

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 214/18

C08F 214/26

(11) 공개번호

10-2005-0118205

(43) 공개일자

2005년12월15일

(21) 출원번호 10-2005-7017894

(22) 출원일자 2005년09월23일

번역문 제출일자 2005년09월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/003459

(87) 국제공개번호

WO 2004/094491

국제출원일자 2004년02월06일

국제공개일자

2004년11월04일

(30) 우선권주장

03075848.6

2003년03월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

카스파 하랄트

독일 부르크키르헨 84504 베르크 겐도르프-바우 337

힌처 클라우스

독일 부르크키르헨 84504 베르크 겐도르프-바우 337

치폴리스 티만

독일 부르크키르헨 84504 베르크 겐도르프-바우 337

카울바흐 랄프

독일 부르크키르헨 84504 베르크 겐도르프-바우 337

(74) 대리인

강승욱

김성기

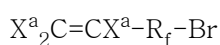
심사청구 : 없음

(54) 개선된 가공 특성을 갖는 용융 가공 가능한 열가소성플루오로중합체 및 이의 제조 방법

요약

본 발명은 용융 가공 가능하며 열가소성이고 100℃ 내지 320℃의 용점을 갖는 플루오로중합체를 제공한다. 플루오로중합체는 (a) 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체, (b) (i) 올레핀의 이중 결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀, (ii) 하기 화학식 I에 해당하는 올레핀 및 (iii) 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 개질제; 및 (c) 임의로 비기체 플루오르화 단량체 및 비플루오르화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 공단량체로부터 유도된다. 얻어진 플루오로중합체는 장쇄 분지를 갖는다. 본 발명은 또한 이들 중합체의 제조 방법을 제공한다.

화학식 I



(식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고, R_f 는 전형적으로 1-8 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다)

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체, 즉 플루오르화 주쇄를 갖는 중합체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 예컨대, 전기 전선과 같은 물품으로의 압출에서 개선된 가공 특성을 갖는 그러한 플루오로중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

플루오로중합체는 오래 전부터 알려져 왔으며, 내열성, 내약품성, 내후성, UV 안정성 등과 같은 몇몇 바람직한 성질로 인해 다양한 용도로 사용되어 왔다. 플루오로중합체의 다양한 용도는 예를 들어 문헌("Modern Fluoropolymers", John Scheirs 편집, Wiley Science 1997)에 기술되어 있다. 플루오로중합체는 예컨대 헥사플루오로프로필렌(HFP) 또는 퍼플루오로비닐에테르(PVE) 또는 에틸렌(E) 및 프로필렌(P)과 같은 비플루오르화된 올레핀과 같은 하나 이상의 공단량체와 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및/또는 비닐리덴플루오라이드(VDF)와 같은 기체 플루오르화 올레핀의 공중합체 및 단독 중합체를 포함한다. 본발명과 연관된 용어 "공중합체"는 명시적으로 열거되지 않은 기타 단량체로부터 유도되어 존재하는 기타 추가의 반복 단위의 옵션을 제외함이 없이 열거된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 중합체를 의미하는 것으로 일반적으로 이해되어야 한다. 따라서, 용어 '단량체 A 및 B의 공중합체'는 A 및 B의 이원중합체 및 예컨대 삼원공중합체와 같은 A 및 B 이외에 추가의 단량체를 갖는 중합체를 포함한다.

플루오로중합체는 용융 가공 가능한 중합체 및 비용융 가공 가능한 중합체를 포함한다. 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 소량(예컨대, 0.5 중량% 이하)의 공단량체와 테트라플루오로에틸렌의 공중합체는 이들의 고분자량 및 이들의 높은 용융 점도 때문에 열가소성 중합체의 가공을 위해 사용된 통상의 장치로 용융 가공 가능하지 않다. 따라서, 이들 비용융 가공 가능한 플루오로중합체에 대해, 특수한 가공 기술은 원하는 물품 및 형상으로 이들 플루오로중합체를 형성하도록 하기 위해 개발되어 왔다.

용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체는 또한 알려져 있으며 이들은 플루오르화 및/또는 비플루오르화 단량체의 다양한 조합으로부터 얻을 수 있다. 이들이 용융 가공 가능하기 때문에, 이들은 예컨대 성형 또는 압출과 같은 열가소성 중합체의 가공을 위해 전형적으로 사용된 장치로 가공될 수 있다. 용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체는 일반적으로 무정형 플루오로중합체 및 실질적으로 결정성인 플루오로중합체를 포함한다. 일반적으로 무정형인 플루오로중합체는 전형적으로 플루오로중합체를 경화 또는 가황함으로써 플루오로엘라스토머를 제조하기 위해 사용된다. 엘라스토머 성질이 일반적으로 경화한 후에 얻어지지만, 플루오로엘라스토머를 제조하기 위해 사용된 플루오로중합체는 소위 플루오로엘라스토머로도 불리운다. 실질적으로 결정성이고 이에 따라 명백하게 측정 가능하고 현저한 용점을 갖는 용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체는 플루오로열가소성체(fluorothermoplasts)로서 당업계에 공지되어 있다. 이들은 전형적으로 이들 단량체의 조성에 따라 100°C 내지 320°C의 용점을 갖는다.

플루오로열가소성체의 예는 TFE 및 E의 공중합체(ETFE), TFE 및 HFP의 공중합체(FEP), TFE, HFP 및 VDF의 공중합체(THV) 및 퍼플루오로알콕시 공중합체(PFA)를 포함한다. 플루오로열가소성체의 용도의 예로는 예컨대 옥외 구조물의 코팅과 같은 코팅 용도 및 전선 및 케이블 절연에서 절연 물질로서의 용도를 포함한다. 플루오로열가소성체의 추가의 용도는 예를 들어 연료 호스 등과 같은 튜브, 필름의 압출 및 사출 성형품의 제조를 포함한다.

플루오로열가소성체의 압출 속도는 중합체가 용융 파괴되는 속도로 제한된다. 압출 속도가 용융 파괴가 일어나는 속도(임계 전단 속도로 알려져 있음)를 초과한다면, 압출 물품의 바람직하지 않은 거친 표면이 얻어진다. 비교적 큰 오리피스를 갖는 압출 다이들 사용하고 그후 원하는 최종 직경으로 된 압출된 용융물을 연신하는 것은 플루오로열가소성체의 공정 속도를 증가시킬 수 있다. 여기에서, 용융 연신은 통상적으로 최종 압출물의 횡단면적의 비에 대한 다이 출구의 횡단면적의 비

로서 계산된 인락비(draw down ratio)로 특징지워진다. 예컨대 85 내지 100 정도의 높은 인락비를 얻기 위해, 중합체 용융물은 충분히 높은 신장 점도를 나타내야한다. 그렇지 않으면, 압출에서 중합체 용융물의 큰 안정성이 불충분할 것이며, 이것은 압출 물품의 바람직하지 않은 직경 변화 및 빈번한 콘-브레이크(cone-break)가 초래된다.

따라서, 높은 전단 속도에서 용융 가공될 수 있으며 높은 신장 점도를 갖는 플루오로열가소성체에 대하여 지속적인 필요성이 존재하고 있다. 더 신속하게 가공될 수 있는 이러한 플루오로열가소성체 또는 이들의 조성물을 얻기 위해 여러가지 시도가 당업계에서 있어왔다.

당업계에서의 알려진 접근은 실질적으로 임계 전단 속도의 증가에 의한 분자량분포(MWD)의 넓혀짐이다. DE-A-2613795호, DE-A-2613642호, EP-A-88414호 및 EP-A-362868호에 개시된 바와 같이, 넓은 MWD를 갖는 FEP 중합체는 비교적 높은 전단 속도에서 비교적 신속한 가공성을 확보한다. WO 00/69969호는 플루오로중합체 조성물이 (저분자량의 더 큰 분획 이외에) 매우 높은 분자량의 작은 분획을 함유한다면 THV 삼원공중합체의 임계 전단 속도가 효과적으로 증가될 수 있다는 것을 교시한다. 이러한 플루오로중합체 조성물의 MWD는 상당히 비대칭인것으로 나타난다. 불행하게도, 임계 전단 속도가 증가되면 일반적으로 플렉스 라이프 내구성과 같은 전체적인 기계적 성질은 저하된다.

DE-A-2710501호, EP-A-75312호, WO 02/00741호 및 EP 0845147호에서는, 퍼플루오로 비닐에테르(PVE)와 같은 특정 공단량체를 사용한 변형이 플루오로열가소성체의 가공 속도를 증진하면서 필요한 기계적 성질의 보유를 초래하는 것으로 교시하고 있다. 그러나, 플루오로열가소성체로의 PVE의 추가적인 혼입은 제조 비용을 증진시키며, 이것은 바람직하지 않을 수 있다. 더욱이 다이 침전물("die drool")이 특히 플루오로열가소성체의 넓은 MWD와 함께 일어날 수 있다. 이러한 전선 및 케이블 절연과 같은 신속한 압출 공정에서, 다량 축적된 다이 침전물은 다이로부터 분리되고 용융 콘의 결렬("콘-브레이크")을 야기할 수 있으며 이에 따라 제조가 방해되고, 또한 연속 케이블도 방해된다.

상기로부터 명백히 알 수 있는 바와 이 선행기술에서 교시된 용액은 기계적 성질의 저하, 높은 제조 비용 및/또는 기타 공정 제한과 같은 기타 단점을 야기시킨다. 또한, 신장 점도 특성(높은 인락비를 포함하는 공정을 위해 첫째로 중요함)은 임계 전단 속도를 개선하기 위해 교시된 넓은 MWD에 의해 아주 소량 개선된다.

EP 208305호에서, 테트라플루오로에틸렌의 열가소성, 비열경화성 공중합체의 가공은 소량의 요오도(퍼플루오로알킬)에틸렌을 공중합하여 개선될 수 있다. 특히, 4-요오도-3,3,4,4-테트라플루오로부텐-1(ITFB)의 사용은 2 내지 3의 팩터로 임계 전단 속도를 향상시키며 또한 플루오로중합체의 용융 장력을 개선하는 것으로 교시한다. 이 효과는 ITFB를 통해 중합체로 도입되는 장쇄 분지 때문이라는 것을 이 공보에서는 추정하고 있다. 따라서, 형성된 플루오로중합체는 직쇄인 ITFB 없이 제조된 동일한 플루오로중합체에 반대로서 비직쇄일 것이다. 유감스럽게도, ITFB의 제조는 높은 독성 중간체의 사용을 포함한다.

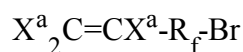
따라서, 기계적 성질의 감소, 비용 증가 및/또는 기타 야기되는 가공상의 단점과 같은 기타 단점을 야기시킴이 없이 바람직하게는 높은 임계 전단 속도 및/또는 높은 인락비를 갖는 추가의 플루오로열가소성체의 존재가 여전히 필요하다. 이러한 플루오로열가소성체는 매우 독성인 화합물 또는 독성 성분을 포함하는 제조의 화합물을 포함하지 않는다. 바람직하게는 플루오로열가소성체의 열안정성은 영향을 받지 않거나, 또는 개선되며 플루오로열가소성체는 수성 유화 중합을 통해 바람직하게는 환경 친화적인 방식으로 용이하게 제조될 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

한 구체예에서, 본 발명은 용융 가공 가능하며 열가소성이고 100℃ 내지 320℃의 용점을 갖는 플루오로중합체를 제공한다. 플루오로중합체는 (a) 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체, (b) (i) 올레핀의 이중 결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀, (ii) 하기 화학식 I에 해당하는 올레핀 및 (iii) 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 개질제; 및 (c) 임의로 비기체 플루오르화 단량체 및 비플루오르화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 공단량체로부터 유도된다. 얻어진 플루오로중합체는 장쇄 분지를 갖는다.

화학식 I

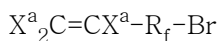


식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고, R_f 는 전형적으로 1 내지 8의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

이러한 중합체는 증가된 임계 전단 속도를 가지며 이들은 높은 인락비의 용도에 특히 적당하게 만드는 주어진 용융 점도에서의 높은 용융 장력을 가질 수 있는 것을 알아내었다. 또한, 중합체는 수성 유화 중합과 같은 환경 친화적인 제조 방법을 사용하여 편리하고, 신뢰성 있고 재생 가능한 방식으로 용이하게 제조될 수 있다. 추가로, 플루오로중합체에서 사용된 개질제는 일반적으로 상업적으로 입수가능하며, 전형적으로 매우 독성이 아니고 이들의 제조 방법은 일반적으로 높은 독성 화합물을 포함하지 않는다.

추가구체예에서, 용융 가공 가능한 열가소성이고 100°C 내지 320°C의 용점을 갖는 플루오로중합체의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 (a) 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체와 (b) (i) 올레핀의 이중 결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀, (ii) 하기 화학식 I에 해당하는 올레핀 및 (iii) 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 개질제; 및 (c) 임의로 비기체 플루오르화 단량체 및 비플루오르화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 공단량체를 중합, 바람직하게는 수성 유화 중합하는 것을 포함하며, 여기에서 상기 기체 플루오르화 단량체 및 임의의 공단량체의 양은 100 내지 320°C의 용점을 갖는 용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체를 얻도록 선택되며, 하나 이상의 개질제는 중합에 공급된 단량체의 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 이하의 양으로 사용된다.

화학식 I



식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고, R_f 는 전형적으로 1 내지 8의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

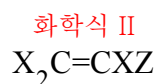
다른 추가구체예에서, 본 발명은 물품의 압출, 특히 전선 및 케이블의 압출에서 상술한 열가소성 용융 가공성 플루오로중합체의 용도를 제공한다.

본 발명과 관련하여, 중합체를 압출하기 위해 사용되는 통상의 압출 장치에서 중합체가 가공될 수 있도록 중합체의 용융 점도가 충분히 낮다면 플루오로중합체는 용융 가공성인 것으로 간주된다. 전형적으로 이것은 예컨대 250 내지 400°C의 가공 온도에서 용융 점도가 10^6 Pa*s 이하, 바람직하게는 10^2 내지 10^5 Pa*s일 필요가 있다.

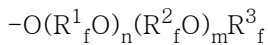
발명의 상세한 설명

열가소성의 용융 가공 가능한 플루오로중합체(이하, 플루오로열가소성체)의 제조 방법의 한 실시 형태에서, 이중 결합의 하나 이상의 탄소 상에 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀이 개질제로서 사용된다. 올레핀은 Br 및/또는 I 원자를 함유하는 것 이외에도 비플루오르화, 즉 불소 원자를 함유하지 않을 수 있으며, 부분적으로 플루오르화, 즉 수소 원자 전체가 아닌 일부가 불소 원자로 대체될 수 있으며, 또는 올레핀은 I 또는 Br로 대체된 것을 제외하고 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된 퍼플루오르화 화합물일 수 있다.

특정한 실시 형태에서, 올레핀은 하기 화학식 II에 해당한다.



(식 중, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단, 하나 이상의 X는 Br 또는 I를 나타내며, Z는 수소, F, Cl, Br, I, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.) 퍼플루오로알킬기의 예는 1 내지 8의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 퍼플루오로알킬기를 포함한다. 퍼플루오로알콕시기의 예로는 알킬기에 1 내지 8의 탄소 원자, 예컨대 1 내지 5의 탄소 원자를 가지며 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄인 것을 포함한다. 퍼플루오로폴리에테르기의 예는 하기 화학식에 해당하는 것을 포함한다:



식 중, R^1_f 및 R^2_f 는 각기 직쇄형 또는 분지쇄형의 1-6의 탄소 원자, 특히 2-6의 탄소 원자의 퍼플루오로알킬렌기이고, m 및 n 은 m+ n이 1 이상을 갖는 것으로서 독립적으로 0-10이고, R^3_f 는 1-6 탄소 원자의 퍼플루오로알킬기이다.

특정 실시 형태에서, 화학식 II의 올레핀은 X가 수소, F 및 Br로부터 선택되며, 단 하나 이상의 X는 Br을 나타내고 Z는 수소, F, Br, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알콕시기이다. 편리하게 사용될 수 있는 올레핀의 구체적인 예는 1-브로모-1,2,2-트리플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌(BTFE로서 언급됨), 비닐브로마이드, 1,1-디브로모에틸렌, 1,2-디브로모에틸렌 및 1-브로모-2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜을 포함한다. 일반적으로 바람직한 것은 1-브로모-2,2-디플루오로에틸렌(BDFE)이다. 이 화합물은 과량의 과립화된 아연 또는 망간과 저급 알콜 중의 1,1-디플루오로-1,2,2,2-테트라브로모에탄 용액을 접촉시켜 U.S. 3,505,416호에 따라 제조된다[문헌(hemical Abstracts 1970, Vol. 73,294)도 참조]. 이 합성은 매우 독성인 중간체를 포함하지 않는다. 더욱이, BDFE는 상업적으로 입수가 가능하다. 물론 브롬 또는 요오드 함유 올레핀의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

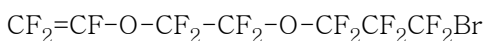
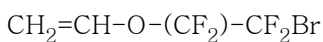
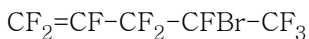
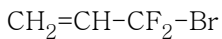
본 발명의 추가의 실시 양태에서, 사용된 개질제는 하기 화학식 I에 상응한다. 브롬은 R_f 기의 말단 위치에 포함될 수 있지만 대안적으로 R_f 기의 사슬을 따라 포함될 수도 있다.

화학식 I



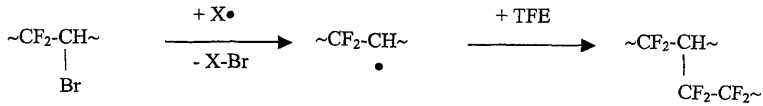
식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고; R_f 는 전형적으로 1 내지 8의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

화학식 I에 따른 올레핀의 예로는 다음을 들 수 있다.



본 발명의 다른 추가의 실시 형태에서, 이중 결합에서 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 하나 이상의 올레핀과 화학식 I에 따른 올레핀의 혼합물이 사용된다.

본 발명에 따른 방법으로 제조된 플루오로알킬알코올성체는 소위 장쇄 분지를 갖는다. 즉, 중합체는 주쇄로부터 하나 이상의 분지쇄가 존재하는 직쇄가 아니다. 이론에 제한됨이 없이, 이들 분지쇄는 플루오로중합체의 주쇄로 일단 중합되면 개질제로부터 브롬 또는 요오드 원자의 제거를 초래한다. 이와 같이 제조된 주쇄상의 라디칼은 그후 주쇄상에서의 분지쇄로서 중합 사슬이 형성되는 결과를 갖는 추가의 중합을 야기할 수 있다. 이러한 분지쇄는 장쇄 분지 또는 LCB들로서 당업계에 공지되어 있다. 분지쇄 공정은 하기와 같이 그의 이중 결합상에 브롬을 갖는 올레핀에 대해 묘사될 수 있다:



식 중 X'는 중합에서 존재하는 라디칼 종이다.

플루오로열가소성체가 LCB들을 갖는다는 표시는 플루오로열가소성체의 용융시 얻어진 레올로지 자료를 검토하여 찾을 수 있다. 우드-아담스(Wood-Adams)등(Macromolecules 2000, 33, No.20, 7489-7499)에 의해 개시된 바와 같이 위상 각 δ 대 측정 진동수 ω 의 플롯에서, 장쇄 분자를 갖는 중합체는 $\delta(\omega)$ 의 함수에서 평탄역(plateau)을 나타내며 반면 직쇄 중합체는 이러한 평탄역을 갖지 않는다. 위상각(δ)는 아크탄젠트(G''/G')이며, 여기에서 G'' 는 손실 모듈러스(Pa)를 나타내고 G' 는 저장 모듈러스(Pa)를 나타낸다. 본 발명으로 수득된 플루오로열가소성체에 대한 대표적인 플롯을 도 1에 나타낸다. LCB들의 존재를 나타내는 이 플롯에서 평탄역(10)이 나타난다는 것을 알 수 있다.

가르시아-프란코 등[문헌(Macromolecules 2001, 34, No.10, 3115-3117)]에 따르면, 상술한 플롯에서 평탄역은 중합체 샘플에서 발생하는 LCB들의 양이 증가할 때 낮은 위상각 δ 로 전이될 것이다. 평탄역이 발생하는 위상각을 90° 의 위상각으로 나누면, 하기 식을 사용한 겔 강도를 계산하기 위해 사용될 수 있는 임계 완화 지수 n 을 수득한다:

$$\eta^*(\omega) = S\Gamma(1-n)\omega^{n-1}$$

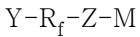
(식 중, η^* 는 컴플렉스 점도($\text{Pa}\cdot\text{s}$)를 나타내며, ω 는 진동수를 나타내고, S 는 겔 강도이며 n 은 임계 완화 지수이다.) 본 발명의 방법에 따라 제조된 플루오로열가소성체는 $150 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ 초과, 바람직하게는 300 이상 및 더 바람직하게는 500 이상의 겔 강도를 갖는다. 겔 강도는 용융 유동 지수를 측정하기 위해 전형적으로 사용된 시험 온도에서 측정되며, 많은 플루오로 중합체는 표준 ISO 12086-2에서 구체화된다. 예를 들어, FEP 및 PFA에 대한 시험 온도는 372°C 이고 ETFE는 297°C 이다. 플루오로중합체의 THV 타입은 전형적으로 265°C 의 온도에서 측정된다. 플루오로열가소성체에 대한 임계 완화 지수(critical relaxation exponent) n 은 1 미만 0 초과이며, 일반적으로 n 은 0.3 내지 0.92 , 바람직하게는 0.35 내지 0.85 일 것이다. n 이 1 에 근접할수록, 보다 소수의 장쇄 분자가 존재할 것이다.

플루오로열가소성체의 장쇄 분자 및 겔 강도(gel stiffness) S 의 레벨은 사용된 개질제의 양을 변화시킴으로써 용이하고 재생성 있게 조절될 수 있다. 따라서, 일반적으로, 개질제의 양이 적어질 수록 더 작은 겔 강도 S 가 생성될 것이며 개질제의 양이 클수록 겔 강도를 증가할 것이다. 그러나, 너무 다량의 개질제의 사용은 피해야하는데 그 이유는 이것이 부서지기 쉽고 겔화된 생성물을 초래할 수 있기 때문이다. 필요시되는 개질제의 적당한 양은 루틴한 실험을 통해 용이하게 정할 수 있다. 중합 조건과 같은 다른 요소가 또한 장쇄 분자 및 겔 강도 S 의 레벨에 어느 정도 영향을 줄 수 있지만 필요시되는 개질제의 양은 전형적으로 중합에 공급되는 단량체의 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 이하일 것이다. 유용한 양은 0.01 중량% 내지 0.3 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 0.25 중량% 일 수 있다. 개질제는 중합 개시에 첨가될 수 있으며 및/또는 연속 방식 및/또는 소량씩 중합하는 동안 첨가될 수 있다. 바람직하게는 개질제는 중합에 연속적으로 공급된다.

본 발명에서 수득된 플루오로열가소성체는 중합 사슬로 브롬 및/또는 요오드 원자가 도입될 브롬 및/또는 요오드 원자를 개질제가 함유한다는 사실에도 불구하고 플루오로엘라스토머의 제조에 때때로 사용되는 과산화물 경화 시스템을 사용하여 단지 한계적으로 경화 가능하거나, 또는 경화되지 않는다. 그러나, 사용된 개질제의 양은 너무 작아 중합 반응후에 잔존할 수 있는 임의의 브롬 또는 요오드 원자는 플루오로엘라스토머의 제조에서 관측 및 필요시되는 바와 같은 실질적인 경화를 일으키기에는 불충분하다.

플루오로열가소성체는 용액 중합 및 현탁 중합을 포함하는 공지 중합 기술로 수득될 수 있다. 플루오로열가소성체는 바람직하게는 공지 방식으로 수행될 수 있는 수성 유화 중합 공정을 통해 제조된다. 수성 유화 중합 공정에 사용하기 위한 반응 용기는 전형적으로 중합 반응 동안 내부 압력을 견딜수 있는 가압 용기이다. 전형적으로 반응 용기는 기계적 교반기를 포함할 것이며, 이것은 반응기 내용물의 혼합 및 열 교환 시스템을 통해 생성될 것이다. 임의의 양의 플루오로단량체(들)이 반응기 용기에 충전될 수 있다. 단량체는 배취식이나 또는 연속식 또는 반연속 방식으로 충전될 수 있다. 반연속에 의한다는 것은 복수의 단량체 배취가 중합이 일어나는 동안 용기에 충전된다는 것을 의미한다. 단량체가 케틀(kettle)에 첨가되는 독립 속도는 시간에 따른 특정 단량체의 소비 속도에 의존한다. 바람직하게는 단량체의 첨가 속도는 단량체의 소비 속도, 즉 중합체로의 단량체의 전환 속도와 동일할 것이다.

반응 케틀은 물로 충전되며, 이것의 양은 중요하지 않다. 수성상에 일반적으로 플루오르화 계면활성제, 전형적으로 비텔로젠(non-telogenic) 플루오르화 계면활성제도 첨가된다. 이러한 플루오르화 계면활성제는 전형적으로 0.01 중량% 내지 1 중량%의 양으로 사용된다. 적당한 플루오르화 계면활성제는 수성 유화 중합에 통상적으로 사용된 임의의 플루오르화 계면활성제를 포함한다. 특히 바람직한 플루오르화 계면활성제는 하기 일반식에 해당하는 것이다:



(식 중, Y는 수소, Cl 또는 F를 나타내고; R_f 는 4 내지 10의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 또는 분지쇄형 퍼플루오르화알킬렌을 나타내며; Z는 COO^- 또는 SO_3^- 를 나타내고 M은 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온을 나타낸다.) 본 발명에서 사용하기 위한 대부분의 바람직한 플루오르화 계면활성제는 퍼플루오로옥탄산 및 퍼플루오로옥탄 술폰산의 암모늄염이다. 플루오르화 계면활성제의 혼합물이 사용될 수 있다.

중합 개시전에 연쇄 전달제가 반응 케틀에 충전될 수 있다. 유용한 연쇄 전달제는 에탄, 알콜, 에테르, 지방족 카르복실산 에스테르 및 말론산에스테르를 포함하는 에스테르, 케톤 및 할로카르본과 같은 C_2-C_6 탄화수소를 포함한다. 특히 유용한 연쇄 전달제는 디메틸에테르 및 메틸 t-부틸에테르와 같은 디알킬에테르이다. 중합동안 연속 또는 반연속 방식으로 연쇄 전달제의 추가적인 첨가도 또한 수행될 수 있다. 예를 들어, 이중 분자량 분포를 갖는 플루오로중합체는 초기량의 연쇄 전달제의 존재하에 플루오르화 단량체를 우선 중합하고 그후 추가의 단량체와 함께 추가의 연쇄 전달제를 중합시의 나중 시점에 첨가하여 편리하게 제조된다.

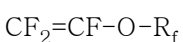
중합은 일반적으로 수성상에 개시제 또는 개시제 시스템을 첨가하여 단량체의 초기 충전후 개시되는 것이 일반적이다. 예를 들어, 과산화물은 자유 라디칼 개시제로서 사용될 수 있다. 과산화물 개시제의 구체적인 예는 과산화수소, 디아실과산화물 예컨대, 디아세틸과산화물, 디프로피오닐과산화물, 디부틸과산화물, 디벤조일과산화물, 벤조일아세틸과산화물, 디글루타르산과산화물 및 디라우릴과산화물, 및 추가의 수용성 과산 및 예컨대 암모늄, 나트륨 또는 칼륨염과 같은 이들의 수용성 염을 포함한다. 과산의 예로는 퍼아세트산을 포함한다. 과산의 에스테르가 잘 사용될 수 있으며, 이의 예는 t-부틸퍼옥시아세테이트 및 t-부틸퍼옥시피발레이트를 포함한다. 사용될 수 있는 개시제의 추가의 부류는 수용성 아조 화합물이다. 개시제로서 사용하기 위한 적당한 산화환원 시스템은 예를 들어 퍼옥소디설페이트 및 아황산수소 또는 이아황산 수소의 조합, 티오설페이트 및 퍼옥소디설페이트의 조합 또는 퍼옥소디설페이트 및 히드라진의 조합을 포함한다. 더욱이 사용될 수 있는 개시제는 퍼설페이트, 퍼망간 또는 망간산 또는 망간산들의 암모늄-알칼리- 또는 알칼리 토류염이다. 사용된 개시제의 양은 전형적으로 중합 혼합물의 전체 중량을 기준으로 0.03 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%이다. 개시제의 총량은 중합 개시시에 첨가될 수 있거나, 또는 개시제는 70 내지 80%의 전환율이 될때까지 중합하는 동안 연속 방식으로 중합에 첨가될 수 있다. 또한 개시제의 일부분은 중합 개시시에 첨가하고 나머지는 중합하는 동안 추가로 한번에 또는 분량씩 첨가할 수 있다. 예컨대 철, 구리 및 은의 수용성 염과 같은 촉진제도 또한 바람직하게는 첨가될 수 있다.

중합 반응의 개시 동안, 밀봉된 반응기 케틀 및 그의 내용물은 반응 온도로 편리하게 예열된다. 중합 온도는 20°C 내지 150°C, 바람직하게는 30°C 내지 110°C 및 가장 바람직하게는 40°C 내지 100°C이다. 중합 압력은 전형적으로 4 내지 30 바, 특히 8 내지 20 바이다. 수성 유화 중합 시스템은 추가로 완충액 및 착물 형성제와 같은 보조제를 더 포함할 수 있다.

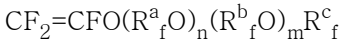
중합 말기에 수득될 수 있는 중합체 고형물의 양은 전형적으로 10 중량% 내지 45 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 40 중량%이고 얻어진 플루오로중합체의 평균 입자 크기는 전형적으로 50 nm 내지 500 nm이다.

(수성 유화) 중합 공정은 퍼플루오르화가 될 수 있거나 될 수 없는 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체의 중합을 포함한다. 기체 플루오르화 단량체의 예는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 퍼플루오로알킬비닐 단량체, 예컨대 헥사플루오로프로필렌, 플루오르화 알릴에테르, 특히 퍼플루오르화 알릴에테르 및 플루오르화 비닐에테르, 특히 퍼플루오로비닐에테르 예컨대 퍼플루오로메틸비닐에테르를 포함한다. 기체 플루오르화 단량체와 공중합하기 위해 사용될 수 있는 공단량체는 비기체 플루오르화 단량체, 즉 중합 조건하에서 액체상인 플루오르화 단량체, 및 비플루오르화 단량체 예컨대 에틸렌 및 프로필렌을 포함한다.

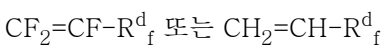
본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 퍼플루오로비닐에테르의 예로는 하기 화학식에 해당하는 것을 포함한다.



(식 중, R_f 는 하나 이상의 산소원자를 포함할 수 있는 퍼플루오르화 지방족기를 나타낸다.) 특히 바람직한 퍼플루오르화 비닐에테르는 하기 화학식에 해당한다:



(식 중, R_f^a 및 R_f^b 는 1-6 탄소 원자, 특히 2-6 탄소 원자의 상이한 직쇄형 또는 분지쇄형 퍼플루오로알킬렌기이며, m 및 n 은 독립적으로 0-10이고 R_f^c 는 1-6 탄소 원자의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.). 퍼플루오르화 비닐에테르의 구체적인 예로 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE), 퍼플루오로 n -프로필비닐에테르(PPVE-1), 퍼플루오로-2-프로폭시프로필비닐에테르(PPVE-2), 퍼플루오로-3-메톡시- n -프로필비닐에테르, 퍼플루오로-2-메톡시-에틸비닐에테르 및 $CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ 를 포함한다. 상술한 퍼플루오로비닐에테르의 몇몇은 중합 조건하에서 액체일 것이며, 따라서 비기체 플루오르화 단량체이다. 적당한 퍼플루오로알킬비닐 단량체는 하기 화학식에 해당한다:



(식 중, R_f^d 는 1-10, 바람직하게는 1-5 탄소 원자의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.). 퍼플루오로알킬비닐 단량체의 전형적인 예는 헥사플루오로프로필렌이다.

본 발명의 방법으로 제조될 수 있는 플루오로중합체의 예로는 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로비닐에테르의 공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합), 비닐리덴플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 클로로트리플루오로에틸렌 및 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 에틸렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드 및 퍼플루오로비닐에테르의 공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합), 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 퍼플루오로비닐에테르의 삼원공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합), 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌 및 퍼플루오로비닐에테르의 삼원공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합), 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌 및 헥사플루오로프로필렌의 삼원공중합체, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 삼원공중합체, 비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로비닐에테르의 삼원공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합), 및 테트라플루오로에틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌, 헥사플루오로프로필렌 및 퍼플루오로비닐에테르의 공중합체의 공중합체(예컨대, PMVE, PPVE-1, PPVE-2 또는 PPVE-1 및 PPVE-2의 조합)를 포함한다.

상술한 바와 같이, 본 발명에서 사용된 개질제는 소량씩 또는 연속 방식으로 중합 용기에 첨가될 수 있다. 개질제는 분리 입구 또는 저장 실린더로부터 중합에 공급될 수 있다. 대안적으로, 플루오르화 단량체와 개질제의 혼합물이 중합에 개질제를 공급하기 위해 사용될 수 있다. 후자의 방법은 장쇄 분자의 더 균일한 분포를 초래하는 중합체로의 개질제의 개선된 균일한 혼입을 제공할 수 있다. 중합에 공급하기 위해 혼합될 수 있는 개질제가 있는 적당한 플루오르화 단량체는 CTFE, HFP와 같은 플루오르화 올레핀 및 퍼플루오로메틸비닐에테르와 같은 퍼플루오로비닐을 포함한다.

바람직하게는 PFA 및 FEP와 같은 단리된 퍼플루오르화 플루오로열가소성체는 이차-플루오르화(post-fluorinated)되고 이어서 중합체 후처리를 실시할 수 있다. 이차-플루오르화되는 동안 플루오로중합체내의 잔존하는 수소, 브롬 및/또는 요오드 원자는 불소 원자로 대체될 수 있다. 또한, 카르복실산기, COF기, 아마이드기, $-CF_2CH_2OH$ 등과 같은 임의의 불안정한 말단기(이들은 플루오로중합체의 용융 가공 동안 분해되어 HF를 형성할 수 있음)는 안정한 CF_3 기로 전환시킬 수 있다. 바람직하게는, 이차-플루오르화는 백만개 탄소 원자당 30 이하, 바람직하게는 20 이하 및 가장 바람직하게는 10 이하의 불안정한 말단기가 플루오로열가소성체 내에 존재하도록 충분한 조건하에 수행한다. 따라서, 매우 불활성인 퍼플루오르화 플루오로열가소성체가 이와 같이 하여 수득될 수 있다. 건조된 중합체 응집물 또는 용융 펠렛의 이차-플루오르화는 당업계에 공지된 임의의 절차에 따라 수행될 수 있다. 예를 들어, 이차-플루오르화는 임의의 플루오르 라디칼 발생 화합물에 의해 수행될 수 있지만 바람직하게는 플루오르 기체로 수행된다. 따라서, 플루오로열가소성체는 바람직하게는 질소와 같은 불활성 기체로 희석된 플루오르 기체와 접촉될 수 있다. 전형적인 플루오르화 조건은 1 내지 100 부피%, 전형적으로 5 내지 25 부피%의 플루오르/불활성 기체비, 100 내지 250°C의 온도 및 0.5 내지 10 바의 기체 절대 압력을 포함한다. 바람

직하게는 플루오로열가소성체는 플루오르화 동안 진탕된다. 플루오르화후, 플루오로열가소성체는 전형적으로 질소와 같은 불활성 기체로 살포되어 플루오로열가소성체 내의 압출 플루오라이드의 레벨을 감소시켜 원하는 레벨, 예를 들어, 3 중량ppm 미만, 바람직하게는 1중량ppm 미만으로 된다.

플루오로열가소성체는 다양한 물품의 제조를 위해 적당하며 특히 압출 공정에서 물품의 제조에 적당하다. 예를 들어, 플루오로열가소성체는 전선 및 케이블 압출에 사용될 수 있는 높은 인락비를 가질 수 있으며 신속하게 가공될 수 있도록 높은 신장 점도와 조합된 높은 임계 전단 속도를 갖는 장점이 존재할 수 있어 이들은 전선 및 케이블의 제조에 사용될 수 있다. 일반적으로, 이들 성질은 기계적 성질의 희생없이 수득된다. 더욱이, 본 발명에 따른 플루오로열가소성체가 가질 수 있는 변형 경화성(strain hardening properties) 때문에, 케이블 또는 전선 압출에서 높은 인락비로 높은 가공 속도에서 초래할 수 있는 임의의 직경 변동은 케이블 또는 전선에 적용된 높은 연신력으로 케이블 압출하는 동안 사라지는 것이 일반적이다. 이것은 연신력에서 일어나는 직경 변동의 결과로 인해 케이블 직경이 작은 스팟에서의 높은 연신력하에 케이블 절연의 파괴가 일어날 경우에 선형인 플루오로열가소성체와 대비된다.

플루오로열가소성체는 또한 예를 들어 옥외 구조물의 코팅과 같은 코팅 용도, 예를 들어 연료호스 등과 같은 튜브의 제조, 필름의 압출 및 사출 성형품에 사용될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 더 설명되지만 본 발명을 이것으로 한정하려는 것은 아니다.

실시예

방법

g/10 분으로 기록된 용융 유동 지수(MFI)는 5.0 kg 중량의 지지체 및 265°C, 또는 대안적으로 372°C의 온도에서 DIN 53735, ISO 12086 또는 ASTM D-1238에 따라 측정되었다. MFI는 2.1 mm 직경 및 8.0 mm 길이의 표준 압출 다이로 수득되었다.

레오메트리 사이언티픽(*Rheometry Scientific*)의 스트레인 제어 ARES 레오미터는 진동수 쓸기(frequency sweep) 실험에서 플루오로중합체의 동적 기계적 자료를 기록하기 위해 사용되었다. 질소 대기하의 특정 온도에서 여러가지 진동수 쓸기에 대해, 25 mm 평행판 기하학이 사용되었으며, 전형적으로 1 내지 20% 범위의 스트레인을 적용하였다. Pa*s로 기록된 제로 전단 점도 η_0 는 오케스트레이터 소프트웨어의 4 파라미터 캐로우(*Carreau*) 맞춤 기능을 사용하여 외삽되었다. 완화 지수 n 을 평가하기 위해 필요시되는 겔화점에서 위상각 δ_c 은 $\delta(\omega)$ 의 1차 도함수가 최대를 통과하며 2차 도함수가 0을 통과하는 진동수로부터 선택된다.

플루오로수지의 용융 피크는 질소 흐름 및 10°C/분의 가열 속도하에서 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) DSC 7.0의 수단에 의해 ASTM 4591에 따라 측정하였다. 지시된 용점은 최대 용융 피크에 관한 것이다.

라텍스 입자 크기 측정은 ISO/DIS 13321에 따라 말베른 제타지제르(*Malvern Zetazizer*) 1000 HSA로 동적 광산란의 수단에 의해 수행되었다. 기록된 평균 입자 크기는 z-평균이다. 측정 전에, 중합으로부터 수득된 바의 중합체 라텍스는 0.001 몰/L KCl-용액으로 희석되었으며, 측정 온도는 모든 경우 20°C이었다.

희석된 중합체 용액의 용액 점도는 DIN 53726에 따라 35°C에서 메틸에틸케톤(MEK)내의 0.16% 중합체 용액상에서 측정하였다. ISO/DIS 3105 및 ASTM D2515를 수행하는 코논-펜스크-루틴-비스코시미터(*Connon-Fenske-Routine-Viskosimeter*)(파. 스코트, 마인츠/독일)이 측정을 위해 사용되었으며, 하젠바흐 보정을 적용하였다. 이와 같이 하여 수득된 환산 점도 η_{red} 는 허긴스(*Huggins*)식($\eta_{red}=[\eta] + k_H \times [\eta]^2 xc$) 및 $k_H=0.34$ 의 허긴스 상수를 사용하여 고유 점도 $[\eta]$ 으로 전환되었다.

초의 역수(S^{-1})로 기록된 임계 전단 속도는 265°C, 또는 대안적으로 372°C에서 고트퍼트(*Goettfert*) 모세관 레오미터 모델 "레오테스터 1000"을 사용하여 ASTM D-3835-96 또는 ISO 11443에 따라 측정하였다. 다양한 플런저 속도는 오름차순으로 사용되었다(일반적으로 $10 s^{-1}$ 로부터 출발하고 그후에 1.4의 팩터로 증가함). 용융물은 1 mm 직경, 30 mm 길이 및 90°입구각의 기하학을 갖는 모세관을 통해 압출되었다. 500 바 압력 센서에 의해 모니터 된 일정한 유동 조건이 도달되었을 때, 압출된 모노필라멘트를 취하고 외관 검사하였다. 용융 파괴가 아직 시각적으로 보이지 않는 마지막 전단 속도 및 용융 파괴가 시각적으로 검출가능한 제1 전단 속도를 기록하였다.

일시적 일축 연장 측정은 문스테트 타입 신장 레오미터[문헌(*J. Rheolog. Acta* 17(1978), p.415 및 *J. Rheol.* 23(1979), p.421)에 기술됨]를 사용하여 170℃에서 얻어졌다. 일시적 연장 자료는 0.01-0.5 s⁻¹ 범위의 연장 속도 위에서 수집되었다. 이 장치로 성취될 수 있는 최대 헵키(Hencky) (순) 변형은 초기 공칭 길이가 22 mm이고 직경이 4.8 mm인 실린더형 시험편을 사용하여 대략 3.0 이다. 이들 실린더형 시험편은 4 mm 직경의 다이 및 10.6 kg의 지지체 중량을 사용하여 190℃에서 표준 MFI 기기로 중합체로부터 모노필라멘트를 압출하여 수득되었다. 이들은 그후 레오미터상에 탑재된 고온 UHU 에폭시를 사용하여 시험 클립에 결합되고, 170℃에서 시험 유체 욕에 침지하였다. 시험 유체는 퍼플루오로폴리에테르로 이루어 졌다.

170℃의 배치 온도에서, 유체를 사용한 플루오로중합체의 부피 팽창(1.5%) 및 유체(0.630 g/cm³) 및 플루오로중합체(0.605 g/cm³)의 비체적의 차이는 무시할만큼 작다(4% 편차). 일단 열 평형에 도달되면, 적용된 연장 속도는 샘플을 변형시켰으며 얻은 힘은 리프 스프링-LVDT 조립체를 사용하여 모니터링되었다. 이와 같이 하여 얻어진 신장 점도 η_e 는 시간(sec)의 함수로써 Pa*s에 기록된다.

중합체 말단기 검출은 US 4,743,658호에 기술된 방법과 유사하게 수행하였다. 박막(0.25-0.30 mm)은 가열된 평압식 인쇄기를 사용하여 350℃에서 성형된다. 필름은 니콜렛(Nicolet) 모델 510 푸리에 변환 적외 분광계에서 스캔되었다. 16 스캔이 변형이 수행되기 전에 수집되었으며, 사용된 모든 다른 조작 세팅은 니콜렛 컨트롤 소프트웨어에서 디폴트 세팅으로서 제공된 것이었다. 유사하게, 분석될 말단기가 없는 공지의 참고 물질의 필름("Teflon PFA 350T")이 성형 및 스캔되었다. 참고 흡수 스펙트럼은 소프트웨어의 상호작용 뿔샘 모드를 사용하여 샘플 흡광도로부터 뺀다. 4.25 μm 에서 -CF₂ 배음대(overtone band)는 이러한 상호작용 뿔샘 동안 샘플과 참고 물질간의 두께 차이에 대한 보상을 위해 사용된다. 두 범위 -5.13 내지 588 μm (1950 내지 1700 파동수) 및 2.70 내지 345 μm (3700 내지 2900 파동수)-에서 스펙트럼의 차이는 반응성 말단기에 기인한 흡광도를 나타낸다. 백만 탄소 원자당 말단기의 수는 하기 수학적식을 통해 측정된다:

말단기/10⁶ 탄소 = 흡광도×CF/필름 두께(mm)

백만 탄소 원자당 말단기의 수를 계산하기 위해 사용된 보정 팩터는 하기 표에 요약한다:

말단기	파장	보정 팩터(CF)
-COF	5.31 μm	440
-CH ₂ OH	2.75 μm	2300
-CONH ₂	2.91 μm	460

실시예 1:(비교예)

TFE, HFP 및 VDF의 공중합체는 하기와 같이 제조하였다:

날개차 교반기 시스템이 장착된 46.5 l의 총 부피를 갖는 중합 케틀을 29.0 l의 탈염수, 2 g 옥살산, 12 g 옥산살암모늄 및 252 g의 퍼플루오로옥타노에이트암모늄염의 30 중량% 수용액(3M 컴퍼니의 FX 1006, APFO)으로 충전하였다. 산소가 없는 케틀은 그후 60℃까지 가열하였고 교반 시스템은 240 rpm으로 설정하였다. 케틀은 1.1 바의 절대 압력으로 에탄, 8.4 바의 절대 압력으로 847 g의 헥사플루오로프로필렌(HFP), 12.8 바 절대 압력으로 253 g의 비닐리텐플루오라이드(VDF) 및 16.8 바 절대 압력으로 425 g의 테트라플루오로에틸렌(TFE)로 충전하였다. 중합은 25 ml의 1.31% 과망간산칼륨(KMnO₄)수용액을 첨가하여 개시되었고 KMnO₄ 용액의 연속 공급은 60 ml/h의 공급 속도를 유지하였다. 반응이 시작되었을 때, 60℃의 반응 온도를 유지하였고 16.8 바의 반응 절대 압력은 0.423의 HFP(kg)/TFE(kg) 공급비 및 0.820의 VDF(kg)/TFE(kg) 공급비로 기체상에 TFE, VDF 및 HFP를 공급하여 유지하였다. 6610 g TFE의 전체 공급이 185 분에 도달되었을 때, 단량체의 공급은 단량체 밸브의 근접에 의해 방해되었다. 10 분 내에, 단량체 기체상은 반응되어 9.2 바의 케틀 압력으로 내려갔다. 그후, 반응기는 벤트되고 3 사이클로 N₂를 사용하여 플러시되었다.

이와 같이하여 얻어진 동적 광산란에 따른 112 nm 직경을 갖는 라텍스 입자 및 33.8% 고체함량을 갖는 42.8 kg의 중합체 분산액은 반응기의 저부에서 제거되고, DOWEX 650C 양이온 교환 수지(다우 케미칼 컴파니)를 함유하는 유리 컬럼을 통해 통과되고 후속하여 응집 및 건조되었다. 이와 같이 하여 얻어진 14.5 kg의 중합체는 메틸에틸케톤(MEK) 및 테트라히드로푸란(THF) 내에서 용이하게 가용성이며 하기 나열된 물리적 특성을 나타낸다:

- 최대 용점: 115℃
- MFI(265/5): 8.5 g/10 분
- 265℃에서 제로 전단 점도: $5.1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
- 환산 점도(MEK@35℃): 92 ml/g
- 고유 점도(MEK@35℃): 88 ml/g
- 임계 전단 속도: $38\text{--}54 \text{ s}^{-1}$

이 실시예에서 상술한 절차에 따라, 다른 용융 점도를 갖지만 동일한 조성의 중합체가 제조되었다. 이들 중합체에서 수득된 자료로부터, 이들 삼원공중합체에 대한 임계 전단 속도 $\dot{\gamma}_c$ 는 하기 수학식 1에 따라 MFI에 의존되며, 제로 전단 점도 η_0 은 하기 수학식 2에 따른 고유 점도에 의존된다:

$$\dot{\gamma}_c = 4.07 \times \text{MFI}^{1.09}$$

$$\eta_0 = 1.04 \times 10^{-8} \times [\eta]^{5.98}$$

실시예 2:

이 실시예에서 비교예 1에서와 동일한 조성을 갖는 삼원공중합체는 올레핀 BDFE를 사용한다는 것만 제외하고 실시예 1의 절차에 따라 필수적으로 제조되었다. 케틀은 1.8 바의 절대 압력으로 에탄, 및 8.5 바의 절대 압력으로 790 g의 헥사플루오로프로필렌(HFP)으로 충전하였으며, HFP를 위한 공급 라인으로서 사용된 5.3 l의 전체 부피로 스테인레스 강 실린더는 완전히 배기되었다. 완전히 배기한 후, 실린더는 400 mbar의 BDFE로 충전되었으며, 이것은 실온에서 이상 기체 법칙에 따라 12.3 g에 해당한다. 그후, 실린더는 난류(turbulent flow)조건하에 HFP로의 BDFE의 충분한 분산이 확보되도록 하기 위해 2850 g HFP로 급속히 충전하였다. 나머지 중합은 실시예 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다. 중합이 170 분 진행되어 동적 광산란에 따른 110 nm 직경을 갖는 라텍스 입자 및 33.8% 고체함량을 갖는 중합체 분산액을 수득하였다. 실시예 1에서 기술된 바와 동일한 방식으로 이른 중합체의 물리적 특성이 하기에 나열된다:

- 최대 용점: 115℃
- MFI(265/5): 8.6 g/10 분
- 265℃에서 제로 전단 점도: $1.4 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
- 환산 점도(MEK@35℃): 77 ml/g
- 고유 점도(MEK@35℃): 74 ml/g
- 임계 전단 속도: $75\text{--}105 \text{ s}^{-1}$

실시예 1에서 기술된 바와 같이 제조된 MFI 8.6을 갖는 삼원 공중합체는 상술한 수학식 1로부터 계산될 수 있는 바와 같이 $\dot{\gamma}_c = 42 \text{ s}^{-1}$ 의 임계 전단 속도를 갖는다. 이 실시예로 예증된 바와 같이 본 발명의 방법에 따라 제조된 삼원공중합체는 2 내지 2.5 배 높은 임계 전단 속도를 갖는다. 압출된 스트랜드는 변색되지 않으며 워볼드 소각(Wickbold-incineration)에 의해 수행된 원소 분석에서 중합체로부터 브롬은 검출할 수 없었다.

실시에 1의 삼원공중합체와는 반대로, 본 실시예의 중합체 샘플은 진동수 ω 의 함수로서 플롯된 동적 기계적 측정에 의해 얻어진 바와 같이 위상각 δ 의 뚜렷한 변곡점을 나타낸다. 더욱이, $\delta_c=54^\circ$ 가 되는 겔화점($n=0.60$ 이 되는 완화지수에 해당)에서 위상각을 나타내는 21 rad/s에서 1차 도함수(ω 에 대해 플롯된 $d\delta/d\omega$)는 최대를 통과하며 2차 도함수(ω 에 대해 플롯된 $d^2\delta/d\omega^2$)는 0을 통과한다. 겔 강도 S 는 $3.4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ 으로 계산되었다.

실시예 3:

실시에 1 및 2의 중합체는 문스테트트 신장 레오미터(상술함)를 사용한 이들의 변형 경화 행위에 관하여 170°C 에서 조사되었다. 170°C 에서, 반결정성 삼원공중합체는 완전히 용융된다. 신장 속도 및 시간의 함수로서 양자 샘플에 대한 신장 점도를 조사하였다. 도 2에서, 곡선 A1 내지 A4는 각기 0.5, 0.2, 0.05 및 0.01의 다른 신장 속도에서 실시예 2의 중합체의 행위를 나타내고, 곡선 B는 다른 신장 속도에서 곡선이 서로 충돌함에 의한 실시예 1의 중합체에 대한 행위를 나타낸다. 도 2에서 명백히 알 수 있는 바와 같이, 신장 속도 및 시간의 전체 체제에서 실시예 1의 비교 중합체의 신장 점도는 초기 상에 대하여 전형적인 크립 실험인 곡선을 기술한다. 변형 경화의 암시는 없다.

낮은 시간에서, 중합체 실시예 2의 신장 점도도 또한 초기 상에 대하여 전형적인 크립 실험인 곡선을 기술하지만, 이것 이외에, 실시예 2의 중합체는 완전히 다른 행위를 나타낸다. 더 높은 시간에서, 변형 경화는 조사된 모든 신장 속도에서 명백해졌다.

실시예 4 내지 7:

실시에 2에서와 유사하게, 1세트의 샘플은 분자량을 변화한 다른 양의 에탄과 LCB의 정도를 변화한 다른 양의 BDFE로 제조되었다. 에탄 연쇄 전달제 및 BDFE의 양은 표 1에 요약하였다. 다른 실험 조건 및 작성은 실시예 2에서와 동일하였다. 시험 결과도 또한 표 1에 기록된다. 이들 중합체 샘플 모두는 용융물로부터 측정된 제로 전단 점도 η_0 로부터 기대되는 바와 같이 용액 점도의 수단에 의해 측정된 상당히 작은 고유 점도 $[\eta]$ (이것은 압출 부피에 대해 나타낸 것임)를 나타낸다는 것이 주목된다.

[표 3]

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
$P_{\text{BDFE}} [\text{mbar}]$	50	140	410	420
$m_{\text{BDFE}} [\text{g}]$	1.5	4.4	12.5	13.1
$P_{\text{에탄}} [\text{bar}]$	1.5	1.5	1.05	2.2
$\eta_0(265^\circ\text{C}) [\text{Pa} \cdot \text{s}]$	2.8×10^3	5.7×10^3	8.5×10^5	1.0×10^3
$\text{MFI}(265/5) [\text{g}/10']$	16.4	12.8	0.8	55
$[\eta] [\text{ml}/\text{g}]$	78	74.5	102	56
위상각 $\delta_c [^\circ]$	84	66	39	72
완화 지수 $n [1]$	0.92	0.73	0.43	0.80
겔 강도 $S [\text{Pa} \cdot \text{s}^n]$	1.8×10^2	1.3×10^3	2.3×10^4	2.7×10^2
임계 전단 속도 $[\text{s}^{-1}]$	75-105	75-105	10-14	405-794

실시예 8:

이 실시예에서, 장쇄 분지에서 초래하는 유익한 레올로지 성질은 퍼플루오로 중합체의 이차-플루오르화 단계 후에 남아있다는 것을 올레핀 BDFE를 사용한 FEP의 제조로 설명된다. 날개차 교반기 시스템이 장착된 53.1 l의 총 부피를 갖는 중합케틀을 30.0 l의 탈염수 및 240 g의 퍼플루오로옥타노에이트 암모늄염의 30 중량% 수용액(3M 컴퍼니의 FX 1006, APFO)으로 충전하였다. 산소가 없는 케틀은 그후 70°C 까지 가열하였고 교반 시스템은 210 rpm으로 설정하였다.

중합 케틀은 11 바의 절대 압력으로 1750 g의 헥사플루오로프로필렌(HFP)으로 충전하고, 그후 HFP에 대한 공급 라인으로서 사용된 3.87 l의 총 부피를 갖는 스테인레스 강 실린더는 완전히 배기시켰다(150 mbar abs). 완전한 배기 후, 실린더는 이상 기체 법칙에 따라 실온에서 26.6 g에 해당하는 브로모디플우로로에탄(BDFE)으로 1.35 바의 절대 압력으로 충전되었다. 그후, 실린더는 난류 조건하에 HFP로의 BDFE의 충분한 분산이 확보되도록 하기 위해, 1290 g HFP로 급속히 충전하였다. 중합은 100 ml 탈염수 내에서 38 g의 암모늄퍼옥소디설페이트(APS)를 첨가하여 초기화하였다. 반응이 시작됨에 따라, 70°C의 반응 온도를 유지하고 17 바의 반응 절대 압력을 0.11의 HFP(kg)/TFE(kg) 공급비를 갖는 기체상으로 TFE 및 HFP를 공급함으로써 유지하였다. 10 kg TFE의 전체 공급은 275 분에 도달되었으며, 단량체의 공급은 단량체 밸브의 근접에 의해 방해되었다. 반응기는 벤트되고 3 사이클로 N₂를 사용하여 플러시되었다.

이와 같이 하여 수득된 동적 광산란에 따른 82 nm직경을 갖는 라텍스 입자 및 27.9% 고체 함량을 갖는 40.6 kg의 중합체 분산액은 배출되었다. 염산과 라텍스의 응결후에, 중합체는 가솔린과 함께 응집되었고, 탈염수로 수회 세척하고 건조하였다. 건조된 중합체 응집물은 기체 입구, 벤트 연결부 및 증기 가열 맨틀이 장착된 스테인레스 강 플루오르화 반응기에 플루오르 원소 기체로 처리하였다. 중합체 응집물은 반응기에 넣고 이것은 그후 밀봉하고 중합체는 120°C로 가열하였다. 진공을 반응기에 적용하여 모든 공기를 제거하였다. 반응기는 질소로 재가압하였다. 이것을 10 회 반복하고, 그후 플루오르 및 질소의 혼합물(10/90 부피%)은 1 바의 절대 압력으로 재가압하기 위해 사용되었다. 30 분후, 반응기는 배기하고 질소/플루오르 혼합물로 재가압하였다. 이것을 10 회 반복하였다. 전체 시간 동안, 온도는 120°C로 유지되었다. 플루오르화의 종결후, 반응기는 수회 질소로 퍼지하여 플루오르를 제거하고 중합체는 냉각하였다. 중합체의 물리적 특성을 하기표에 나열한다:

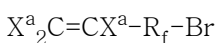
- 최대 용점: 257°C
- MFI(372/5): 13.4 g/10 분
- 372°C 에서 제로 전단 점도: $4.6 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
- 완화 지수(n): 0.77
- 겔 강도(S): $886 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$
- 임계 전단 속도: $105\text{--}148 \text{ s}^{-1}$
- 이차-플루오르화 전의 말단기 수 $331/10^6 \text{ C 원자}$
- 이차-플루오르화 후의 말단기 수 $27/10^6 \text{ C 원자}$

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용융 가공 가능하며 열가소성이고 100°C 내지 320°C의 용점을 갖는 플루오로중합체로서, 상기 플루오로중합체는 (a) 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체, (b) (i) 올레핀의 이중 결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀, (ii) 하기 화학식 I에 해당하는 올레핀 및 (iii) 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 개질제; 및 (c) 임의로 비기체 플루오르화 단량체 및 비플루오르화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 공단량체로부터 유도되며, 상기 플루오로중합체는 장쇄 분자를 갖는 것인 플루오로중합체:

화학식 I



식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고, R_f 는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

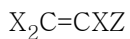
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 기체 플루오르화 단량체는 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로비닐에테르 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것인 플루오로중합체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 올레핀의 이중결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 상기 올레핀은 하기 화학식 II에 해당하는 것인 플루오로중합체:

화학식 II



식 중, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되고, 단, 하나 이상의 X는 Br 또는 I를 나타내며, Z는 수소, F, Cl, Br, I, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

청구항 4.

제1항에 있어서, X는 수소, F 및 Br로부터 선택되며, 단, 하나 이상의 X는 Br을 나타내며, Z은 수소, F, Br, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알콕시기인 것인 플루오로중합체.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 퍼플루오르화 중합체인 플루오로중합체.

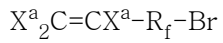
청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체는 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌으로부터 유도된 단위를 포함하거나, 또는 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오르화 비닐 에테르로부터 유도된 단위를 포함하는 것인 플루오로중합체.

청구항 7.

용융 가공 가능하며 열가소성이고 100℃ 내지 320℃의 용점을 갖는 플루오로중합체의 제조 방법으로서, (a) 하나 이상의 기체 플루오르화 단량체와 (b) (i) 올레핀의 이중결합의 탄소에 결합된 브롬 또는 요오드 원자를 갖는 올레핀, (ii) 하기 화학식 I에 해당하는 올레핀 및 (iii) 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 개질제; 및 (c) 임의로 비기체 플루오르화 단량체 및 비플루오르화 단량체로부터 선택된 하나 이상의 공단량체와의 중합을 포함하고, 상기 기체 플루오르화 단량체 및 임의의 공단량체의 양은 100 내지 320℃의 용점을 갖는 용융 가공 가능한 열가소성 플루오로중합체를 얻도록 선택되며, 상기 하나 이상의 개질제는 중합에 공급된 단량체의 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 이하의 양으로 사용하는 것인 방법:

화학식 I



식 중, 각각의 X^a 는 독립적으로 수소, 불소, 브롬, 염소 또는 요오드를 나타내고, R_f 는 퍼플루오로알킬렌기, 퍼플루오로옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로폴리에테르기를 나타낸다.

청구항 8.

제7항에 있어서, 생성된 플루오로중합체는 퍼플루오로중합체이며, 중합에 이어, 생성된 퍼플루오로중합체는 플루오르화 단계를 수행하는 것인 방법.

청구항 9.

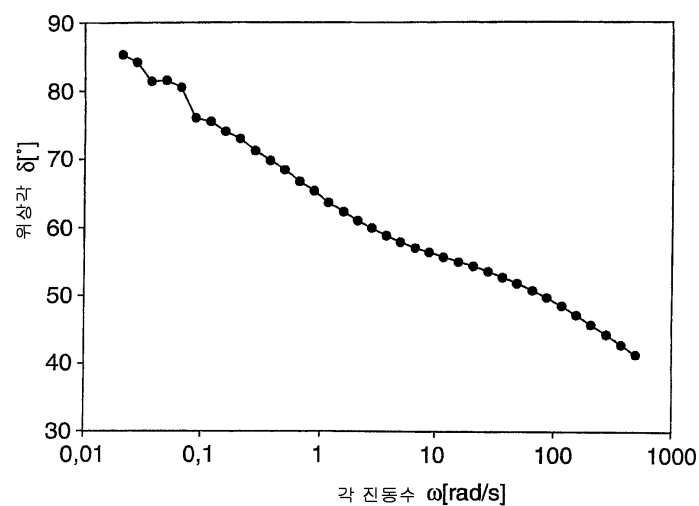
제1항 내지 제7항중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 플루오로중합체의 물품의 압출에서의 용도.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 물품은 전선 또는 케이블인 용도.

도면

도면1



도면2

