멜화된 오토클레이브내에, 45.6 ℓ 의 탈염화된 물을 채운다. 오트클레이브는 질소에 의하여 가압하고 뒤이어 소개한다. 13.6 kg의 메탄올, 100㎖ℓ의 클로로포름, 22.7 kg의 클로로트리플로로에틸렌(CTFE)과 3.45 kg의 다음과 같은 화학식을 가지는 2,2,4-트리 플로로-5-트리플로로메톡시-1,3-디옥솔(TTD)을 주입한다.



반응기는 5℃가 되게하고, 에틸렌으로 가압하여 내부 압력이 12.7 절대 bar가 되도록 한다. -17℃로 유지되는 CFC-113내의 트리클로로아세틸 퍼옥사이드(TCAP)의 농도가 0.1g/㎖ℓ인 용액에 의하여 형성된 라디칼적인 개시체가 오토클레이브에 점진적으로 주입된다.
67.2g의 TCAP 전체가 주입된다. 작동 압력은 에틸렌을 계속적으로 주입하여 반응동안 근사적으로 일정하게 유지한다. 165분후에, 반응이 정지된다. 12.6 kg의 건조된 중합체가 얻어진다.
생성물의 특성은 표1에 보고되어 있다. 단위체적 성분은 탄소 원소 분석과 FT-IR 스펙트로스코피, 스캐닝 디퍼렌셜 칼로리메트리(DSC)에 의한 제 2차 녹는 온도($T_{2m}$), ASTM D 3275-89에 따른 용융 흐름 지수(MFI)에 의하여 결정되었다.
압축 몰딩을 위한 시료들에 대하여, 23℃, 175℃, 200℃에서(스트레칭 속도가 50mm/분의 속도로 ASTM D 1708 표준에 따라서) 기계적인 성질들이 결정되었다. ASTM D 2290 표준에 따라서, 압축에 의하여 몰딩되고 1.75 MPa 힘으로 165℃에서 장력에 의하여 72시간동안 165℃에서 선-처리된 시료들에 대하여 브레이크 크리프들 측정들이 수행되었다. 시료가 부서지는 시간과 늘어남이 기록되었다. 실시예1에서는 심지어 측정 도구가 허용하는 최대 늘어남에서도 어느 시료도 부서지지 않았 다.
제 2실시예
150㎖ℓ의 클로로포름을 반응 매질에 첨가하는 것을 제외하고 제 1실시예에서와 동일한 조건하에서 반복된다. 반응은 168분후에 정지되었다. 전체적으로 63.5g의 TCAP가 주입되었다. 13.7 kg의 건조된 중합체가 얻어졌다. 생성물의 성질은 표1에 보고되어 있다.
제 3실시예
178 ㎖ℓ의 클로로포름을 반응 매질에 첨가하는 것을 제외하고 제 1실시예에서와 동일한 조건하에서 반복된다. 반응은 163분후에 정지되었다. 전체적으로 61.2g의 TCAP가 주입되었다. 13.4 kg의 건조된 중합체가 얻어졌다. 생성물의 성질은 표1에 보고되어 있다.
제 4실시예(비교상)
350rpm으로 작동하는 교반기가 장착된 30갤론 pfaudler 타입 에나멜화된 오토클레이브내에, 45.6 ℓ 의 탈염화된 물을 채운다. 오트클레이브는 질소에 의하여 가압하고 뒤이어 소개한다. 13.6 kg의 메탄올, 100㎖ℓ의 클로로포름, 4.0 kg의 퍼플로로프로필비닐에테르(PPVE)와 22.7 kg의 클로로트리플로로에틸렌(CTFE)이 주입되었다. 반응기는 5℃가 되게하고, 에틸렌으로 가압하여 내부 압력이 13.4 절대 bar가 되도록 한다. -17℃로 유지되는 CFC-113내의 트리클로로아세틸 퍼옥사이드(TCAP)의 농도가 0.09g/㎖ℓ인 용액에 의하여 형성된 라디칼적인 개시체가 오토클레이브에 점진적으로 주입된다.
59.6g의 TCAP 전체가 주입된다. 작동 압력은 에틸렌을 계속적으로 주입하여 반응동안 근사적으로 일정하게 유지한다. 235분후에, 반응이 정지된다. 10.4 kg의 건조된 중합체가 얻어진다.
생성물의 특성은 표1에 보고되어 있다.
제 5실시예(비교상)
350rpm으로 작동하는 교반기가 장착된 30갤론 pfaudler 타입 에나멜화된 오토글레이브내에, 45.6 ℓ 의 탈염화된 물을 채운다. 오트클레이브는 질소에 의하여 가압하고 뒤이어 소개한다. 13.6 kg의 메탄올, 150㎖ℓ의 클로로포름, 3.4 kg의 퍼플로로프로필비닐에테르(PPVE)와 22.7 kg의 클로로트리플로로에틸렌(CTFE)이 주입되었다. 반응기는 5℃가 되게하고, 에틸렌으로 가압하여 내부 압력이 12.7 절대 bar가 되도록 한다. -17℃로 유지되는 CFC-113내의 트리클로로아세틸 퍼옥사이드(TCAP)의 농도가 0.1g/㎖ℓ인 용액에 의하여 형성된 라디칼적인 개시체가 오토클레이브에 점진적으로 주입된다.
77.4g의 TCAP 전체가 주입된다. 작동 압력은 에틸렌을 계속적으로 주입하여 반응동안 근사적으로 일정하게 유지한

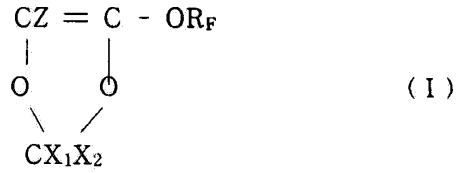
다. 254분후에, 반응이 정지된다. 12.7 kg의 건조된 중합체가 얻어진다.
생성물의 특성은 표1에 보고되어 있다.
제 6실시예(비교상)
178 ㎖의 클로로포름을 사슬전이시료로서 반응 매질에 첨가하는 것을 제외하고 제 5실시예에서와 동일한 조건하에서 반복된다. 반응은 225분후에 정지되었다. 전체적으로 71.5g의 TCAP가 주입되었다. 14.0 kg의 건조된 중합체가 얻어졌다. 생성물의 성질은 표1에 보고되어 있다.
제 7실시예(비교상)
350rpm으로 작동하는 교반기가 장착된 30갤론 pfaudler 타입 에나멜화된 오토클레이브내에, 45.6 ℓ의 탈염화된 물을 채운다. 오트클레이브는 질소에 의하여 가압하고 뒤이어 소개한다. 13.6 kg의 메탄을, 90㎖의 클로로포름, 22.7 kg의 클로로트리플로로에틸렌(CTFE)이 주입되었다. 반응기는 5℃가 되게하고, 에틸렌으로 가압하여 내부 압력이 12.7 절대 bar가 되도록 한다. -17℃로 유지되는 CFC-113내의 트리클로로아세틸 퍼옥사이드(TCAP)의 농도가 0.12g/㎖인 용액에 의하여 형성된 라디칼적인 개시체가 오토클레이브에 점진적으로 주입된다. 47.4g의 TCAP 전체가 주입된다. 작동 압력은 에틸렌을 계속적으로 주입하여 반응동안 근사적으로 일정하게 유지한다. 230분후에, 반응을 정지시킨다. 17.6 kg의 건조된 중합체가 얻어진다. 생성물의 특성은 표1에 보고되어 있다.
[표 1]

| | 1 | 2 | 3 | 4(*) | 5(*) | 6(*) | 7(*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 중합체조성 (몰%) | CTFE 49.0<br>ET 49.7<br>TTD 1.3 | CTFE 48.8<br>ET 49.8<br>TTD 1.4 | CTFE 49.0<br>ET 49.8<br>TTD 1.2 | CTFE 48.9<br>ET 50.0<br>PPVE 1.1 | CTFE 49.1<br>ET 49.7<br>PPVE 1.2 | CTFE 48.9<br>ET 50.0<br>PPVE 1.1 | CTFE 50.9<br>ET 49.1 |
| MFI (g/10') | 2.7 | 7.1 | 11.2 | 2.4 | 5.5 | 10.8 | 1.8 |
| $T_{2m}$ | 229.6 | 229.5 | 230.6 | 234.6 | 236.3 | 237.0 | 243.9 |
| 모듀러스 (MPa) | | | | | | | |
| 23℃ | 1470 | 1478 | 1501 | 1470 | 1535 | 1546 | 1580 |
| 175℃ | 23 | 22 | 26 | 27 | 32 | 30 | 46 |
| 200℃ | 18 | 22 | 24 | 18 | 20 | 22 | 34 |
| 항복힘 (MPa) | | | | | | | |
| 23℃ | 33.7 | 34.4 | 34.4 | 32.8 | 33.4 | 33.0 | 31.5 |
| 175℃ | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.7 |
| 200℃ | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 2.0 |
| 항복연장 (%) | | | | | | | |
| 23℃ | 5.1 | 4.7 | 4.7 | 4.4 | 4.4 | 4.6 | 4.8 |
| 175℃ | 43.6 | 42.5 | 38.8 | 39.6 | 36.3 | 33.9 | 30.0 |
| 200℃ | 45.1 | 42.2 | 41.0 | 41.0 | 29.0 | 20.0 | 23.5 |
| 브레이크시 압력(MPa) | | | | | | | |
| 23℃ | 53.0 | 53.0 | 51.0 | 57.0 | 56.0 | 56.0 | 59.0 |
| 175℃ | 2.9 | 2.2 | 2.1 | 2.6 | 2.2 | 1.8 | 2.0 |
| 200℃ | 1.6 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.1 | 1.7 |
| 브레이크시 연장 (%) | | | | | | | |
| 23℃ | 264 | 298 | 298 | 281 | 299 | 313 | 267 |
| 175℃ | 578 | 405 | 331 | 717 | 20 | 272 | 156 |
| 200℃ | 393 | 132 | 99 | 148 | 36 | 25 | 26 |
| 65℃에서 크리프 | | | | | | | |
| 시간(분) | 10080($) | -- | -- | 52 | -- | -- | 26 |
| 연장(%) | 200 | | | 15.1 | | | 6.25 |

(*) 비교상, ($) 브레이킹 없음)

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**
공중합체에 있어서,
(a) 30 내지 70 몰%의 에틸렌;
(b) 30 내지 70 몰%의 테트라플로로에틸렌, 클로로트리플로로에틸렌, 또는 그들의 혼합물들에서 선택되어진 플루오르화된 단위체; 및
(c) $R_F$ 는 1 내지 5 탄소원자들을 가지는 퍼플로로알킬이고; $X_1$ 과 $X_2$ 는 서로 동일하거나 다른 -F 또는 $-CF_3$ 이고; Z는 -F, -H, -Cl에서 선택되어지는 것인 다음과 같은 화학식을 가지는 플로로디옥솔이 단위체들 (a)와 (b)의 총량에 대하여 0.1 내지 10 몰%;



(I)

를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 2.**
제 1항에 있어서, 상기 단위체들 (a)와 (b)는 각각 40 내지 60 몰% 의 양으로 존재하는 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 3.**
제 1항 또는 제 2항에 있어서,상기 단위체 (c)는 단위체들 (a)와 (b)의 총량 에 대하여 0.3 내지 5 몰%로 존재하는 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 4.**
제 3항에 있어서, 상기 단위체 (c)는 단위체들 (a)와 (b)의 총량에 대하여 0.5 내지 2.5 몰%로 존재하는 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 5.**
제 1항에 있어서, 상기 화학식(I)에서 $X_1$ 로 $X_2$ 가 모두 -F인 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 6.**
제 1항에 있어서, 상기 화학식(I)에서 Z는 -F인 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 7.**
제 1항에 있어서, 상기 화학식(I)에서 $R_f$ 는 $-CF_3$, $-CF_5$, $-C_3F_7$ 에서 선택되어지는 것임을 특징으로 하는 공중합체들.

**청구항 8.**
제 1항에 있어서, 상기 화학식(I)에서 $X_1$, $X_2$ 와 Z는 F이고, $R_f$ 는 $CF_3$ 인 것임을 특징으로 하는 공중합체들.