

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C08F 8/30
C08F 2/00
C08F 8/00
C08F 14/18

(11) 공개번호 10-2005-0086728
(43) 공개일자 2005년08월30일

(21) 출원번호	10-2005-7008945		
(22) 출원일자	2005년05월18일		
번역문 제출일자	2005년05월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/036576	(87) 국제공개번호	WO 2004/046206
국제출원일자	2003년11월14일	국제공개일자	2004년06월03일

(30) 우선권주장 60/427,768 2002년11월20일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
그루타어트 위너 엠 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
힌처 클라우스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
로샤스 카이 에이치
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
로어 거놋
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
마르츠 프란츠
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인
김진희
강승옥

심사청구 : 없음

(54) 니트릴 말단기를 가지는 플루오로중합체의 제조 방법

요약

본 발명은 니트릴 말단기를 가지는 플루오로중합체의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법은 니트릴기 함유 염 또는 니트릴기 함유 유사할로겐 화합물의 존재 하에 하나 이상의 플루오르화 단량체를 자유 라디칼 중합하는 것을 포함한다.

명세서

기술분야

본 발명은 니트릴 말단기를 가지는 플루오로중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

플루오로중합체, 즉, 플루오르화 골격을 가지는 중합체는 바람직한 여러 특성(예, 내열성, 내화학약품성, 내후성 및 UV-안정성 등) 때문에 다양한 용도로 오랫동안 사용되어 왔다. 다양한 예는 문헌 ["Modern Fluoropolymers", edited by John Scheirs, Wiley Science 1997]에 기술되어 있다.

알려진 플루오로중합체는 플루오로엘라스토머 및 플루오로열가소성플라스틱을 포함한다. 상기 플루오로중합체는 일반적으로 기체 플루오르화 올레핀(예, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및/또는 불화 비닐리텐(VDF))과 하나 이상의 공단량체(예, 육불화프로필렌(HFP) 또는 퍼플루오로비닐 에테르(PVE)) 또는 비-플루오르화 올레핀(예, 에틸렌(E) 및 프로필렌(P))의 공중합체이다. 플루오로엘라스토머의 예는 TFE와 PVE의 공중합체 및 VDF와 HFP의 공중합체를 포함한다. 상기 플루오로엘라스토머는 또한 바람직한 경우 경화될 수 있도록 경화 부위 성분을 함유할 수 있다. 적절한 경화 부위 공단량체는 니트릴 함유 경화 부위 단량체(예, 니트릴 함유 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화 비닐 에테르)를 포함한다. 예를 들어, WO 01/27194를 참조한다. EP 1 211 265는 니트릴 함유 공단량체(예, 니트릴 함유 PVE)의 사용으로 인해 소요 비용이 다소 높다는 것을 개시한다. 상기 니트릴기 함유 플루오로엘라스토머는 불안정하고, 경화 생성물의 특성이 불충분한 것으로 알려져 있다. 따라서, 탈수제의 존재 하에, 아미드기 함유 플루오로엘라스토머를 전환시켜 니트릴기 함유 플루오로엘라스토머로 제조하는 것을 EP 1 211 265는 제안한다. 상기 공정은 추가 에너지 공급 단계를 포함하는 추가 공정 단계를 필요로 한다는 단점이 있다. 따라서, 상기 공정은 제조 비용을 증가시키고, 제조 공정을 불편하게 한다.

EP 868447은 니트릴 말단기를 도입하기 위한 특정 연쇄전달제($I-(CF_2)_n-CN$)의 용도를 개시한다; 그러나 사용되는 화합물은 비싸고, 독성이며, 다루기 쉽지 않다.

니트릴기를 플루오로중합체로 도입하는 다른 방법을 찾는 것이 바람직하다. 상기 방법은 비용 효율적이고, 제조 공정이 편리해야 한다. 바람직하게, 경화된 플루오로중합체 생성물, 특히 플루오로엘라스토머는 상기 플루오로중합체로부터 제조될 수 있다. 바람직하게, 상기 경화된 플루오로중합체 및 엘라스토머는, 예를 들어 내열성 및 우수한 가공성을 비롯한 우수한 물리적, 기계적 특징을 가진다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명에 따라서, 상기 플루오로중합체를 니트릴기 함유 염 또는 니트릴기 함유 유사할로겐 화합물의 존재 하에 플루오르화 단량체를 자유 라디칼 중합하여 생산하는 경우, 니트릴 말단기를 가지는 플루오로중합체가 생성된다. 상기 니트릴기는 경화된 플루오로중합체를 생산하기 위해, 특히 플루오로엘라스토머를 생산하기 위해 당업자에게 알려져 있는 소위 니트릴 경화 반응에 사용할 수 있다. 또한 생성된 플루오로중합체는 개선된 가공성을 가질 수 있다. 본 발명과 관련된 "플루오로중합체"라는 용어는 플루오르화 골격, 즉 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 골격을 가지는 중합체를 의미한다.

일반적으로, 니트릴기 함유 염 또는 니트릴기 함유 유사할로겐 화합물의 양은 중합을 개시하기 위해 사용된 개시제의 양에 비례하여 선택된다. 편리하게, 실시예에 제시된 푸리에 변환 IR-측정에 따른, 생성된 플루오로중합체의 니트릴 말단기의 양이 0.0002 이상, 바람직하게는 0.0004 이상, 가장 바람직하게는 0.001 이상이 되도록 개시제에 대한 니트릴기 함유 염 또는 유사할로겐 화합물 양의 비를 선택한다.

또한 본 발명은 상기 플루오로중합체 및 경화 조성물을 포함하는, 플루오로엘라스토머를 제조하기 위한 플루오로중합체 조성물을 제공한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법에 따라, 니트릴기 함유 염 또는 유사할로겐을 플루오르화 단량체의 자유 라디칼 중합 개시에 사용하여 니트릴 말단기를 가진 플루오로중합체를 얻는다. 본 발명에 사용하기 위한 적절한 니트릴기 함유 염은 염의 음이온 내에 니트릴기를 가지고, 특히 하기 화학식 1에 해당하는 것을 포함한다:

화학식 1
M-(X_a-CN)_n

(상기 식에서, M은 금속 양이온을 비롯한 1가 또는 다가 양이온 또는 암모늄을 나타내고, X는 O, S, Se 또는 N이고, a는 0 또는 1의 값을 가지며, n은 상기 양이온의 원자가에 해당함). 적절한 양이온 M은 유기 양이온(예, 테트라알킬암모늄 양이온) 및 무기 양이온을 포함한다. 특히 유용한 양이온은 암모늄, 및 2가 양이온(예, 칼슘 및 마그네슘)뿐 아니라 1가 양이온(나트륨 및 칼륨)을 비롯한 금속 양이온을 포함한다. 칼륨염의 예는 시안화칼륨, 시안산칼륨 및 티오시안산칼륨을 포함한다. 일반적으로 X는 O 또는 S인 염과 시안화물이 바람직하다.

또한, 유사할로겐 니트릴 함유 화합물을 사용할 수 있다. 유사할로겐 니트릴 함유 화합물은 하나 이상의 니트릴기를 가지고, 니트릴기가 할로겐으로 치환된 화합물과 유사하게 작용하여 "유사할로겐(pseudohalogen)"이라고 불리는 화합물이다. 상기 화합물은 잘 알려져 있으며, 문헌 [Holleman-Wiberg "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Verlag, 1995, 101. Auflage, ISBN 3-11-012641-9]에 기재되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 유사할로겐 니트릴 함유 화합물의 예는 NC-CN, NC-S-S-CN, NC-Se-Se-CN, NCS-CN, NCSe-CN, Cl-CN, Br-CN, I-CN 및 NCN=NCN을 포함한다.

니트릴기 함유 염 및/또는 유사할로겐 화합물의 양은 일반적으로 중합 개시제의 양에 비례해 선택된다. 바람직하게는, 하기 실시예에 기재된 바와 같이 FT-IR 측정법에 따른 니트릴 말단기의 양이 0.0002 이상, 바람직하게는 0.0004 이상, 가장 바람직하게는 0.001 이상이 되도록 상기 비를 설정한다. 통상적으로, 개시제에 대한 니트릴 염 또는 유사할로겐 화합물에 함유된 니트릴기의 몰비는 1:0.1~1:100, 바람직하게는 1:0.5~1:50이다.

본 발명의 방법은 또한 브롬 또는 요오드와 같은 다른 무기 이온이 중합 도중 존재하는 경우 사용할 수 있다(EP 407937에 기재됨). 자유 라디칼 중합은 무기 용매에서 수행할 수 있고, 수성 혼탁액 중합 또는 수성 에멀션 중합일 수 있다. 본 발명에서는 수성 에멀션 중합이 바람직하다. 수성 에멀션 중합을 사용하는 경우, 니트릴기 함유 염 또는 유사할로겐은 바람직하게 수용성이어야 한다. "수용성"이라는 용어는 중합 조건 하에, 소정의 화합물 양이 수성 중합 매질에 용해된다는 것을 의미한다.

자유 라디칼 중합을 개시하는 데 사용할 수 있는 개시제 시스템은 산화환원 반응(예, 산화제 및 환원제의 조합)을 통해 자유 라디칼을 생성하는 개시제 시스템을 포함한다. 적절한 산화제는 과황산염(예, 과황산암모늄(APS), 과황산칼륨(KPS) 및 과황산나트륨)을 포함하며, 이 중 APS 또는 KPS가 바람직하다. 적절한 환원제는 아황산염, 예컨대 아황산나트륨, 중아황산나트륨, 메타중아황산염(예, 중아황산나트륨 또는 중아황산칼륨), 피로아황산염 및 티오황산염, 바람직하게는 Na₂S₂O₅와, 금속 이온(예, 구리, 철, 은)을 포함한다. 사용할 수 있는 또다른 산화환원계 개시제 시스템은 과망간산칼륨, Mn³⁺-염(예, 트리아세트산망간, 옥살산망간 등)에서 유도된 것과 같은 망간 시스템을 포함한다. 바람직한 금속 염은 KMnO₄이다. 또한, 중합은 과황산염과 같이 열로 분해되는 개시제로 개시될 수 있다. 따라서, 과황산염은 환원제 없이 그 자체로만 사용할 수도 있다. 퍼옥시드 또한 개시제 시스템으로 사용될 수 있는데, 예를 들어 소듐 히드록시메탄설피네이트의 존재 또는 부재 하의 tert-부틸히드로퍼옥시드가 바람직한 시스템이다.

사용된 개시제의 양은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 통상적으로 0.03~2 중량%, 바람직하게는 0.05~1 중량%이다. 중합 시작 시 개시제의 총량을 첨가하거나, 또는 중합 도중 연속법으로 중합에 개시제를 첨가할 수 있다. 바람직하게, 단량체가 중합체로 70~80% 전환될 때까지 개시제를 첨가한다. 또한 시작 시 개시제의 일부를 첨가할 수 있고, 중합 도중 한 번에 또는 분리된 첨가 부분들로 잔여물을 첨가할 수 있다.

본 발명에 따른 수성 에멀션 중합에서, 플루오르화 단량체 및 선택적으로 추가의 비-플루오르화 단량체를 일반적으로 자유 라디칼 개시제 및 플루오르화 계면활성제 또는 유화제의 존재 하에, 바람직하게는 비-텔로젠 유화제의 존재 하에 수성 상에서 중합할 수 있다. 상기 유화제는 수성상 중량을 기준으로 일반적으로 1 중량% 미만(예, 0.1~1 중량%)의 양으로 사용될 것이다. 플루오르화 유화제의 예는 알킬쇄 중 4~11개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 퍼플루오로 알킬을 함유하는 카르복시산 및 설폰산의 염, 특히 암모늄 염을 포함한다. 구체적인 예는 퍼플루오로옥탄산 암모늄 염(APFO, US 2,567,011에 기재됨), Bayer AG로부터 시판되는 C₈F₁₇SO₃Li, 및 C₄F₉SO₃Li 및 C₄F₉SO₃K(US 2,732,398에 기재됨)를 포함한다. 퍼플루오로알킬 함유 카르복시산 염의 다른 예는 C₈F₁₇SO₂N(C₂H₅)CH₂COOK(US 2,809,990에 기재됨)이다.

사용할 수 있는 추가 유화제는 EP 219065에 개시된 것과 같은 퍼플루오로폴리에테르카르복실레이트 유화제를 포함한다. 그러나, APFO가 가장 바람직한 유화제인데, 이는 중합 마지막에 중합 생성물로부터 쉽게 제거될 수 있기 때문이다. 수성 에멀션 중합은 또한 플루오르화 유화제를 첨가하지 않고 수행할 수도 있다. 상기 중합은 WO 96/24622 및 WO 97/17381에 기재되어 있다.

수성 에멀션 중합은, 생성된 에멀션 또는 혼탁액을 계속 제거하면서, 최적 압력 및 온도 조건 하에, 예를 들어 단량체, 물, 선택적으로 추가 유화제, 완충액 및 촉매를 교반 반응기에 계속 공급하여 연속 수행할 수 있다. 대안 기법은 교반 반응기에 성분을 공급하고 특정 시간 동안 설정 온도에서 상기 성분을 반응시키거나, 또는 소정의 중합체 양을 형성할 때까지 일정한 압력을 유지하기 위해 반응기에 성분을 채우고, 반응기에 단량체를 공급하는 것으로 특징지어지는 회분식 또는 반회분식(반-연속적) 중합이다. 상기 중합은 기체 플루오르화 단량체의 에멀션 중합에 사용하기 위한 표준 또는 통상적인 용기 내에서 수행할 수 있다.

중합 시스템은 보조물(예, 완충액), 및 바람직하다면, 예를 들어, 알칸(예, 에탄 및 n-펜tan), 디알킬 에테르(예, 디메틸 에테르, 메틸 3차 부틸 에테르) 및 염소, 브롬 및 요오드 함유 연쇄전달제를 포함하는, 복합체-형성제 또는 연쇄전달제를 포함할 수 있다. 중합 온도는 10~180°C, 통상적으로는 30~100°C일 수 있다. 중합 압력은 1~40 바, 통상적으로는 3~30 바이다.

상기 플루오로중합체는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 골격을 가질 수 있다. 특히 골격이 30 중량% 이상의 플루오르화, 바람직하게는 50 중량% 이상의 플루오르화, 가장 바람직하게는 65 중량% 이상의 플루오르화된 플루오로중합체가 특히 바람직하다. 플루오르화라는 용어는 일반적으로 골격의 수소 원자가 불소 원자로 치환됨을 의미하는 것으로 이해된다. 그러나, 상기 용어는 일부 수소 원자가 다른 할로겐(예, 염소 또는 불소)으로 치환될 가능성을 배제함을 의미하지는 않는다. 불소 원자 외에 염소 원자를 골격에 가지는 플루오로중합체는 클로로트리플루오로에틸렌과 같이 염소 함유 단량체를 포함하는 중합으로 생성될 수 있다.

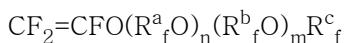
본 발명에 사용하기 위한 플루오로중합체의 예는 선택적으로 하나 이상의 비-플루오르화 단량체와 하나 이상의 플루오르화 단량체의 중합을 포함한다. 플루오르화 단량체의 예는 수소, 염소 원자를 모두 가지거나 전혀 가지지 않을 수 있는 플루오르화 C₂-C₈ 올레핀(예, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 2-클로로펜타플루오로프로펜, 디클로로디플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 불화 비닐리덴(VDF) 및 플루오르화 알킬 비닐 단량체(예, 육불화프로필렌(HFP)); 플루오르화 비닐 에테르(퍼플루오르화 비닐 에테르(PVE) 포함) 및 플루오르화 알릴 에테르(퍼플루오르화 알릴 에테르 포함)를 포함한다. 적절한 비-플루오르화 공단량체는 염화비닐, 염화 비닐리덴 및 C₂-C₈ 올레핀(예, 에틸렌(E) 및 프로필렌(P))을 포함한다.

본 발명에 사용될 수 있는 퍼플루오로비닐 에테르의 예는 하기 화학식에 해당하는 것을 포함한다:



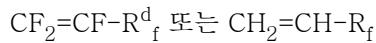
(상기 식에서, R_f는 하나 이상의 산소 원자를 함유할 수 있는 퍼플루오르화 지방성 기임)

특히 바람직한 퍼플루오르화 비닐 에테르는 하기 화학식에 해당한다:



(상기 식에서, R_f^a 및 R_f^b는 1~6개의 탄소 원자, 특히 2~6개의 탄소 원자를 가지는 상이한 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬렌 기이고, m과 n은 각각 0~10이며, R_f^c는 1~6개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 기임). 퍼플루오르화 비닐 에테르의 구체적인 예는 퍼플루오로(메틸 비닐)에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐)에테르(PEVE), 퍼플루오로(n-프로필 비닐)에테르(PPVE-1), 퍼플루오로-2-프로포시프로필비닐 에테르(PPVE-2), 퍼플루오로-3-메톡시-n-프로필비닐 에테르, 퍼플루오로-2-메톡시-에틸비닐 에테르 및 CF₃-(CF₂)₂-0-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF=CF₂를 포함한다.

적절한 플루오로알킬 비닐 단량체는 하기 화학식에 해당한다:



(상기 식에서, R_f^d 는 1~10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~5개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 기를 나타냄). 퍼플루오로알킬 비닐 단량체의 통상적인 예는 육불화프로필렌이다.

특정 구체예에 따라, 플루오로중합체는 플루오로엘라스토머를 제조하기 위한 적절한 중합체이다. 일반적으로 플루오로엘라스토머를 제조하기 위한 적절한 플루오로중합체(부분적인 퍼플루오르화 중합체와 퍼플루오르화 중합체를 포함)는 실질적으로 거의 용접을 나타내지 않는 비정질 중합체이다. 상기 플루오로중합체는 특히 플루오로엘라스토머를 제공하기 위해 적절한데, 이는 통상적으로 비정질 플루오로중합체의 경화로 얻는다. 비정질 플루오로중합체는, 예를 들어 각 이중 결합 탄소 원자 상에 하나 이상의 불소 원자 치환체를 함유하는 하나 이상의 말단 에틸렌-불포화 플루오로단량체와 불화 비닐리텐의 공중합체를 포함하며, 상기 플루오로단량체의 각 탄소 원자는 불소로만 치환되고, 선택적으로는 염소, 수소, 저급 플루오로알킬 라디칼, 또는 저급 플루오로알킬 라디칼로 치환된다.

바람직한 비정질 플루오로중합체는 일반적으로 하나 이상의 다른 플루오르화 에틸렌 불포화 단량체, 하나 이상의 비-플루오르화 C_2-C_8 올레핀(예, 에틸렌 및 프로필렌), 또는 이의 조합으로 공중합된 VDF, TFE, CTFE, 또는 이의 조합에서 유도된 반복 단위 20~85 몰%, 바람직하게는 50~80 몰%를 포함한다.

존재할 경우, 플루오르화 에틸렌 불포화 공단량체로부터 유도된 상기 단위는 일반적으로 플루오르화 공단량체 5~45 몰%, 바람직하게는 10~35 몰%을 함유한다. 존재할 경우, 비-플루오르화 공단량체의 양은 일반적으로 0~50 몲%, 바람직하게는 1~30 몲%이다.

특히 바람직한 플루오르화 공중합체는 주요 단량체 단위로서 테트라플루오로에틸렌 및 하나 이상의 퍼플루오로(알킬비닐)에테르로 구성된다. 상기 공중합체에서, 공중합된 퍼플루오르화 에테르 단위는 중합체에 존재하는 총 단량체 단위의 약 15~약 50 몲%를 구성한다.

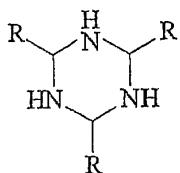
플루오로엘라스토머가 바람직한 구체예에서, 플루오로중합체는 통상적으로 경화될 것이다. 상기 플루오로중합체는 당업자에게 알려진 방법 중 임의의 하나로 경화될 수 있고, 통상적으로는 플루오로중합체 조성물이 플루오로엘라스토머로 경화될 수 있도록 경화 조성물을 포함할 것이다. 상기 경화 조성물은 통상적으로 플루오로중합체 쇄가 서로 연결되도록 하는 하나 이상의 성분을 포함하여, 3차원 망을 형성한다. 상기 성분은 촉매, 경화제, 조제, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

본 발명의 방법으로 얻은 플루오로중합체는 니트릴 말단기를 포함하고, 니트릴 함유 플루오로중합체를 경화하기 위해 알려진 경화 조성물을 사용하여 경화할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화 조성물은 하나 이상의 암모니아 생성 화합물을 포함할 수 있다. "암모니아 생성 화합물"은 주변 조건 하에 고체 또는 액체이지만, 경화 조건 하에서는 암모니아를 생성하는 화합물을 포함한다. 상기 화합물은, 예를 들어 헥사메틸렌 테트라아민(유로트로핀), 디시안 디아미드, 및 하기 화학식의 금속 함유 화합물을 포함한다:



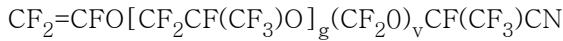
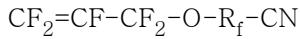
(상기 식에서, A^{w+} 는 Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ 및 Ni^{2+} 와 같은 금속 양이온이고; w 는 금속 양이온의 원자가와 같고; Y^{w-} 는 통상적으로 할라이드, 설페이트, 니트레이트, 아세테이트 등과 같은 반대이온이며; v 는 정수 1~약 7임)

또한 암모니아 생성 화합물로서 하기 화학식과 같은 치환 및 비치환된 트리아진 유도체도 유용하다:



(상기 식에서, R은 수소 또는 1~약 20개의 탄소 원자를 가지는 치환 또는 비치환된 알킬, 아릴, 또는 아랄킬 기임). 특히 유용한 트리아진 유도체는 헥사하이드로-1,3,5-s-트리아진 및 아세트알데히드 암모니아 3량체를 포함한다.

니트릴 말단기 외에, 플루오로중합체 중 니트릴기의 양을 증가시키기 위해 니트릴기 함유 경화 부위 단량체를 중합 방법에 사용할 수 있다. 바람직하게, 유용한 니트릴기 함유 경화 부위 단량체는 하기 화학식으로 묘사한 것과 같이, 니트릴기 함유 플루오르화 올레핀 및 니트릴 함유 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다:



(상기 식에서, L = 2~12; g = 0~4; k = 1~2; v = 0~6; 및 u = 1~4이고, R_f는 퍼플루오로알킬렌 또는 2가 퍼플루오로에테르 기임). 상기 단량체의 대표적인 예는 퍼플루오로(8-시아노-5-메틸-3,6-디옥사-1-옥텐), CF₂=CFO(CF₂)₅CN, 및 CF₂=CFO(CF₂)₃OCF(CF₃)CN을 포함한다. 통상적으로 상기 화합물의 0.1~5 몰%를 경화 부위 단량체로 사용한다. 바람직하게 상기 경화 부위 단량체는 0.2~3 몰%로 사용된다.

니트릴 함유 플루오로중합체를 경화하기 위해, 다른 모든 잘 알려진 화합물, 예를 들어 아미노 폐놀(U.S. 5,677,389), 암모니아 염(U.S. 5,565,512), 아미독신(U.S. 5,668,221) 및 다른 암모니아 생성 화합물(PCT 00/09603) 또는 이미데이트를 사용할 수 있다.

플루오로엘라스토머 조성물은 암모니아 생성 촉매와 함께 하나 이상의 퍼옥시드 경화제를 사용하여 경화할 수 있다. 적절한 퍼옥시드 경화제는 일반적으로 경화 온도에서 자유 라디칼을 생성하는 것이다. 50°C 이상의 온도에서 각각 분해되는 디알킬 퍼옥시드 및 비스(디알킬 퍼옥시드)가 특히 바람직하다. 많은 경우, 퍼옥시 산소 원자에 부착된 3차 탄소 원자를 가지는 디-3차부틸 퍼옥시드를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 유형 중 가장 유용한 퍼옥시드는 2,5-디메틸-2,5-디(3차부틸퍼옥시)헥신-3 및 2,5-디메틸-2,5-디(3차부틸퍼옥시)헥산이다. 다른 퍼옥시드는 디큐밀 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 3차부틸 퍼벤조에이트, a,a'비스(t-부틸퍼옥시-디이소프로필벤젠), 및 디[1,3-디메틸-3-(/-부틸)퍼옥시]-부틸]카르보네이트와 같은 화합물에서 선택될 수 있다. 일반적으로, 퍼플루오로엘라스토머 100부 당 약 3부의 퍼옥시드를 사용한다.

경화성 플루오로엘라토머 조성물은 경화성 플루오로엘라스토머 조제물로 보편적으로 사용되는 임의의 보조제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 시스템의 한 부분으로 플루오로엘라스토머 조성물과 종종 혼합되는 물질은 퍼옥시드와 함께 작용할 수 있는 다중불포화 화합물로 구성된 조제(때때로 보조 경화제로 언급되기도 함)로서, 유용한 경화를 제공한다. 상기 조제는 일반적으로 플루오로중합체 100부 당 0.1~10부, 바람직하게는 플루오로중합체 100부당 1~5부에 해당하는 양으로 첨가할 수 있다. 유용한 조제의 예는 트리알릴 시아뉴레이트; 트리알릴 이소시아뉴레이트, 트리(메틸알릴 이소시아뉴레이트); 트리스(디알릴아민)-s-트리아진; 트리알릴 포스피트; N,N-디알릴 아크릴아미드, 헥사알릴 포스포르아미드; N,N,N',N'-테트라알킬 테트라프탈아미드; N,N,N',N'-테트라알릴 말론아미드; 트리비닐 이소시아뉴레이트; 2,4,6-트리비닐 메틸트리실옥산; 및 트리(5-노르보르넨-2-메틸렌)시아뉴레이트를 포함한다. 특히 트리알릴 이소시아뉴레이트가 바람직하다.

다른 유용한 조제는 EPA 0 661 304 A1, EPA 0 784 064 A1 및 EPA 0 769 521 A1에 개시된 비스-올레핀을 포함한다.

본 발명의 방법으로 생성된 플루오로중합체는 염소, 특히 브롬 또는 요오드와 같이 퍼옥시드 경화 반응에 관여할 수 있는 할로겐을 또한 포함할 수 있다. 상기 할로겐은 브롬 또는 요오드를 함유하는 플루오로중합체의 말단기를 생성하는 연쇄전달제의 사용으로, 또는 퍼옥시드 경화 반응에 관여할 수 있는 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 가진 중합에서 공단량체의 사

용으로 플루오로중합체에 포함될 수 있다. 플루오로중합체가 페옥시드 경화 반응에 관여할 수 있는 상기 할로겐을 포함하는 경우, 상기 플루오로중합체에 대한 경화 조성물은 통상적으로 상기한 바와 같은 페옥시드 경화제 및, 바람직하게는 상기한 바와 같은 조제를 또한 함유할 수 있다.

플루오로중합체 조성물은, 의도한 사용 조건에 대해 적절한 안정성을 제공하는 한, 통상적으로 플루오로중합체 화합에 사용되는 카본 블랙, 안정화제, 가소제, 윤활제, 충전제 및 처리 보조제와 같은 추가 첨가제를 함유할 수 있다.

플루오로중합체 조성물은 통상적인 고무 처리 장치에서 플루오로중합체, 경화 조성물 및 다른 첨가제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 장치는 고무 및, 벤베리 혼합기와 같은 내부 혼합기 및 혼합 압출기를 포함한다.

이제 본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 추가로 예시될 것으로, 이는 본 발명을 제한하고자 함이 아니다. 달리 나타내지 않는다면, 모두 중량 부(part) 및 중량%이다.

실시예

시험 방법

니트릴 말단기의 측정

플루오로중합체에 니트릴 말단기를 도입하는 니트릴기 함유 화합물의 효과를 측정하고자 푸리에 변환 적외선 분광학(FT-IR) 측정을 사용하였다.

상기 측정은 전송 기법으로 FT-IR에 의해 수행하였다. 측정한 샘플의 필름 두께는 300~350 μm 였다. 소정의 니트릴 피크의 파장 수는 2262~2263 cm^{-1} 이다(CN 기).

플루오로중합체의 니트릴 말단기 R의 양을 정량화하기 위해, 두 개의 IR 스펙트럼을 취하였다. 상기 두 개의 스펙트럼 중 하나는 니트릴 함유 샘플의 것이고, 다른 하나는 참고 샘플(CN 기 없음)의 것이다. 2200~2800 cm^{-1} 파장 수의 범위에서, 참고 샘플로부터의 스펙트럼을 니트릴 함유 샘플의 스펙트럼에서 감하였다. CN 기의 피크 높이 A(2262~2263 cm^{-1})는 생성된 스펙트럼 차를 사용하여 측정하였다. 피크 높이 A를 샘플 스펙트럼 C-F-기의 피크 높이 B(2356~2360 cm^{-1})로 나누었다.

$$R = \frac{A_{\text{샘플 스펙트럼} - \text{참고 스펙트럼}}}{B_{\text{샘플 스펙트럼}}}$$

무니 점도

무니 점도는 ASTM D 1646에 따라 측정하였다. 달리 언급하지 않는다면, 무니 점도는 1분 예열 및 121°C에서의 10분 시험(121°C에서 ML 1+10)을 사용하여 플루오로중합체만 함유하는 조성물로부터 측정하였다.

실시예 1

무산소 조건 하에서, 4 ℓ 캐틀을 탈이온수 2800 mL로 채웠다. $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$ (APFO) 9 g 및 KSCN 6 g을 첨가하였다. 70°C로 가열한 후, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 96 g 및 폴리플루오로메틸비닐 에테르(PMVE) 247 g을 첨가하였다. 탈이온수 110 mL에 용해된 과황산암모늄(APS) 15 g의 첨가로 반응을 개시하였다. 12 바 압력 및 70°C 온도에서, TFE 23 g 및 PMVE 14 g을 363분 동안 공급하였다. 생성된 라텍스는 4.3%의 고체 함량을 가졌고, MgCl_2 용액으로 응고시켰다. 중합체는 130°C에서 건조시켰다.

FT-IR 분석은 니트릴 작용기의 유의적인 함량을 보였다(2262 cm^{-1} 에서의 피크). 상기 설명한 방법에 따라, 결과치는 0.039였다.

실시예 2

4 ℓ 반응 케틀을 탈이온수 2900 mL로 채웠다. $C_7F_{15}COONH_4$ (APFO) 9g 및 KSCN 6 g을 첨가하였다. 70°C로 가열한 후, TFE 94 g 및 퍼플루오로메틸비닐 에테르(PMVE) 243 g을 첨가하였다. 탈이온수 50 mL에 용해된 과황산암모늄(APS) 6 g의 첨가로 반응을 개시하였다.

16 바 압력 및 70°C에서, TFE 490 g 및 PMVE 418 g을 404분 동안 공급하였다. 생성된 라텍스는 고체 함량이 21.6%였고, $MgCl_2$ 용액으로 응고되었다. 중합체는 130°C에서 건조시켰다.

분리된 중합체는 니트릴 말단기 값이 0.008이었다.

무니(121°C에서 1+10) 점도는 99였다.

실시예 3

4 ℓ 반응 케틀을 탈이온수 2700 mL로 채웠다. APFO 9 g 및 KOZN 5 g을 첨가하였다. 70°C로 가열한 후, TFE 97 g 및 PMVE 253 g을 더하였다. 탈이온수 50 mL에 용해된 APS 6 g의 첨가로 반응을 개시하였다. 12 바 압력 및 70°C에서, TFE 51 g 및 PMVE 43 g을 73분 동안 공급하였다. 생성된 라텍스는 고체 함량이 5.1%였다. 중합체는 130°C에서 건조시켰다.

FT-IR 분석은 니트릴 말단기 값이 0.067이었다.

무니(121°C에서 1+10) 점도는 39.2였다.

실시예 4

4 ℓ 반응 케틀을 탈이온수 2680 mL로 채웠다. APFO 9 g 및 KOZN 5 g을 첨가하였다. 70°C로 가열한 후, TFE 98 g 및 PMVE 256 g을 첨가하였다. 탈이온수 80 mL에 용해된 APS 9 g의 첨가로 반응을 개시하였다. 12 바 압력 및 70°C에서, TFE 332 g 및 PMVE 283 g을 338분 동안 공급하였다. 생성된 라텍스는 고체 함량이 18.6%였다.

FT-IR 분석은 니트릴 말단기 값이 0.016이었다.

무니(121°C에서 1+10) 점도는 5.5였다.

실시예 5

4 ℓ 반응 케틀을 탈이온수 2900 mL로 채웠다. $C_7F_{15}COONH_4$ (APFO) 9g 및 KCN 4 g을 첨가하였다. 70°C로 가열한 후, TFE 94 g 및 퍼플루오로메틸비닐 에테르(PMVE) 246 g을 첨가하였다. 탈이온수 50 mL에 용해된 과황산암모늄(APS) 6 g의 첨가로 반응을 개시하였다.

12 바 압력 및 70°C에서, TFE 500 g 및 PMVE 430 g을 330분 동안 공급하였다. 생성된 라텍스는 고체 함량이 25.5%였다. 중합체는 130°C에서 건조시켰다.

분리된 중합체는 니트릴 말단기 값이 0.002였다.

무니(121°C에서 1+10) 점도는 133이었다.

비교예

무산소 조건 하에서, 4 ℥ 케틀을 탈이온수 2800 mL로 채웠다. $C_7F_{15}COONH_4$ (APFO) 15.9 g을 첨가하였다. 71°C로 가열한 후, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 86 g 및 퍼플루오로메틸비닐 에테르(PMVE) 205 g을 첨가하였다. 탈이온수 30 mL에 용해된 암모늄 퍼옥소디설페이트(APS) 3 g의 첨가로 반응을 개시하였다. 11 바 압력 및 71°C에서, TFE 202 g 및 PMVE 152 g을 132분 동안 공급하였다.

생성된 라텍스는 고체 함량이 13.0%였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

니트릴 말단기를 가지는 플루오로중합체의 제조 방법으로서, 니트릴기 함유 염 또는 니트릴기 함유 유사할로겐 화합물의 존재 하에 하나 이상의 플루오르화 단량체를 자유 라디칼 중합하는 것을 포함하는 방법.

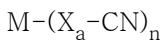
청구항 2.

제1항에 있어서, 중합은 수성 에멀션 중합이고, 상기 니트릴기 함유 염은 수용성 염인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 니트릴기 함유 염은 하기 화학식 1에 해당하는 것인 방법.

화학식 1



(상기 식에서, M은 1가 또는 다가 양이온을 나타내고, X는 O, S, Se 또는 N이고, a는 0 또는 1이고, n은 상기 양이온의 원자가에 해당함)

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 니트릴기 함유 염은 시아네이트, 티오시아네이트, 또는 시아나이드의 암모늄 염, 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 및 테트라알킬암모늄 염 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 단량체는 하나 이상의 플루오르화 올레핀 및 선택적으로 하나 이상의 플루오르화 비닐 에테르를 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 단량체는 하나 이상의 플루오르화 올레핀 및 니트릴기를 포함하는 하나 이상의 플루오르화 단량체를 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 중합은 하나 이상의 비-플루오르화 공단량체를 더 사용하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 실질적으로 비정질 플루오로중합체인 방법.

청구항 9.

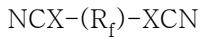
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 방법을 통해 얻은 플루오로중합체와 경화 조성물을 배합하는 것을 포함하는 플루오로엘라스토머 조성물의 제조 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 정의된 방법을 통해 얻은 플루오로중합체와 경화 조성물을 배합하고, 이로써 얻어진 플루오로엘라스토머 조성물을 경화하는 것을 포함하는 플루오로엘라스토머의 제조 방법.

청구항 11.

고형이고, 양쪽 말단에 니트릴기를 가지며, 하기 화학식으로 나타내어지는 니트릴기를 함유하는 플루오로엘라스토머.



(상기 식에서, X = O 또는 S이고, 및 R_f는 2가 플루오로엘라스토머 쇄임)