

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 216/12	(45) 공고일자 2001년03월02일
	(11) 등록번호 10-0284212
	(24) 등록일자 2000년12월18일
(21) 출원번호 10-1994-0704716	(65) 공개번호 특1995-0702212
(22) 출원일자 1994년12월24일	(43) 공개일자 1995년06월19일
번역문제출일자 1994년12월24일	
(86) 국제출원번호 PCT/US 93/06034	(87) 국제공개번호 WO 94/00502
(86) 국제출원일자 1993년06월24일	(87) 국제공개일자 1994년01월06일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국	
(30) 우선권 주장 7/904,774 1992년06월25일 미국(US)	
(73) 특허권자 더 다우 케미칼 컴퍼니 그래햄 이. 테일러	
(72) 발명자 미합중국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030 노부유키 이쉬베 미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 레인트리 112 찰스 더블유. 마틴 미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 플래그 드라이브 웨스트 110 타이엔 케이. 트랜 미합중국 텍사스 77566 레이크 잭슨 세쿼이어 106	
(74) 대리인 이병호	

심사관 : 김장강

(54) 할로퍼플루오로 및 퍼플루오로 에테르 중합체 및 이를 포함하는 전지

요약

본 발명은 이불포화 모노- 또는 폴리할로퍼플루오로 또는 퍼플루오로 에테르로부터 제조된 단독중합체, 두개 이상의 상기 에테르, 또는 하나 이상의 상기 에테르와 하나 이상의 다른 에틸렌계 불포화 단량체로부터 제조된 공중합체 및 이러한 중합체로부터 제조한 2차 가공품에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

할로퍼플루오로 및 퍼플루오로 에테르 중합체 및 이를 포함하는 전지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 할로퍼플루오로 및 퍼플루오로 에테르 중합체 및 이의 제조방법, 2차 가공법 및 가교결합법에 관한 것이다.

에틸렌계 불포화 할로퍼플루오로 및 퍼플루오로 모노- 및 폴리에테르는 단독 중합되거나 다른 에틸렌계 불포화 단량체와 공중합되어 용융 가공성 열가소성 중합체를 형성할 수 있다.

예를 들어, 비닐 및 알릴 그룹과 같은 2개의 불포화 부위를 포함하는 에테르의 이점은, 하나의 결합을 통해 중합되어 용융 가공성 열가소성 중합체를 형성하고 다른 하나의 결합은 반응하지 않은채 축쇄로 잔류할 수 있다는 점이다. 이러한 반응하지 않은 결합은 열가소성 중합체를 열경화성 중합체로 전환시키는 가교결합 반응에 이용할 수 있다.

하나의 양태로, 본 발명은 일반식 $CF_2=CF-CF_2-Q-O-CF_2=CF_2$ [여기서, Q는 $-G_a-(O-C_2J_4)_b-(O-Z)_c-$ 이고; G는 거의 불소화된 C_3-C_7 알킬 라디칼이고; a는 0 또는 1이고; J는 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 또는 하나 이하의 치환체가 염소인 거의 불소화된 C_1-C_4 알킬 라디칼이고, 단, 2개 이하의 J는 불소가 아닌 할로겐 원자이고; b는 0 내지 6이고, Z는 거의 불소화된 C_2-C_{10} 알킬 라디칼이고; c는 0 또는 1이고; 단 $a+b+c$ 는 0보다 크다]의 에테르 하나 이상의 단독 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 또다른 양태로서, 본 발명은 하나 이상의 상기 에테르 및 하나 이상의 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체를 포함한다. 본 발명은 또한 상술한 바와 같은 중합체를 가교결합시키는 방법을 포함하며, 이러한 중합체로부터 제조된 막을 함유하는 전해 전지를 포함한다.

본 발명의 중합체는 특히 자동차 및 전자 산업에서 사용하기 위한 또는 막으로서 사용되는 성형 필름 또

상기식에서, T는 상기에서 정의한 바와 같고, n은 2 내지 6이다.

3,6-디옥사-5-할로디플루오로메틸-7-할로퍼플루오로노나-1,8-디엔은 a 및 c가 0이고, b가 1이고, 3개의 J가 불소이고, 네번째 J가 CF_2 이고, T는 상술한 바와 같은 일반식 (1) 및 (11)로 기술된다. 일반식 (1V)의 상응하는 폴리테르에는 b가 2 내지 6인 것을 제외하고 모든 값이 상기에서 정의한 바와 같은 일반식 (1) 및 (11)로 기술된다.

중합가능한 에틸렌계 불포화 퍼플루오로 에테르를 제조하기 위한 다른 방법으로, 일반식 $CF_2=CF-CF_2-O-(CF_2)_{m+2}-O-CF=CF_2$ (여기서, m은 0 내지 8의 정수, 바람직하게는 0 내지 6, 더욱 바람직하게는 0 내지 4이다)의 비축쇄 퍼플루오로비닐알릴 에테르는 (1) 플루오라이드 이온으로 축매화시키면서, 3-할로퍼플루오로프로펜 옥사이드를 일반식 $F-C(O)-(CF_2)_m-C(O)-F$ (여기서, m은 상기에서 정의한 바와 같다)의 디아실 플루오라이드의 한쪽 말단에 커플링시키고, (11) 이와 유사하게, 다른쪽 말단은 3-치환체가 퍼플루오로알릴 브로마이드 또는 퍼플루오로알릴 플루오로설페이트와 같은 우수한 이탈 그룹인 3-치환된 퍼플루오로프로펜에 커플링시켜 제조할 수 있다. 여기서 기술된 비축쇄 퍼플루오로비닐알릴 에테르는 a 및 b가 0이고, c가 1이고, Z이 $(CF_2)_{m+2}$ 인 일반식 (1) 및 (11)로 또한 정의된다.

일반식 $CF_2=CF-CF_2-(CF_2)_p-O-CF=CF_2$ (여기서, p는 3 내지 7의 정수이다)의 이불포화 퍼플루오로비닐알케닐 에테르는 $CF_2=CF-CF_2-$ 그룹으로부터 이중결합을 제거하기 위해 $CF_2=CF-CF_2-(CF_2)_{p-2}-CF=CF_2$ 와 같은 디엔을 염소화시킨 후, 나머지 이중결합을 에폭사이드 환으로 산화시켜 제조할 수 있다. 이어서, 에폭사이드 환을 트리알킬아민 축매하에 개환 반응시켜 카보닐 플루오라이드를 형성시키고, 플루오라이드 이온을 가하여 카보닐로부터 알콕사이드 이온을 형성시키면, 분자가 3-할로퍼플루오로프로펜 옥사이드에 커플링되고, 이어서 그 부위에 카보닐이 재형성된다. 상술한 바와 같이, 탈카복실화 및 탈할로겐화시켜, 이불포화 퍼플루오로비닐 에테르를 수득한다. 이러한 에테르는 b 및 c가 0이고, a가 1이고, G가 $(CF_2)_p$ 인 일반식 (1) 및 (11)로 정의된다.

c가 0이고, a 및 b가 1이고, G가 CF_2 이고, 3개의 J가 F이고, 네번째 J가 CF_2T (여기서, T는 상기에서 정의한 바와 같다)인 일반식 (1) 및 (11)의 에테르는 2,3-디할로퍼플루오로프로피오닐 플루오라이드 대신에 3,4-디할로퍼플루오로 부타노일 플루오라이드를 사용하는 것을 제외하고는 3,6-디옥사-5-할로디플루오로메틸-7-할로퍼플루오로노나-1,8-디엔을 제조하기 위해 상술한 것과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.

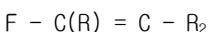
본 발명의 중합체는 상술한 바와 같은 일반식 (1)의 이불포화 모노- 또는 폴리, 할로퍼플루오로- 또는 퍼플루오로 에테르 하나 이상의 단독중합체 또는 공중합체이다. 공중합 반응은 2개 이상의 일반식 (1)의 에테르, 또는 하나 이상의 일반식 (1)의 에테르와 하나 이상의 다른 에틸렌계 불포화 단량체(C=C 결합을 갖는 것)와의 단량체 혼합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 에테르 및 하나 이상의 다른 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 공중합체는 이러한 에테르(들) 및 단량체(들)을 공중합시켜 제조한 공중합체이다. 이렇게 제조한 공중합체 색은 램덤, 교호, 블록 및/또는 그래프트된 단량체 서열을 보일 수 있다.

본 발명의 중합체인 선형인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 선형이라는 의미는 중합체 형성에 관여하는 상술한 바와 같은 각각의 이불포화 에테르가 하나의 이중 결합을 통해 중합하여 주쇄를 형성하고 다른 이중 결합은 축쇄상에 펜던트로 남아 있으며, 동일 단량체 단위의 2개의 이중결합이 서로 반응하여 사이클릭 구조를 형성하지 않는 것을 의미한다.

본 발명의 중합체를 형성하기 위한 중합은 수용성 개시제, 예를 들어 무기 과산화물(예: 과황산암모늄) 또는 유기 과산화물(예: 디석시노일 퍼옥사이드)를 사용하는 수성계에서 수행할 수 있다. 디(퍼플루오로아실)퍼옥사이드와 같은 개시제는 수성 중합에 또한 사용될 수 있다. 최대량으로 존재하는 단량체 1mol당 개시제 0.0001mol 내지 0.2mol이 사용된다. 수성 중합은 pH 약 8 이하에 50 내지 110°C의 온도 및 0.01 내지 5MPa의 압력에서 수행할 수 있다. 이는 또한 수소-함유 연쇄이동제의 사용을 포함할 수 있다. C_1-C_4 클로로플루오로알칸 같은 플루오로카본 용매가 또한 사용될 수 있으나, 그러한 경우, 개시제는 이러한 용매에 가용성이어서는 안된다. 장쇄 퍼플루오로카본산의 암모늄염(예: 암모늄 퍼플루오로카프릴레이트)과 같은 분산제가, 필요한 경우 사용될 수 있다. 상술한 바와 같은 수성 중합은 USP 제3,635,926호(Gresham)에 상세히 기술되어 있다.

중합은 전적으로 퍼플루오로카본 용매, 예를 들어 퍼플루오로알칸(예: 퍼플루오로헥탄) 또는 퍼플루오로 사이클로알칸(예: 퍼플루오로디메틸사이클로부탄) 중에서 수행할 수 있다. 퍼플루오로퍼옥사이드 또는 플루오르화질소 같은 퍼플루오르화 유리 라디칼 개시제가 종종 사용된다. 최대량으로 존재하는 단량체 1mol당 개시제 0.0001 내지 0.2mol을 사용한다. 당해 공정은 -50 내지 200°C의 온도 및 0.01 내지 5MPa 압력에서 수행할 수 있다. 상술한 바와 같은 퍼플루오로카본 용매 중에서의 중합은 USP 제3,282,875호(Connolly)에 상세히 기술되어 있다. 중합은 또한 용매로서 과량의 액상 단량체가 사용되는 벌크 중합 방법으로 수행할 수 있다.

상술한 조건하에 중합가능한 거의 모든 에틸렌계 불포화 단량체는 하나 이상의 일반식(1)의 에테르와 공중합시킬 수 있다. 이러한 에테르와 공중합시키기에 적합한 대표적 단량체는 하기 일반식으로 정의될 수 있다.



상기식에서, R은 각각 독립적으로 (1) 수소; (2) 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐; (3) $-OCH_3$; (4) $-OC_6F_5$; (5) $-C(CF_3)_2OH$; (6) $R^1-NH-R^1-R^2$ (여기서, R^1 은 각각 독립적으로 SO_2 , CO 또는 PO_2 이고 R^2 는, 하나 이상의 위치에 이온적으로 하전된 치환체로 전환될 수 있는 이온성 전하 또는 전구 그룹을 임의로 갖는 거의 불소화된 C_1-C_{10} -알킬 라디칼이다); (7) 하나 이상의 산소 원자로 차단될 수 있으며 각각 독립적으로 페닐, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-SO_2F$, $-OCH_3$, $-PO(OCH_3)_2$, $-COF$, $-CO_2H$, $-C(CF_3)_2OH$, $-CO_2CH_3$, $-CN$ 및 R^1-NH-R^1

R^2 (여기서, R^1 및 R^2 는 상기에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬 라디칼; (8) 각각 독립적으로 페닐, -F, -Cl, -Br, -I, $-SO_2F$, $-OCH_3$, $-PO(OCH_3)_2$, $-COF$, $-CO_2H$, $-C(CF_3)_2OH$, $-CO_2CH_3$, $-CN$, $-R^1-NH-R^1-R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 상기에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 임의로 함유하는 페닐 또는 나프틸 라디칼 및 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_6 알킬 라디칼[독립적으로 그룹(8)에 기재한 하나 이상의 다른 치환체를 또한 임의로 함유할 수 있다]; 또는 (9) $O-R^3$, $S-R^3$ 또는 CO_2R^3 [여기서, R^3 는 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬 라디칼로, 이는 산소 또는 케토 그룹으로 차단될 수 있으며, 각각 독립적으로 페닐, -F, -Cl, -Br, $-SO_2F$, $-OCH_3$, $-OC_6F_5$, $-PO(OCH_3)_2$, $-COF$, $-CO_2H$, $-CO_2CH_3$, $-CN$, $-C(CF_3)_2OH$ 및 $-R^1-NH-R^1-R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 상기에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 임의로 함유할 수 있다]이다. 그러나, R , R^1 또는 R^2 의 상술한 모든 치환체가 이용될 필요는 없으며 하나 이상의 이러한 치환체 또는 이의 서브 치환체는 본 발명의 실시에서 필요한 경우 생략되어질 수 있다.

하나 이상의 상술한 에틸렌계 불포화 단량체는 이온적으로 하전된 치환체로 전환될 수 있는 이온성 전하 또는 전구 그룹을 포함할 수 있다.

상술한 일반식으로 정의되는 중합가능한 단량체의 바람직한 양태에서, R은 각각 독립적으로 (1) 수소; (2) 불소, 염소 또는 브롬과 같은 할로겐; (3) 선형 또는 측쇄 C_1-C_{10} (보다 바람직하게는, C_1-C_6) 알킬 라디칼(이는 하나 이상의 산소 원자로 차단될 수 있으며, 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br, -I, $-SO_2F$, $-COF$, $-OCH_3$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 함유할 수 있다); 또는 (4) $O-R^1$ (여기서, R^1 은 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{10} 알킬 라디칼로서 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br, -I, $-SO_2F$, $-COF$ 및 $-OCH_3$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 포함한다)이다. 가장 바람직한 단량체는 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에탄, 비닐리덴 플루오라이드(CF_2CH_2) 및 일반식 $CF_2=CF-O-(R^3-O)_t-R^3$ (여기서, R^3 는 각각 독립적으로 거의 퍼플루오로화된 C_1-C_8 알킬 또는 C_6-C_{12} 아릴 라디칼이고, t는 0 내지 5의 정수이다)의 불포화 퍼플루오로 에테르이다.

상술한 바와 같은 불포화 할로퍼플루오로 또는 퍼플루오로 에테르와 공중합될 수 있는 대표적인 단량체의 특정 예는 폴리할로올레핀, 예를 들어 모노할로퍼플루오로올레핀, 비닐리덴 할라이드 또는 디할라이드; 퍼플루오로올레핀, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌; 또는 퍼할로에틸렌, 예를 들어 모노할로트리플루오로에틸렌, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 또는 테트라플루오로에틸렌; 또는 2-퍼플루오로 비닐옥시에탄설폰일 할라이드이다.

상술한 이불포화 할로퍼플루오로 또는 퍼플루오로 에테르와 상술한 단량체와의 공중합체에서, 에테르는 공중합체의 0.1 내지 99mol%, 바람직하게는 0.2 내지 50mol%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 25mol%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 15mol%를 구성하고, 상술한 바와 같은 다른 에틸렌계 불포화 단량체는 공중합체의 99.9 내지 1mol%, 바람직하게는 99.8 내지 50mol%, 더욱 바람직하게는 99.7 내지 75mol%, 가장 바람직하게는 99.5 내지 85mol%를 구성한다.

다수의 예시적 수행을 통해, 3,6-디옥사-5-할로디플루오로메틸퍼플루오로노나-1,8-디엔이 하기와 같이 다른 에틸렌계 불포화 단량체와 중합된다:

[실시예 1]

탈이온수(300ml)중의 3,6-디옥사-5-트리플루오로메틸퍼플루오로노나-1,8-디엔(2.4g), 과황산암모늄(0.16g), 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(1.66g), 인산이수소나트륨(1.03g) 및 인산일수소나트륨(1.25g)의 유화 혼합물에 테트라플루오로에틸렌을 가한다. 반응 혼합물의 압력 및 온도를 각각 100psi(689kPa) 및 60°C로 유지한다. 테트라플루오로에틸렌 15g을 60분에 걸쳐 도입한 후, 반응 혼합물을 실온(23.5 내지 26°C)으로 냉각시키고 대기압중으로 방출한다. 묽은 염산(50ml)을 가하여 중합체 입자를 응집시키고 여과하여 수거한다. 탈이온수 및 메탄올로 세척하고 진공건조시켜 무색 중합체 입자 12g을 수득한다. 공중합체의 적외선 스펙트럼은 $1,840cm^{-1}$ 에서 퍼플루오로비닐 C=C 이중결합 흡수를 보이지 않으나, $1,800cm^{-1}$ 에서 퍼플루오로알릴 C=C 이중결합 흡수를 보이는데, 이는 퍼플루오로비닐 그룹이 공중합체의 주쇄에 혼입되고 퍼플루오로알릴 그룹은 펜던트 측쇄로서 잔류함을 의미한다.

[실시예 2]

2-클로로테트라플루오로에틸 트리플루오로비닐 에테르(47g) 및 3,6-디옥사-5-트리플루오로메틸퍼플루오로노나-1,8-디엔(5g)을 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(1.66g), 과황산암모늄(0.32g), 인산이수소나트륨(1.03g) 및 인산일수소나트륨(1.25g)의 수성 혼합물(300ml)로 유화시킨다. 진공하에 탈기시킨 후, 반응 혼합물에 테트라플루오로에틸렌을 가하고, 혼합물의 압력 및 온도를 100psi(689kPa) 및 60°C로 유지한다. 테트라플루오로에틸렌 40g을 2시간에 걸쳐서 가한 후, 반응 혼합물을 실온(23.5 내지 26°C)으로 냉각시키고 대기압중으로 방출시킨다. 묽은 염산을 반응 혼합물에 가하여 공중합체 입자를 응집시키고, 이를 여과하여 수거한다. 탈이온수로 세척하고 진공 건조시켜 무색 공중합체 입자 55g을 수득한다. 삼원공중합체의 적외선 스펙트럼은 $1795cm^{-1}$ 에서 퍼플루오로알릴 C=C 스트레칭 밴드를 나타낸다. 삼원공중합체의 차동주사 열량계는 실온에서 350°C까지 발열 및 흡열 활성을 전혀 나타내지 않는데, 이는 삼원공중합체가 비결정형임을 나타낸다.

[실시예 3]

2-플루오로설폰일테트라플루오로에틸 트리플루오로비닐 에테르(22g) 및 3,6-디옥사-5-트리플루오로메틸퍼플루오로노나-1,8-디엔(2.3g)을 탈이온수(300ml) 중의 인산이수소나트륨(1.03g), 인산일수소나트륨

(1.25g), 과황산암모늄(0.32g), 및 FC-143 계면활성제, 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(1.66g)의 혼합물로 유화시킨다. 혼합물을 55°C에서 교반하고, 테트라플루오로에틸렌을 100psi(689kPa)의 압력에서 충전시킨다. 반응 혼합물을 테트라플루오로에틸렌 19g이 81분에 걸쳐서 흡수될 때까지 이 압력에서 유지시킨다. 반응 혼합물의 압력을 대기압으로 감소시킨다. 묽은 염산(50ml)을 반응 혼합물에 가하여 백색 미세 분말을 응집시켜 원심분리하여 수거한 후 건조시킨다. 중합체 수득량은 35g이다. 삼원공중합체를 연마하여 당량이 636g/eq인 설포닐 플루오라이드를 수득한다. 삼원공중합체의 적외선 스펙트럼은 경화전에 1739cm⁻¹에서 C=C 스트레칭, 1467cm⁻¹에서 SO₂F 스트레칭 및 1107cm⁻¹에서 CF₂-O 스트레칭을 나타내고, C=C 스트레칭 흡수는 경화됨에 따라 사라진다.

다수의 예시적 수행을 통해, 실시예 2에서 제조한 공중합체를 다음과 같이 경화시킨다.

[실시예 4]

실시예 2에서 제조한 삼원공중합체(6g), 1,6-디요오도퍼플루오로헥산(0.5391g), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(0.3361g) 및 수산화칼슘(0.31g)의 혼합물은 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄(150ml)에서 슬러리화시킨다. 혼합물은 회전중발기를 사용하여 용매를 제거한다. 수득한 분말을 금형(1.25 x 2.5cm²)에 넣고 175°F(79.4°C)에서 압착시킨다. 이로부터 수득한 예비성형물을 350°F(176.7°C)에서 2분간 예열시킨후, 동일온도에서 5톤(4,536kg)의 압력하에 15분 가압시킨다. 전경화된 예비 성형물을 450°F(232.2°C)에서 2시간 동안 후경화시킨다. 경화된 중합체의 동적 기계적 특성을 -175 내지 330°C에서 비틀린 직사각형 방식으로 유체 역학 분광계 모델(Rheometrics Mechanical Spectrometer Model) 605를 사용하여 측정한다. 삼원 공중합체의 저장 모듈러스 G'는 15°C 유리전이온도로부터 340°C까지 확장되는 고무상 플라토(rubbery plateau)를 나타내는데, 이는 가교결합되었음을 의미한다. 경화된 공중합체는 투명하며 고무상 레질리언스를 갖는다.

[실시예 5]

실시예 2에서 제조한 삼원공중합체(6g) 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(0.3356g)을 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄(150ml)에서 가한다. 혼합물을 회전중발기 상에서 증발시켜 무색 미세분말을 수득한다. 중합체 혼합물을 금형(1.25 x 2.5cm²)에 넣고 175°F(79.4°C)에서 압착시킨다. 이로부터 수득한 예비성형물을 350°F(176.7°C)에서 2분간 예열시킨후, 동일온도에서 5톤(4,536kg)의 압력하에 15분 가압시킴으로써 전경화시킨다. 전경화된 예비 성형물을 450°F(232.2°C)에서 2시간 동안 후경화시킨다. 경화된 중합체의 기계적 특성을 유체 역학 분광계 모델 605를 사용하여 측정하며, 이는 저장 모듈러스에서 15°C 유리 전이온도로부터 300°C까지 확장되는 고무상 플라토를 나타내는데, 이는 가교결합되었음을 의미한다. 경화된 공중합체는 투명하며 고무상 레질리언스를 갖는다.

[실시예 6]

실시예 2에서 제조한 삼원공중합체(6g)를 볼 분쇄기에서 분쇄시키고 금형(1.25 x 2.5cm²)에 넣는다. 금형을 금속판으로 덮는다. 질소하에 270°C에서 20시간 동안 경화시켜 예비 성형물을 제조한다. 기계적 특성을 유체 역학 분광계 모델 605로 측정한다. 저장 모듈러스는 15°C 유리 전이온도로부터 350°C까지 확장되는 고무상 플라토를 나타내는데, 이는 가교결합되었음을 의미한다. 경화된 공중합체는 투명하며 고무상 레질리언스를 갖는다. 경화된 중합체는 적외선 스펙트럼에서 퍼플루오로알릴 C=C 흡수를 나타내지 않는다.

또 다른 예시적 수행에서 실시예 3의 공중합체는 하기와 같이 경화시킨다.

[실시예 7]

실시예 3의 공중합체를 경화시켜 하기와 같이 수화시험을 수행한다: 중합체 분말을 원형 디스크(직경 약 24mm 및 두께 약 2.4mm)에 가하여 0.5톤(453.6kg) 및 210°C에서 압축한다. 예비 성형품 디스크를 질소하에 270°C에서 20시간 동안 경화시킨다. 경화전 또는 경화후에 각각의 디스크를 진공하에 100°C에서 24시간 동안 진공건조시키고, 60°C에서 3일동안 교반하면서 25% NaOH에 침지시킨다. 디스크를 탈이온수로 세척하고 2시간 동안 비등 탈이온수 속에서 유지시키고 80°C에서 24시간동안 진공 건조시킨다. 경화되지 않은 디스크와 경화된 디스크에 대해 알칼리 수화 전후에 중량 및 용적 변화를 측정한다. 이러한 시험 결과는 표 1에 기재한다.

[표 1]

	경화되지 않은 디스크	경화된 디스크
수화전 중량(g)	2.3693	2.2960
수화후 중량(g)	4.1078	3.7020
변화율(%)	+73.4	+65.5
수화전 용적(cm ³)	1.065	1.099
수화후 용적(cm ³)	2.812	2.255
변화율(%)	+164	+105

이들 실시예 및 시험 결과는 본 발명의 중합체를 제조하기 위해 사용되는 에틸렌계 이불포화 에테르에서 비닐 및 알릴 그룹과 같은 2개의 불포화 부위를 갖는 것의 유용성을 입증한다. 3,6-디옥사-5-할로디플루오로에틸-7-할로퍼플루오로노나-1,8-디엔 또는 상응하는 다중 에테르에서의 알릴 그룹과 비닐 그룹과 같은 분자내 2개의 이중결합의 간격이 충분히 떨어져 있는 경우, 이들은 반응성이 달라서 하나의 불포화 그룹은 결합에 의해 중합체를 형성하며 다른 하나의 불포화 그룹은 측쇄에서 펜던트로서 잔류하게 한다. 그

후, 불포화 측쇄는 다른 중합체 분자상의 측쇄와 이량체화 반응에 참여하여 중합체 분자를 가교결합시킨다. 가교결합의 이점은 실시예 7에서 관찰되는데, 여기서 경화됨으로써 가교 결합된 디스크는 경화되지 않은 디스크의 물흡착에 의한 중량 만큼 중량이 증가하나, 용적은 그만큼 증가하지 않는데, 이는 경화된 중합체 분자가 서로에 대한 가교결합도 때문에 변형에 대해 더욱 내성임을 나타낸다.

처음 제조당시 본 발명의 중합체는 가교결합되지 않거나 거의 가교결합되지 않는데, 이는 열가소성 수지로서 여전히 가공가능함을 의미하는 것으로, 예를 들어, 유리전이온도가 25°C 미만일 수 있다. 그런, 실시예 7에서 제시된 바와 같이, 생성물의 품질 향상 또는 본 발명의 중합체를 가교 결합시키는 것이 바람직한 또 다른 이유가 있다. 가교결합은 주요 화학 결합에 의해 쇠의 탄소원자를 결합시키는 원소, 그룹 또는 화합물로 이루어진 브릿지에 의해 상이한 중합체 분자들의 2개의 쇠가 결합된 것으로서 정의될 수 있다. 가교결합은 열경화(예를 들어, 250 내지 350°C에서 1분 내지 20시간 동안, 바람직하게는 270 내지 330°C에서 5분 내지 20시간 동안 가열)시킴으로써, 또는 고에너지 방사선에 노출시킴으로써, 또는 이들 방법을 유기 과산화물, 아조 화합물, 디요오도 화합물, 디페네이트 염 또는, 일반적으로, 유리 라디칼 생성제와 같은 활성 가교결합 보조제의 사용과 조합하여 수행할 수 있다. 보조제가 사용되는 경우, 가교결합은 일반적으로 저온, 예를 들어 150 내지 200°C에서 일어난다. 중합체 중의 가교결합은 중합체의 동적 역학 스펙트럼에서의 고무상 플라토의 존재에 의해 입증될 수 있다.

가교결합으로 통상 강도 및 내열성과 내용매성이 증가된 중합체 분자가 생성되며 열경화성 수지로 공지된 것을 생성한다. 따라서, 본 발명의 공중합체는 예를 들어 220°C 미만의 온도에서 열가소성 수지로 가공될 수 있으며, 그 후 미반응 이중결합 펜던트가 존재하기 때문에, 예를 들어 250 내지 350°C의 온도에서 가교결합에 의해 열경화될 수 있는 유익한 다양성이 특징이다. 하나의 바람직한 양태로서, 예를 들어 상술한 하나 이상의 이불포화 에테르는 예를 들어 알칼리성 수용액으로 가수분해시킴으로써 이온적으로 하전된 치환체로 전환될 수 있는 이온성 전하 또는 전구 그룹을 갖는 다른 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체(상술한 바와 같은)와 공중합시킨다. 이렇게 제조된 공중합체는 막으로 가공되는데, 이는 중합체를 가교결합시켜 경화된 후에 전해 전지, 염소-알칼리 전지 또는 연료 전지에서 사용하기에 적합하다. 이러한 막은 알칼리성 수용액으로 또한 가수분해시킬 수 있다.

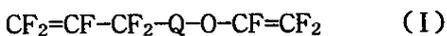
이불포화 비닐 알릴 에테르는 또한 다음과 같이 다른 에틸렌계 불포화 단량체와 중합시킬 수 있다: 테트라플루오로에틸렌을 질소하에 암모늄 퍼플루오로옥타노에이트(1.66g), 인산이수소나트륨(1.03g), 인산일수소나트륨(1.25g) 및 과황산암모늄(0.25g)을 함유하는 물(300ml)에 유화된 퍼플루오로알릴비닐 에테르(17.6g) 및 2-퍼플루오로비닐옥시에탄설포닐 플루오라이드(32.4g)의 혼합물에 공급한다. 반응 혼합물의 압력 및 온도를 각각 175psi(1205.75kPa) 및 60°C로 유지한다. 테트라플루오로에틸렌 64g을 도입한 후, 반응 혼합물을 주위온도(23 내지 26.5°C)로 냉각시키고 대기압으로 방출시킨다. 묽은 염산(50ml)을 가해 공중합체 입자를 응집시키고, 이를 여과하여 수거한다. 탈이온수로 세척하고 진공 건조시켜 무색 공중합체 입자를 수득한다. 공중합체를 가성 알칼리로 적정하면, 당량이 1,137이 된다. 공중합체는 280°C에서 쉽게 가압되어 무색의 투명한 필름을 형성한다.

본 발명은 상술한 교시의 견지하에 당해 분야의 기술내에서 다양한 변형 및 수정을 가하여 실시할 수 있다. 따라서, 첨부된 특허청구의 범위에 의해 한정되는 본 발명의 취지 및 범주로부터 이탈하지 않는 상술한 본 발명의 다양한 양태에서의 변형이 가능함을 이해해야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식 (I)의 에테르(a) 하나 이상 및 다른 에틸렌계 불포화 단량체 (b) 하나 이상을 포함하는, 펜던트 불포화 그룹을 갖는 선형 공중합체.



상기식에서, Q는 $-\text{G}_a-(\text{O}-\text{C}_2\text{J}_4)_b-(\text{O}-\text{Z})_c-$ [여기서, G는 거의 불소화된 C_3-C_7 알킬 라디칼이고; a는 0 또는 1이고; J는 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 또는 하나 이하의 치환체가 염소인 거의 불소화된 C_1-C_4 알킬 라디칼이고, 단 2개 이하의 J는 불소가 아닌 할로겐 원자이고; b는 0 내지 6이고; Z는 거의 불소화된 C_2-C_{10} 알킬 라디칼이고; c는 0 또는 1이고; 단 $a+b+c$ 는 0보다 크다]이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(a)에서 b 및 c가 모두 1인 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(b)에서 에틸렌계 불포화 단량체 중의 하나가 테트라 플루오로에틸렌인 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(b)에서 에틸렌계 불포화 단량체 중의 하나가 $\text{C}_2\text{F}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$ 인 공중합체.

청구항 5

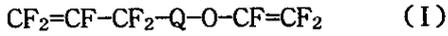
제1항에 있어서, 열 가교결합된 공중합체.

청구항 6

제1항의 공중합체를 포함하는 전해 전지, 염소-알칼리 전지 또는 연료 전지.

청구항 7

일반식(1)의 에테르를 하나 이상 포함하는, 펜던트 불포화 그룹을 갖는 선형 단독중합체 또는 공중합체.



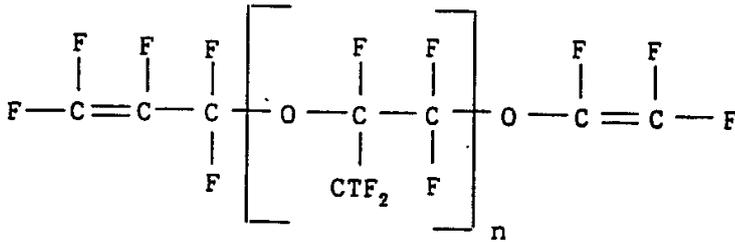
상기식에서, Q는 $-\text{G}_a-(\text{-O-C}_2\text{J}_4\text{-})_b-(\text{-O-Z-})_c-$ [여기서, G는 거의 불소화된 $\text{C}_3\text{-C}_7$ 알킬 라디칼이고; a는 0 또는 1이고; J는 각각 독립적으로 불소, 염소, 브롬 또는 하나 이하의 치환체가 염소인 거의 불소화된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 라디칼이고, 단 2개 이하의 J는 불소가 아닌 할로겐 원자이고; b는 0 내지 6이고; Z는 거의 불소화된 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 알킬 라디칼이고; c는 0 또는 1이고; 단 $a+b+c$ 는 0보다 크다]이다.

청구항 8

제7항에 있어서, b 및 c가 모두 1인 중합체.

청구항 9

제7항에 있어서, 하나 이상의 에테르가 하기 일반식의 에테르인 중합체.



상기식에서, T는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자이고, n은 1 내지 6의 정수이다.

청구항 10

제7항에 있어서, 열 가교결합된 중합체.