(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 14/18

(45) 공고일자 2000년12월15일
(11) 등록번호 10-0276134
(24) 등록일자 2000년09월27일

(21) 출원번호	10-1994-0703652	(65) 공개번호	특1995-0700946
(22) 출원일자	1994년10월14일	(43) 공개일자	1995년02월20일
번역문제출일자	1994년10월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/01670	(87) 국제공개번호	WO 93/21239
(86) 국제출원일자	1993년03월01일	(87) 국제공개일자	1993년10월28일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	07/869943 1992년04월17일 미국(US)		

(73) 특허권자	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자	그루테르트,워너,엠. 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트폴 피.오.박스 33427
(74) 대리인	나영환, 이상섭

심사관 : 김장강

(54) 불소함유 중합체 및 그 제조방법

요약

본 발명은 에틸렌계 불포화 단량재의 중합 반응을 개시하는 라디칼내에서 연쇄 전달계로서 IV 족 유기 금속 화합물, 예 알킬실란 또는 알킬실특산 화합용을 사용하여 비-이온성 말단기들을 포함하는 중합체를 제조하는 것에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

불소 함유 중합체 및 그 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 불소 함유 중합체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 한 가지 특징에서 보면, 본 발명은 연쇄 이동제(chain transfer agents)의 존재하에 에틸렌계 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합 방법과, 이 방법으로 제조된 중합체 및 이것의 성형 제품에 관한 것이다.

탄소-탄소 골격(backbone) 사슬을 갖는 불소 함유 중합체 또는 플루오로 중합체들은 중합체의 중요한 한 부류로서, 예컨대 플루오로엘라스토머 및 플루오로플라스틱을 포함한다. 상기 부류의 중합체들은 고온에서 높은 열안정성 및 병행(併行) 유용성, 그리고 극저온에서 고도의 인성 및 가요성을 나타낸다. 이들 중합체 중에 다수는각종 유기 용매 중에서 거의 전부 불용성이며, 화학적으로 불활성이다. 일부는 유전손실율이 매우 낮고 유전 강도가 높지만 대부분은 고유의 비접착성 및 낮은 마찰 특성을 갖는다. 참고 문헌[F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 3판, 398~403면, John Wiley & Sons, New York(1984)].

플루오로엘라스토머, 특히 비닐리덴플루오라이드와 기타 에틸렌계 불포화 할로겐화 단량체의 공중합체(예, 헥사플루오로프로펜)는 고온에서 사용하는 경우, 예컨대 밀봉체, 가스킷 및 라이닝에 유용하다. 참고 문헌[Brullo, R.A., "Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications," Automotive Elastomer & Design, 1985년 6월, "Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future, "Materials Engineering, 1988년 10월 및 "Fluorimated Elastamers", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 8권, 500~515면(3판, John Wiley & Sons, 1979)].

플루오로플라스틱, 예컨대 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루 오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 및 폴리(비닐리덴플루오라이드)는 전기, 기계 및 화학적 용도로 다양하게 사용된다. 플루오로플라스틱은, 예컨대 철사, 전기 부품, 밀봉체, 솔리드형의 라이닝된 파이프 및 초전 검파기에 유용하다. 폴리클로로트리플루의로에틸렌은 액체 산소와 상용 가능하며 극저온에서도 인성을 유지한다. 참고 문헌["Organic Fluorine Compounds." Kirk-Othmer, Encyclpedia of Chemical Techmology, 11권 제20, 21, 32, 33, 40, 41, 48, 50, 52, 62, 70, 71면, John Wiley & Sons,(1980)].

불소 함유 중합체는 1종 이상의 불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체들을 자유라디칼에 의해 개시되는 중합 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 자유 라디칼은 통상 자유 라디칼 개시제가 분해됨으로써 형성된다. 자유 라디칼 개시제들은 빛, 열, 고에너지 복사선에 의해 분해될 수 있으며, 또는 산화-환원 반응의 결과로 분해될 수 있다. 자유 라디칼이 자유 라디칼 중합성 에틸렌계 단량체들의 존재하에 발생하는 경우, 연쇄 반응이 일어나서 중합체가 제조된다. 이와 같은 중합체는 괴상(bulk), 용액상태, 유액(乳液) 상태, 또는 현탁액 상태의 단량체들을 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 플루오로엘라스토머 및 플루오로플라스틱은 단량체들의 빠르고 거의 완전한 전환율, 중합 반응열의 제거 용이성 및 중합체의 분리 용이성으로 인해 수성 유액 또는 현탁액 중합 반응에 의해 제조되는 것이 바람직하다. 전형적으로, 유액 또는 현탁액 중합 반응은 무기 자유 라디칼 개시제계 및 계면 활성제 또는 현탁제의 존재하에 수성 매체 중에서 단량체를 중합하는 것을 포함한다.

저분자량 중합체는 연쇄 이동제의 존재하에 단량체를 중합하여 제조될 수 있다. 연쇄 이동제는 성장하는 중합체 사슬과 반응한다. 이 반응에서, 성장하는 중합체 사슬이 완결되면 연쇄 이동제는 라디칼로 전환된다. 통상, 이러한 새로이 형성되는 자유 라디칼은 단량체와 즉시 반응하여 새로운 중합체 사슬의 중합화를 개시한다.

종래, 연쇄 이동제의 예로는 사염화탄소, 아세톤, 디에틸말로네이트 및 도데실메르캅탄이 있다. 연쇄 이동 반응 활성은 용매 및 단량체 변화에 따라 매우 다양하다.

스티렌의 열중합 반응에 있어서의 트리페닐실란 및 트리에틸실란의 연쇄 이동 상수들은 문헌[J. Curtice, H. Gilman 및 G. Hammond의 "A Study of Organosilicone Free Radicals" J. Am. Chem. Soc. 79권, 4754-4759면(1957)]에서 측정되었다.

불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체의 수성 유액 또는 현탁액 중합 반응에 있어서, 일반적으로 종래의 연쇄 이동제는 성장하는 중합체 사슬을 완결할 수 있으나, 일반적으로 새로운 중합 반응 개시를 위해 단량체와 즉시 반응하지는 않는다. 그 결과, 중합 반응은 일반적으로 느리며 대부분의 중합체 사슬들은 이온 라디칼 개시제, 예컨대 황산염 라디칼 이온에 의해 개시화되기 때문에 하나의 이온 말단기를 함유한다.

이온성 또는 극성 말단기들은 일반적으로 유동성에 역효과를 미치므로 바람직하지 못하다. 미국 특허 제4,524,197호(Khan)에서는 산성 말단기들이 중합체의 점도를 증가시키며 경화계, 특히 4급 포스포늄염을 주성분으로 하는 경화계를 방해하기 때문에, 상기 기들의 존재가 플루오로엘라스토머의 가공성에 나쁜 영향을 미친다고 언급되어 있다.

또한, 이온성 또는 극성 말단기들은 특정한 불소 함유 중합체의 열안정성을 감소시킬 수 있다. 미국 특허 제4,743,658호(Imbalzano 등)에는 특정한 말단기들, 특히 -COF,-$CONH_2$ 및 -CF_2CH_2OH를 함유하는 퍼플루오로화된 수지들은 화학적으로 반응할 수 있으며 열에 불안정할 수 있다고 기술되어 있다. 이와 같은 말단기들은 HF를 방출하는데, 이것은 상기 말단기들이 산화, 가수 분해 및/또는 열분해함으로써 생성된다.

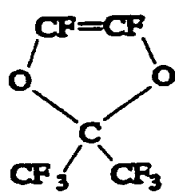
비이온성 말단기들을 갖는 중합체들은 비이온성 자유 라디칼 개시제, 예를 들면 아조비스이소부티로니트릴 또는 벤조일퍼옥사이드를 사용하여 제조될 수 있다. 그러나, 대부분의 비이온성 자유 라디칼 개시제들은 물에 녹지 않으므로, 플루오로 함유단량체들의 수성 유액 또는 현탁액 중합화에는 적당하지 않다. 비수용성 개시제의 사용은 수용성 개시제를 사용하여 제조되는 유기 보조 용매 및/또는 시드(seed) 라텍스의 사용을 필요로 하게 되는 것이다.

간단히 말하자면, 한 가지 특징에 있어서, 본 발명은 불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들면 $CF_2=CF_2$을 포함하는 중합성 혼합물과, 제IV족 금속 원자(예컨대, Si)와 이 금속 원자에 직접 결합되고 수소 원자에 결합되는 지방족 탄소 원자를 포함하는 비자유 라디칼 중합성 유기 금속 화합물(예컨대, 테트라알킬실란, 테트라알킬스태난 또는 테트라알킬게르만)을 자유 라디칼 조건하에서 중합시키는 것을 포함하는 플루오로 함유 중합체의 제조 방법을 제공한다.

또 하나의 특징에 있어서, 본 발명은 불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 공중합 단위들을 포함하는 불소 함유의 포화 탄소-탄소 골격 사슬 및 제IV족 금속 원자 및 이 금속 원자에 직접 결합된 지방족 탄소 원자를 포함하는 비자유 라디칼 중합성 유기 금속 화합물로부터 유도된 유기 금속기를 포함하는 불소 함유 중합체를 제공한다.

본 발명의 중합 방법을 수성 유액 또는 현탁액 중합 반응에 사용하는 경우 가공이 용이한 저분자량의 불소 함유 중합체들을 신속히 제조할 수 있다. 소량의 자유 라디칼 개시제 및 소량의 유기 금속 화합물을 사용하여 이러한 결과를 얻을 수 있다(불소 함유 단량체의 종래의 수성 유액 또는 현탁액 중합 반응은 전형적으로 저분자량 중합체와 신속한 중합 반응을 위해 자유 라디칼 개시제 및 연쇄 이동제를 모두 다량으로 사용한다).

본 발명의 방법 및 본 발명의 중합체에 사용하기에 적당한 단량체로는 비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로펜, 클로로트리플루오로에틸렌, 2-클로로펜타플루오로프로펜, 피플루오로알킬비닐에테르(예컨대, $CF_3OCF = CF_2$ 또는 $CF_3CF_2OCF = CF_2$), 테트라플루오로에틸렌, 1-히드로펜타플루오로프로펜, 2-히드로펜타플루오로프로펜, 디클로로디플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 1,1-디클로로플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드 및 이들의 혼합물과 같이 불소 함유 중합체의 제조에 통상 사용되는 말단이 불포화된 모노올레핀을 포함한다. 또한, 다음과 같은 피플루오로-1,3-디옥솔을 사용할 수도 있다.



상기 퍼플루오로-1,3-디옥솔 단량체 및 이것의 공중합체는, 예컨대 미국 특허 제4,558,141호(Squire)에 기재되어 있다. 또한, 상기 불소 함유 단량체 또는 플루오로 단량체는 플루오로가 존재하지 않는 말단이 불포화된 모노올레핀 공단량체(예컨대, 에틸렌 또는 프로필렌)와 공중합될 수 있다. 상기 중합성 혼합물 중의 모든 단량체의 중 5 중량% 이상이 불소 함유인 것이 좋다. 또한, 상기 불소 함유 단량체는 요오드 또는 브롬 함유 경화 부위 공단량체들과 공중합하여 플루오로엘라스토머와 같은 과산화물 경화성 단량체를 생성할 수도 있다. 적당한 경화 부위 단량체로서는 브로모디플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 요오도트리플루오로에틸렌 및 4-브로모-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1과 같이 탄소 원자 수가 2 내지 4개인 말단이 불포화된 모노올레핀이 있다. 상기 중합성 혼합물 중의 공단량체의 전부 또는 거의 전부가 에틸렌계 불포화 단량체인 것이 좋다.

본 발명에 유용한 유기 금속 화합물 중의 제IV족 금속으로는 실리콘, 게르마늄 및 주석이 바람직하다. 바람직한 유기 금속 화합물은 1 내지 10 개의 제IV족 금속 원자들로 이루어진 분자량이 비교적 낮은 화합물 또는 10 내지 200 개의 제IV족 금속 원자들로 이루어진 올리고머 액체, 오일 또는 그리이스(예, 실리콘 오일)이다. 상기 금속 원자들은 서로 직접 결합하거나, 탄소 원자 또는 헤데로 원자(예, O, N, S, P 등)(예, $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$,)를 통해 서로 연결되어 있다. 실란, 실라잔 및 실록산이 특히 바람직하다.

본 발명에 유용한 유기 금속 화합물의 한 가지 종류는 하기 일반식(I)로 표시될 수 있다.

$R-[(R)_2M]_z-[(Q)_x-M(R)_2]y-CH(R)_2$ (I)

상기 식 중, M은 Si, Sn 또는 Ge이고, Q는 2가의 연결기, 예컨대 -S-,-O-, 알킬렌(예, $-CH_2-$), -NR-, 아릴렌(예, C_6H_4(즉, 페닐렌)) 또는 이들의 조합물이며, R는 독립적으로 H, 알킬, 아릴 또는 이들의 조합물(예컨대, 알크아릴 또는 아르알킬)이고, x는 0 또는 1, z는 0 또는 1, y는 1 내지 9의 정수이다.

본 명세서에 사용되고 있는 바와 같이, 알킬 및 알킬렌은 치환부 및 시클릭부, 예를 들면 플루오로알킬 및 시클로알킬을 포함한다.

이같은 화합물들의 대표적인 예들은 다음과 같다.

$(CH_3)_3Sn-Sn(CH_3)_3$

$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$

$(C_2H_5)_3Si-Si(C_2H_5)_3$

$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$

$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$

$Si(C_2H_5)_4$

$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_2-Si(CH_3)_3$

$H-Si(C_2H_5)_3$

$H_2Si(CH_3)_2$

$(CH_3)_2Si(C_6H_5)-Si(C_6H_5)(CH_3)_2$

$Si(CH_3)_4$

$(CH_3)_3Si-S-(C_6H_5)$

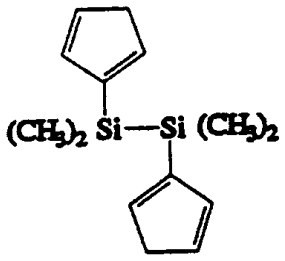
$(CH_3)_3Si-CH_2-Si(CH_3)_3$

$(CH_3)_3Si-(C_6H_4)-Si(CH_3)_3$

$(CH_3)_3Si-OCH_3$

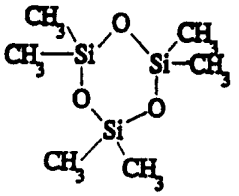
$(CH_3)_3Si-OH$

$Ge(CH_3)_4$

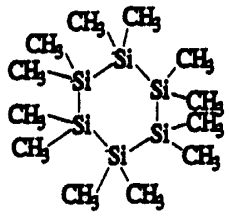


본 발명에 유용한 유기 금속 화합물의 제2의 종류는 금속 원자가 고리의 일부로 되어 있는 시클릭 화합물 부류이다. 이와 같은 화합물의 대표적인 예로서는 다음과 같은 시클릭실란 및 실록산이 있다.

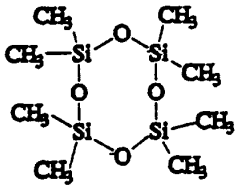
헥사메틸시클로트리실록산,



도데카메틸시클로헥사실란,



옥타메틸시클로테트라실록산



본 발명의 방법은 종전의 에틸렌계 불포화 단량체들의 자유 라디칼 중합 반응에 있어서 특정의 제IV족 유기 금속 화합물을 사용하는 것을 포함할 수 있다. 그러한 종래의 중합 반응은 상기 단량체를 단독으로 또는 용액 상태, 유액 상태 또는 유기 용매 또는 물 중의 분산액 상태로 하여 자유 라디칼 중합 반응시키는 것을 포함한다.

단량체들의 신속하고 거의 완전한 전환, 중합 반응열 제거의 용이성 및 중합체 분리의 용이성 때문에, 수성 유액 또는 현탁액 상태의 중합 반응이 종종 선호된다. 불소 함유 단량체의 유액 또는 현탁액 중합 반응은 전형적으로 무기 자유 라디칼 개시제계 및 계면 활성제 또는 현탁제의 존재하에 수성 매질 중에서 단량체들을 중합시키는 것을 포함한다.

제IV족 유기 금속 알킬 라디칼의 형성에 대해서는 문헌[P. Krusic 및 J. Kochi의 "Electron Spin Resonance of Group IV Organometallic Alkyl Radicals in Solution." J. Am. Chem. Soc. 91권, 6161~6164면(1969)]에 기재되어 있다. 금속에 직접 결합된 탄소 원자로부터 수소 원자 1개를 제거함으로써 탄소 중심 라디칼을 생성시키는 데에는 실리콘, 게르마늄 및 주석의 알킬 유도체들이 사용된다.

본 발명의 방법에 유용한 유기 금속 화합물들은 물 또는 단량체와 반응하지는 않으나 성장하는 중합체 사슬의 라디칼 말단과 같은 라디칼과는 반응하는 비자유 라디칼 중합성 화합물이다. 따라서, 이 유기 금속 화합물은 하나의 중합체 사슬의 중합화를 완결하고, 새로운 중합체 사슬의 중합 반응을 개시하므로 연쇄 이동제로서 작용한다.

종래의 무기 자유 라디칼 개시제들이 본 발명의 자유 라디칼 중합 반응 방법에 사용될 수 있다. 유액 및 현탁액 중합 반응이 바람직하다. 선행 기술 분야에 공지된 수용성 무기 과산화물, 예컨대 과황산나트륨, 과황산칼륨 또는 과황산암모늄, 과인산염, 과붕산염, 과탄산염 또는 과망간산염이 유용하다. 이 자유 라디칼 개시제를 아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산암모늄, 중아황산염, 메타중아황산염, 하이포아아황산염, 티오아황산염, 아인산염, 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트, 칼륨 포름알데히드 설폭실레이트 또는 아인산염과 같은 환원제에 의해 또는 제일철염, 제일구리염 및 은염과 같은 쉽게 산화되는 금속 화합물에 의해 추가로 활성화시킬 수 있다.

수성 유액 및 현탁액 중합 반응은 종래의 정상 상태 조건, 예를 들면 상기 단량체, 물, 계면 활성제, 완충제 및 촉매를 최적 압력 및 온도 조건하에서 교반 반응기에 연속적으로 주입하면서 이와 동시에 제조된 유액 또는 현탁액을 연속적으로 제거하는 조건에서 수행할 수 있다. 별법으로서는, 성분들을 교반 반응기 내에 투입하고 소정 시간 동안 조정 온도에서 이들 성분을 반응시키는 방법 또는 성분들을 반응기 내에투입하고 단량체를 반응기 내에 공급하여 소정량의 중합체가 형성될 때까지 상압을 유지하는 방법에 의한 회분식 중합 반응 또는 반회분식 중합 반응이 있다.

사용되는 유기 금속 화합물의 양은, 예컨대 목적하는 중합체의 분자량에 따라 다양하다. 유기 금속 화합물의 양은 단량체 1 kg에 대하여 0.4 내지 400 mmole이 바람직하며,0. 4 내지 100 mmole이 가장 바람직하다.

본 발명의 중합체는 불소를 함유하는 포화된 탄소-탄소 골격 사슬을 포함하는데, 이 공중합 단위는 에틸렌계 불포화 단량체들로부터 유도된다. 예를 들면, 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로펜이 공중합하는 경우 공중합 단위는 $-CH_2-CF_2-$ 및 $-CF(CF_3)-CF_2-$ 이다. 또한, 상기 중합체는 1 개 이상의 유기 금속기를 포함하는데, 이것은 비자유 라디칼 중합성 유기 금속 화합물로부터 유도되고, 제IV족 금속 원자 및

그 금속 원자에 직접 결합된 지방족 탄소 원자를 포함한다. 특히 바람직한 유기 금속기들은 실릴, 실라질 또는 실록실이다. 상기 유기 금속기는 말단기로서 중합체 사슬 또는 분지쇄를 완결시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체 부류는 하기 일반식으로 표시될 수 있는, 중합체에 공유 결합되는 유기 금속기를 포함한다.

$R-[(R)_2M]_z-[(Q)_x-M(R)_2]_y-$

상기 식 중, M, Q, R, x, z 및 y는 상기 일반식 (I)에서 정의한 바와 같다. 플루오로엘라스토머같은 본 발명의 중합체들은 종래 방법에 따라 화합되고 경화될 수 있다. 이와 같은 중합체들은 종종 디아민, 폴리히드록시 화합물 또는 플루오로 지방족 설폰아미드와 같은 친핵체에 의해 경화된다. 특정한 중합체들은 과산화물로 경화시킬 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 플루오로엘라스토머는 4급화 포스포늄염과 같은 경화 촉진제 및 산화마그네슘 및 수산화칼슘과 같은 산수용체와 함께 상기 중합체와 화합되는 방향족 폴리히드록시 화합물(예컨대, 비스페놀)과 가교될 수 있다.

특히 유용한 폴리히드록시 화합물로서는 4,4'-티오디페놀, 이소프로필리덴-비스(4-히드록시벤젠) 및 헥사플루오로이소프로필리덴-비스(4-히드록시벤젠)C비스페놀 AF")가 있는데, 이들은 예컨대 미국 특허 제4,233,421호(Worm)에 기재되어 있다· 상기 가교 방법은, 예를 들면 미국 특허 제4,287,320호(Kolb), 제4,882,390호(Grootaert 등) 및 제5,086,123호(Guenthner 등)에 기재되어 있다. 중합체를 과산화물 경화성으로 만들기 위해서는 자유 라디칼 공격에 민감한 경화 부위 단량체가 필요하다. 예를 들면, 요오드 또는 브롬 함유 단량체들로부터 유도된 공중합 단위를 함유하는 중합체들은 흔히 과산화물 경화성이다. 그러한 경화 부위 단량체들은, 예컨대 미국 특허 제4,035,565호 (Apotheker 등) 및 제4,450,263호(West)에 기재되어 있다.

또한, 본 발명의 중합체는 제형의 성형 또는 압출을 보조하는 데 종전에 사용되어 왔던 가공 보조제, 예를 들면 카루나우바 왁스 또는 디클로로디페닐설폰과 화합될 수 있다. 또한, 일반식 R_fSO_2NHR[식 중, R_f는 퍼플루오로알킬(예, C_nF_{2n+1}, n 은 4 내지 20) 또는 퍼플루오로시클로알킬(예, C_nF_{2n-1}, n은 5 내지 20)과 같은 플루오로 지방족 라디칼임]의 것을 비롯한 플루오로 지방족 설폰아미드를 가공보조제로 사용할 수도 있는데, 이러한 화합물들은 예컨대 오스트레일리아 특허 제581,631호(Guenthner 등)에 기재되어 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 가공 보조제의 또 다른 종류로서는 미국 특허 제4,287,320호(Kolb)에 기재되어 있는 것과 같은 디오르가노 황 산화물이 있다.

성형성 및 기타 특성을 개선시키기 위해 본 발명의 중합체에 충전제를 혼합할수 있다. 총전제를 사용하는 경우, 검 100 중량부당 약 100 중량부 이하의 양, 바람직하게는 약 15 내지 50 중량부의 양으로 상기 가황 배합물에 첨가할 수 있다. 사용가능한 충전제의 예로는 열 등급 카본 블랙 또는 점토 및 중정석(baryte)과 같이 보강성이 비교적 낮은 충전제가 있다.

본 발명에 유용한 유기 금속 화합물에 의하면 제IV족 금속 원자를 포함하는 다양한 비극성의 비이온성 말단기들을 지닐 수 있는 중합체가 제조된다. 일반적으로, 이러한 비이온성 말단기들은 열안정성 및 유동학적 행태 등을 개선시킨다. 비이온성 말단기들을 갖는 중합체들은 이온성 말단기들을 갖는 중합체와 동일한 전단 속도에서 비교했을 때 가공도중(예를 들면, 사출 성형)에 더 낮은 겉보기 점도를 나타낸다. 제조된 중합체는 엘라스토머 또는 플라스틱일 수 있다. 이들 중합체는 O형고리, 연료관 호스, 축 밀봉체 및 절연 와이어를 비롯한 유용한 제품으로 성형될 수 있다.

본 발명의 중합체들은 기타 중합체, 예컨대 고분자량 또는 저분자량 중합체와 혼합되어 바이모달(bimodal) 분자량 혼합물을 형성할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 저분자량 중합체들을 종래의 플루오로 함유 중합체와 혼합하여 그것의 가공성을 개선시킬 수 있다.

[실시예]

하기 실시예 및 비교 실시예에서 중합체를 제조하였다. 그 결과 생성된 종합체의 점도는 다음의 시험법을 사용하여 측정하였다.

무니(Mooney) 점도

무니 점도는 ASTM D1646-81에 따라 몬산토 무니 점도계 모델 MV 2000 대형 회전자, 1분 예비 가열 및 10분 후 측정(121℃에서 "ML 1+10")을 사용하여 121℃에서 측정하였다.

고유 점도

고유 점도 "(iv)"는 35℃에서 2-부타논 중에 각 중합체를 희석한 용액을 사용하여 측정하였다. 각 중합체(1.0,0.5 및 0.25 중량%의 고형분 함량)에 대해 시료를 3개씩 사용하였다. 오스왈드(Ostwald) 점도계를 사용하여 다음 식에 따라 iv를 계산하였다.

$iv = [ln(t/ts)]/c$

상기 식 중, t는 용액이 표지물(markers) 사이를 유동하는 시간이고, ts는 중합체를 함유하지 않은 용매가 표지물 사이를 유동하는 시간이며, c는 용액의 농도(g/dL)이다.

하기 실시예 1 내지 8 및 비교예 C1 내지 C4에 있어서, 자유 라디칼로 개시되는 유액 중합 반응에 의해 플루오로엘라스토머 중합체를 제조하였다. 사용된 단량체는 비닐리덴 플루오라이드("VF_2"), 헥사플루오로프로펜("HFP") 및 테트라플루오로에틸렌("TFE")이었다. 제조된 중합체들은 VF_2 및 HFP의 공중합체 또는 VF_2, HFP 및 TFE의 삼원 공중합체 중의 하나이었다.

본 발명의 실시예들에서는 유기 금속 화합물로서 실란 및 실록산이 사용되었다. 본 발명의 실시예의 중합체들을 양성자 NMR 분석되었고, 1개 이상의 실란기 또는 실록산기를 함유한다는 것이 확인되었다.

비교 실시예에서는 연쇄 이동제로서 실란 또는 실록산 대신에 디에틸말로네이트를 사용하거나, 또는 연쇄 이동제는 사용하지 않았다.

[실시예 1]

4ℓ 들이 압력 반응기 내에 K_2HPO_4 9 g 및 $K_2S_2O_8$ 3 g을 물 2800 g에 녹인 용액을 넣었다. 그 반응기를 배기시켜서 연속하여 4 회 질소 층전한 후, 유입구 밸브에 있는 격벽을 통해 주사기로 1.8 g의 헥사메틸 디실란("HMDS")을 첨가하였다.

반응기 내용물을 기계적 교반기로 교반하여 71℃로 가열한 후,61.7 중량%의 VF_2 및 38.3 중량%의 HFP의 단량체 혼합물을 첨가하여 반응기를 1.24 내지 1.31 MPa까지 가압하였다. 상기 단량체 혼합물을 더 첨가하고 중합 반응기 내의 압력을 1.24 내지 1.31 MPa로 유지시켰다. 단량체 혼합물 750 g을 첨가한 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 과량의 미반응 단량체 혼합물을 배출시켰다. 반응 시간("R-타임")은 6.5 시간이었다. 생성된 라텍스를, 탈이온수 800 ㎖에 염화마그네슘 6수화물 20 g을 녹인 교반된 용액에 적하하여 응결시켰다. 그 후, 제조된 HFP와 VF_2의 공중합체를 고온(75 내지 80℃) 탈이온수 2.5 ℓ로 4회 세척하고, 세척된 중합체 검을 순환 공기 오븐에서 90 내지 100℃로 밤새 건조시켰다.

[실시예 2 내지 4 및 비교예 C1 내지 C3]

실시예 2 내지 4 및 비교예 C1 내지 C3에서는, 표 1에 수록된 분량의 성분들을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방법으로 HFP와 VF_2의 공중합체를 제조하였다. 또한, 실시예 4 및 비교예 C3은 3M사의 FC-128 플루오로케미칼유화제를 각각 0.6 g 및 2.4 g 함유하였다. 실시예 2 내지 4에서 사용된 유기 금속화합물은 헥사메틸디실란(HMDS), 테트라메틸실란("TMS") 또는 헥사메틸디실록산("HMDSO")이었다. 비교예 C1 내지 C3은 유기 금속 화합물을 함유하지 않았다.비교 실시예 C2 및 C3은 연쇄 이동제로서 디에틸말로네이트(DEM)를 사용하였다.각각의 실시예 및 비교예는 탈이온수 2800 g 및 VF2 61.7 중량%와 HFP 38.3 중량%의 단량체 혼합물을 사용하였다.

[표 1]

	실시예			비교예		
	2	3	4	C1	C2	C3
K_2HPO_4 (g)	9	9	9	9	9	6.3
$K_2S_2O_8$ (g)	5	3	5	3	3	15.3
연쇄 이동제 (g)	HMDS 3	HMDSO 2	TMS 1.8	불사용	DEM 2	DEM 11.4
단량체 (g)	780	800	680	780	800	1000
R-시 (시간)	6.5	6	4	2.5	4.5	6.5

상기 실시예 및 비교예들의 중합체에 실란기 또는 실록산기가 존재하는가를 양성자 NMR로 분석하였다. 각 중합체에 대해 무니 점도(121℃에서 ML 1+10)를 측정하였다. 무니 점도가 0인 경우 그것의 고유 점도 또한 측정하였다. 결과를 표 2에 요약하였다.

[표 2]

	실시예				비교예		
	1	2	3	4	C1	C2	C3
연쇄 이동제 mole	HMDS 0.012	HMDS 0.021	HMDSO 0.012	TMS 0.020	불사용	DEM 0.012	DEM 0.071
무니 점도	24	0	57	39	194	105	0
고유 점도	---	0.15	---	---	---	---	0.18

실시예 1 내지 4의 중합체를 양성자 NMR로 분석함으로써 스펙트럼 내의 0.1 내지 0.5 ppm에 각 중합체 중의 CH_3-Si의 존재를 확인하였다. 분자량을 감소시키기 위한 연쇄 이동제로서의 실란 및 실록산 화합물의 높은 효율은 저분자량을 가리키는 표 2의 낮은 무니 점도 또는 낮은 고유 점도로 알 수 있었다. 예를 들면, 실시예 3과 비교예 C2가 연쇄 이동제 및 과황산염 개시제를 동량으로 사용하고 있으나 실시예 3에서 제조된 중합체가 훨씬 더 낮은 무니 점도를 보였다. 실시예 2와 비교예 C3을 비교한 결과, 본 발명의 방법을 사용하는 경우, 동일한 반응 시간에서 훨씬 더 적은 분량의 과황산염 개시제 및 연쇄 이동제를 사용하여도 더 낮은 iv(고유 점도)가 얻어진다는 것을 보여준다.

[실시예 5]

실시예 5에서는 86ℓ 들이 반응기 내에서 탈이온수 45 kg, K_2HPO_4 145 9, HMDS 50g을 사용하여 중합 반응을 수행하고, 압력을 1.24 내지 1.31 MPa 대신 0.90 MPa에서 일정하게 유지하며, 23.6 중량%의 TFE,31.5 중량%의 HFP 및 44.9 중량%의 VF_2를 함유하는 단량체 혼합물 18.25 kg을 소비하고, 11.6 g의 FC-128 유화제를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같은 방법으로 HFP, VF_2 및 TFE의 삼원 공중합체를 제조하였다. 자유 라디칼 개시제로서 $K_2S_2O_8$ 대신에 $(NH_4)_2S_2O_8$ 60 g을 사용하였다. 반응 시간은 6 시간이었으며, 무니 점도는 8이었다.

[실시예 6 내지 7 및 비교예 C3 내지 C4]

실시예 6 내지 7 및 비교예 C3 내지 C4에서는 표 3에 수록한 성분 및 분량을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5에서와 같은 방법으로 HFP, VF_2 및 TFE의 삼원 공중합체를 제조하였다. 각 실시예 및 비교예는 45 kg의 탈이온수 및 실시예 5와 동일한 단량체 혼합물을 사용하였다. 각 실시예 및 비교예의 반응 시간은 6 시간이었다.

[표 3]

	실시예			비교예	
	5	6	7	C3	C4
K_2HPO_4 (g)	145	145	145	145	185
$(NH_4)_2S_2O_8$ (g)	60	40.4	40.4	60	0
$K_2S_2O_8$ (g)	0	0	0	0	250
연쇄 이동제 (g)	HMDS 50	HMDS 50	HMDS 9.3	DEM 54.6	DEM 185
FC-128 (g)	11.6	11.6	11.6	11.6	9.9
무니 점도	8	40	145	63	2

표 3의 데이타들은, 종래. 중합계를 사용하여 합리적인 반응 속도로 낮은 점도의 검을 만들기 위해서는 과황산염과 연쇄 이동제를 모두 높은 함량으로 필요로 한다는 것을 보여준다. 예를 들어, 비교예 C3과 실시예 5를 비교하면, 연쇄 이동제와 개시제를 등몰량으로 사용하는 경우, 본 발명의 방법에 따르면 더 낮은 무니 점도를 지닌 중합체가 생성되었다. 비교예 C4는 종래의 방법을 사용하여 낮은 무니 점도의 중합체를 제조하기 위해서는 다량의 개시제와 연쇄 이동제가 필요하다는 것을 보여준다.

[실시예 8]

실시예 8에서는, 탈이온수 45 kg, 과황산암모늄 160 g, K_2HPO_4 145 g, FC-128 유화제 11.6 g, HMDS 200 g 및 44.9 중량%의 VF_2, 31.5 중량%의 HFP 및 23.6 중량%의 TFE를 함유하는 단량체 혼합물 11.25 kg을 86 ℓ 들이 반응기에 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 HFP, VF_2 및 TFE의 삼원 공중합체를 제조하였다. 실행 압력을 0.90 MPa로 유지하였다. 온도는 71℃이었다. 교반은 140 rpm으로 하였으며 반응 시간은 6 시간이었다. 무니 점도는 0이었다. 생성된 HFP, VF_2 및 TFE의 삼원 공중합체의 고유 점도는 0.10이었다.

[실시예 9]

이 실시예에서는 현탁액 중합 반응에 의해 클로로트리플루오로에틸렌("CCTFE")을 중합하여 플루오로플라스틱을 제조하였다. 그 개시계는 열개시제가 아닌 산화 환원 개시제로 구성하였다.

4 ℓ 들이 반응기에 탈이온수(2600 g), K_2HPO_4(4.0 g), Na_2HPO_4(4.0 g), $K_2S_2O_8$ (15 g), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(0.08 g), 헥사메틸디실란(2.0 g) 및 CTFE(195 g)를 투입하였다. 반응기 압력은 12℃에서 0.37 MPa이었다. 반응기 내용물을 교반하고(350 rpm), 계측 펌프를 이용하여 반응기 내에 K_2SO_3 용액(탈이온수 중 10 중량%)을 주입하였다. 압력이 하강하기 시작했을 때(중합 반응의 표시임), 상압을 0.37 내지 0.39 MPa로 유지하기 위해 반응기에 CTFE를 주입하였다. 5 시간에 걸쳐, CTFE 단량체 총 945 g(195 g은 미리 충전됨)을 가하고 반응기 내로 10% K_2SO_3 용액 총 429 g을 펌핑하였다. 반응기를 배수시키고, 여과에 의해 CTFE 중합체를 분리하여, 탈이온수와 메탄올의 혼합물로 세척한 다음, 그 세척된 중합체를 110℃ 순환 공기 오븐에서 건조시켰다. 그 중합체는 백색 분말이었다. 그 중합체를 양성자 NMR 스펙트럼법에 의하여 $Si-CH_3$가 0.05 ppm 존재함을 확인하였다.

[실시예 10 내지 21]

실시예 10 내지 21에서는 HMDS 25 g(50 g 대신), $(NH_4)_2S_2O_8$ 40 g(60 g대신) 및 FC-128 유화제 11.5 g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5에 기재된 방법 및 반응물을 사용하여 VF_2, HFP 및 TFE의 삼원 공중합체를 제조하였다. 각 단량체의 양은 표 4에 수록하였다. 그 반응 시간은 4 내지 9.5 시간으로 다양하게 하였다. 각 중합체 생성물의 무니 점도 및 플루오로 중량%(F-NMR 분석법으로 측정)를 측정하였다. 그 결과를 표 4에 수록하였다.

[표 4]

실시예 번호	단량체 (중량%)			무니 점도	F, 중량%
	VF_2	HFP	TFE		
10	40	30	30	68	69.5
11	40	40	20	65	69.3
12	50	20	30	57	67.5
13	50	30	20	57	67.5
14	60	20	20	69	65.9
15	60	30	10	39	65.8
16	30	40	30	22	71.4
17	70	10	20	28	64.3
18	30	50	20	48	71.0
19	50	20	30	43	67.6
20	50	20	30	47	67.6
21	40	20	40	56	69.7

[실시예 22 내지 30]

실시예 10 내지 21에서 제조된 불소 함유 중합체 중 9 개를 비스페놀 가교 결합제 및 오늄 촉진제로 경화하여 얻은 경화 중합체의 물성을 측정하였다. 불소 함유중합체 100 g을 다음의 경화 및 배합 성분들과 혼합하였다.

트리부틸(2-메톡시)프로필포스포늄 비스페녹사이드 AF 0.862 g(미국 특허 제4,882,390호(Grootaert 등)에 개시된 바에 따라 제조됨, 메틸알코올 중의 57.5 중량% 용액),

- 비스페놀 AF 1.23 g(에탄올 중의 70 중량% 용액),

- 카본 블랙 30 g(Thermax MTTM, AS™ Ngg0, 보강제),

- 산화마그네슘 3 g(Maglite D™, 산수용체),

- 수산화칼슘 6 g(산수용체).

화합된 중합체를 177℃에서 10 분간 예비 경화하고, 232℃에서 16 시간 후경화시킨 다음 물리적 특성을 측정하였다. ASTM 다이 D를 사용하여 경화된 중합체의 1.8 mm 시이트에서 잘라낸 시료에 대한 파열시의 인장 강도, 파열시의 신장률 및 100% 신장시 탄성률(modulus)을 ASTM 방법 D412-80에 따라 얻었다. 경화된 시료에 대해 쇼어 인스투르먼트 앤드 엠에프쥐 컴패니(Shore Instrument and Mfg Co.)의 "A-2" 경도 측정 장치를 사용하여 ASTM 방법 D-2240-81에 따라 실온에서 경도(쇼어 A)를 측정하였다. 200℃에서 70 시간 동안 25% 압착한 후, 경화(10 분간 177℃에서 가압 경화 한 후 232℃에서 16 시간 동안 후경화시킴)된 O형 고리들에 대해 ASTM 방법 D-395-78을 사용하여 압착 경화 정도를 측정하였다. 압착 경화율을 남아 있는 원래 변형물의 %로 기록하였다. 배합 및 경화된 중합체, 그리고 경화된 중합체가 얻은 물성을 표 5에 요약하였다.

[표 5]

실시예 번호	실시예의 플루오로 중합체*	인장 강도 (MPa)	신장률 (%)	탄성률 (MPa)	경도	압착 경화율 (%)
22	10	11.16	242	4.10	82	27.5
23	11	9.36	273	3.08	76	34.6
24	12	14.76	201	6.67	84	29.1
25	13	11.80	219	4.25	78	27.4
26	14	14.23	194	6.00	80	24.4
27	15	10.65	158	5.74	78	26.8
28	18	7.20	442	2.53	83	47.9
29	19	15.76	198	7.17	88	28.3
30	20	15.14	199	6.77	89	27.9
* 전술한 방법으로 배합 및 경화시킴.						

표 5의 데이타들은 본 발명의 중합체를 배합하고 경화하면 전형적인 플루오로 엘라스토머의 물리적 특성들을 지닌 성형 제품을 얻을 수 있음을 보여준다.

[실시예 31]

본 실시예에서는, 비스페놀 및 오늄 촉진제 외에 플루오로지방족 설폰아미드 경화제를 더 사용한 것을 제외하고는 실시예 22 내지 30에 기술된 바와 같이 실시예 6의 HFP, VF_2 및 TFE 삼원 공중합체를 경화시켰다.

실시예 6의 HFP, VF_2 및 TFE 삼원 공중합체 100 g을 다음의 경화제 및 배합 성분과 혼합하였다.

- 트리부틸(2-메톡시)프로필포스포늄 비스페녹사이드 AF 0.805 g(메틸알코올 중의 57.5 중량% 용액),
- 비스페놀 AF 1.54 g(에탄올 중의 70 중량% 용액),
- N-메틸퍼플루오로옥탄설폰아미드, $C_8F_{17}SO_2NH(CH_3)$0.5g,
- 카본 블랙(Thermax MT™, ASTM N990) 30 g(보강제),
- 산화마그네슘(Maglite D™) 3 g(산수용체),
- 수산화칼슘 6 g(산수용체).

배합된 플루오로엘라스토머 조성물을 가압 경화하여 후경화한 다음 실시예 22 내지 30에 기재된 대로 물성을 측정하였다. 표 6에 물성들을 요약하였다.

[표 6]

실시예 번호	인장 강도(MPa)	신장률(%)	탄성률(MPa)	경도
31	13.59	187	6.12	77

표 6의 데이타들은 플루오로지방족 설폰아미드를 보조경화제로 사용하는 경우 본 발명의 중합체는 전형적인 플루오로엘라스토머의 물리적 성질을 얻을 수 있음을 보여주었다.

[실시예 32]

실시예 32에서는 HMDS 대신 옥타메틸시클로테트라실록산 4 g(0.023 mole) 및 FC-128 유화제 0.6 g를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 VF_2와 HFP의 공중합체를 제조하였다. 반응 시간은 5 시간이며 710 g의 단량체가 소비되었다. 그 중합체를 분리하여 실시예 1에서와 같이 분석하였다. 무니 점도는 62이었고 H-NMR을 통해 0.1 ppm에서 Si-CH_3가 존재함을 알았다.

본 발명의 다양한 수정 및 변경은 본 발명의 범주와 정신을 벗어나는 일이 없이 당업자에게는 명백한 것이며, 본 발명은 예시된 것들에 의해 부당하게 제한되어서 아니 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 중합성 혼합물 및 1 내지 10 개의 규소 원자 및 이 규소 원자 중의 하나와 수소 원자에 직접 결합된 1 개 이상의 지방족 탄소 원자를 포함하는 비자유 라디칼 중합성 유기 금속 화합물을 자유 라디칼 조건하에서 수성 유액 또는 수성 현탁액 중합시키는 것을 포함하는 것이 특징인 불소 포화 탄소-탄소 골격 사슬을 갖는 불소 함유 중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 실록산, 실라잔 또는 실란인 것이 특징인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 하기 일반식을 갖는 것이 특징인 제조 방법.

$R-[(R)_2M]_z-[(Q)_x-M(R)_2]_y-CH(R)_2$

상기 식 중, M은 Si, Sn 또는 Ge이고, Q는 2가의 연결기이며, R는 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 이들이 조합물이고, x는 0 또는 1이며, z는 0 또는 1이고, y는 1 내지 9의 정수이다.

청구항 4

불소 함유 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 공중합 단위를 포함하는 불소 함유 포화 탄소-탄소 골격 사슬 및 1 내지 10 개의 규소 원자 및 이 규소 원자 중 하나와 수소 원자에 직접 결합된 1개 이상의 지방족 탄소 원자를 포함하는 비자유 라디칼 중합성 유기 금속기로부터 유도된 유기 금속기를 포함하는 것이 특징인 불소 함유 중합체.