

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
 C08F 14/22
 C08F 2/00
 C08F 16/24

(45) 공고일자 2005년06월16일
 (11) 등록번호 10-0476078
 (24) 등록일자 2005년03월02일

(21) 출원번호 10-1997-0030464
 (22) 출원일자 1997년07월01일

(65) 공개번호 10-1998-0009299
 (43) 공개일자 1998년04월30일

(30) 우선권주장 MI96 A 001342 1996년07월01일 이탈리아(IT)

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

(72) 발명자 브리나티 기울리오
 이탈리아공화국, 밀라노, 비아 오글리오 1

라차리 파올로
 이탈리아공화국, 레초, 만델로 라리오, 비아 단테 18/

아르첼라 빈센초
 이탈리아공화국, 노바라, 비아 토렐리 4/

(74) 대리인 조의제

심사관 : 홍성란

(54) VDF중합방법

요약

개시된 내용은 VDF 중합방법에 관한 것이다. 하나 이상의 플루오르 함유 코모노머의 적은 양으로 선택적으로 변형되는 VDF의 중합방법은, 400과 3000사이로 구성된 평균분자량수를 가지며, 중성 말단 그룹을 가지는 (페)플루오르폴리에테르를 구성하는 미세이멀션의 존재에서 수행되며, 그리고 계면활성제는 염화된 산 말단 그룹(salified acid end groups)을 가진 퍼플루오르폴리에테르에 기초하며, 상기의 계면활성제는 400에서 600사이로 구성된 분자량수 Mn을 가지며, 그리고 평균 분자량 수가 700보다 더 큰 것을 가지는 분획이 존재하지 않거나 또는 5중량%보다 적은 양으로 존재하는 분자량의 분포를 가진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 높은 순도를 가진 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride, 이하 PVDF라 한다)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는 본 발명은 오염의 정도를 줄인 폴리비닐리덴플루오라이드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 의해 획득된 폴리비닐리덴플루오라이드는 역시 높은 열 안정성과 그리고 200과 250°C사이의 고온에서 열처리 한 후에서 조차 개량된 화이트 인덱스(white index)를 보인다. 더욱이 본 발명의 방법에 의해 획득된 PVDF의 경감된 오염 정도는 높은 순도가 요구되는, 예를 들면 연방의약품국(Federal Drug Administration: 이하 FDA라 한다)에 의해 승인된, 곳에서의 적용시 상기 물질의 사용을 가능하게 하였다.

PVDF의 제조에 관한 기술은 잘 알려져 있으며, 예를 들면 유럽 특허 출원 EP 626,396을 참조할 수 있으며, 상기 문헌에는 연쇄이동제(chain transfer agent)의 존재 하에서, 무독성 유기 퍼옥사이드 특허 디터부틸퍼옥사이드(diterbutylperoxide 이하 DTBP라 한다)를 이용하며, 합성 온도가 95와 120°C 사이를 구성한다. 사용된 계면활성제는 종래 기술로 알려져 있으며, 특히 퍼플루오르알킬 산의 혼합물인 암모니움 염인 살플론(surflon) S111S가 알려져 있다. 그러한 중합체는 열 또는 약한 염기 같은 화학제에 노출된 후, 퍼플루오르화 수소 산의 감소된 방출과 같은 우수한 기계적 특성을 겸비하고 있다. 그러나 상기 특허에 따라 제조된 PVDF는 수용할 수 없는 화이트 인덱스를 가지며, 그리고 상기에 언급된 PVDF의 사용을 위해서는 오염이 너무 높게 나타난다.

더욱이, 상기의 방법에서는, 반응기 벽에 중합체의 원치 않는 응집을 피하기 위해, 중합과정에 파라핀 왁스가 첨가되어야 한다. 이것이 상기의 적용을 위한 중합체의 질을 더욱 나쁘게 하는 높은 오염 정도를 가진 PVDF를 이끈다.

상기의 기술에 대한 연속적인 미국 특허 출원 US 5,473,030에서, 환경 보호 차원에서 나쁘지 않으며, 그리고 동시에 PVDF 화이트 인덱스의 우수한 수준을 보장할 수는 있으나, 화이트 인덱스의 높은 수준을 가진 PVDF를 얻고 상기 적용에 FDA의 승인을 받기에는 아직은 불충분한, 특정 연쇄이동제(HCFC-123)의 사용이 기술되어 있다. 또 다른 단점은 상기의 적용에 대해 너무 높은 오염이 부가된다는 것이다.

낮은 합성온도를 가지는 PVDF제조방법, 예를 들면 중합개시제로서 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트(diisopropyl peroxydicarbonate, 이하 IPP라 한다)가 계면활성제로서 상기의 살플론이, 연쇄이동제로서 파라핀 왁스와 트리클로로플루오르메탄(trichlorofluoromethane, 이하 CFC R11이라 한다)이 사용된 60 내지 80°C의 합성온도, 이 알려져 있다. 상기의 방법도 역시 수용할 수 있는 화이트 인덱스를 가진 중합체를 이끌지 않으며 그리고 오염의 정도가, 획득된 PVDF가 상술한 적용을 위해 이용될 수 없는 정도이다.

특히 물질이 온도 정점 또는 제조 단계동안에 노출된 후에, 우수한 화이트 인덱스 수준을 가지는 이용할 수 있는 PVDF를 가질 필요성이 있다.

본 발명에 의해 수행된 테스트는 열 처리 후에 제조된 생성물의 변색이, 최종 펠렛(pellet)에서의 오염의 존재뿐만 아니라 획득된 물질의 고유의 안정성에도 의존한다는 것을 발견했다.

퍼플루오르폴리에테르와 카르복실 말단 그룹을 가진 (퍼)플루오르폴리에테르 분류의 계면활성제에 기초한 미세이밀션에 대해, 미국 특허 USP 4,990,283에 알려져 있다. 플루오르 함유 중합체의 다양한 타입을 제조하기 위한 상기의 사용이, 미국 특허 USP 4,864,006에 기술되어 있다. 플루오르 함유 올레핀 중에서, FEP(TFE/HFP), PFA(TEE/PFPVE), ETFE(TFE/에틸렌), 퍼플루오르 엘라스토머(TFE/PFMVE), 및 플루오르 함유 엘라스토머 (VDP/HFP/TFE 또는 VDF/PFMVE/-TFE) 타입의 중합체를 제조하기 위해 이용되는 것들이 특히 언급되어 있다.

PVDF 합성에서, 미국 특허 USP 4,864,006에서 실험된 미세이밀션을 가지고 본 출원에 의해 수행된 테스트는 수용할 수 없는 칼라 수준과 높은 오염 수준(본 명세서의 비교예를 참조)을 보이는 최종중합체를 이끌어 냈다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 VDF 중합 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적인 VDF 중합방법은, 일반적으로 0.1 내지 10몰% 사이로 구성된 적은 양의 하나 이상의 플루오르 함유 코모노머로 선택적으로 변형되는 방법으로서, 중성 말단 그룹을 가지는 (퍼)플루오르폴리에테르를 구성하는 미세이밀션, 또는 수소 함유 말단 그룹 및/또는 수소 함유 반복기를 가지는 플루오르폴리옥실알킨의 미세이밀션, 또는 수소 함유 말단 그룹 및/또는 수소 함유 반복기 및 선택적으로 할로겐, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬을 포함하는 지방족, 방향족 또는 혼합된 타입의 탄화수소 C_1-C_{20} , 바람직하게는 C_1-C_{12} 를 가지는 플루오르폴리옥실알킨의 미세이밀션의 존재하에서 수행된다. 상기의 플루오르폴리에테르는 400에서부터 3000까지의 평균분자량수를 가지며, 그리고 계면활성제는 카르복실 말단그룹염, 바람직하게는 나트륨 카르복실산을 가진 (퍼)플루오르폴리에테르에 기초하며, 상기의 계면활성제는 400 내지 600, 바람직하게는 400 내지 550으로 구성된 평균분자량수 Mn을 가지며, 그리고 평균 분자량 수가 700보다 더 큰 것을 가지는 분획이 존재하지 않거나 또는 5중량%보다 적은 양으로 존재하는 것과 같은 분자량의 분포를 가진다. 계면활성제에서 600과 700사이의 분획은 바람직하게는 60중량%보다, 더욱 바람직하게는 30몰% 더 높지 않게 존재한다.

이용될 수 있는 코모노머는 : 클로로트리플루오르에틸렌(이하 CTFE라 한다), 헥사플루오르프로펜(이하 HFP라 한다), 테트라플루오르에틸렌(이하 TFE라 한다) 등이 있으며, 예를 들면, 미국 특허 USP 4,424,194와 USP 4,739,024를 참조 할 수 있다. 변형 코모노머의 바람직한 양은 일반적으로 0.5 내지 6몰% 사이로 구성된다.

본 발명의 미세이밀션을 제조하기 위해 이용된 중성 말단 그룹을 가지는 퍼플루오르폴리에테르는 다음과 같은 하나 이상의 옥시플루오르알킨기의 반복 단위 서열로 구성되어 있다. 상기의 단위는 다음과 같다. $-CF_2(CF_2)_ZO-$, 여기에서 Z는 1, 2 또는 3인 정수이며, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, 여기에서 서로 같거나 다른 R_4 와 R_5 는 H, Cl 또는 1 내지 4의 탄소원자를 가지는 퍼플루오르알킬로부터 선택되며, $-CF_2CF(CF_3)O-$, CFYO-, 여기에서 Y는 F 또는 CF₃와 동일하다. 특히, 이용할 수 있는 퍼플루오르폴리에테르는 일반적으로 400 내지 3000, 더 바람직하게는 600 내지 1500로 구성된 평균 분자량 수를 가진다.

바람직한 퍼플루오르폴리에테르는 다음과 같은 분류의 반복 단위 서열로서 구성되어 있다:

a) $(C_3F_6O)_{m'} (CFYO)_{n'} ,$

여기에서 단위 (C_3F_6O) 와 $(CFYO)$ 는 사슬을 따라 통계학적으로 분포되어 있는 퍼플루오르옥시알킬렌기이며; m' 와 n' 는 상기의 분자량을 나타내는 정수이며, 그리고 n' 가 0과 다를 때 m'/n' 는 5 내지 40로 구성되며; Y는 F 또는 CF_3 와 같으며; n' 는 역시 0이 될 수 있으며; 상기 퍼플루오르폴리옥시알킬렌 사슬 내부 단위들은 선택적으로 $-O-R'_f-O-$ 결합에 의해 서로 결합되어질 수 있으며, 여기에서 R'_f 는 c)에서 정의되는 의미를 나타내며;

b) $(C_2F_4O)_{p'} (CFYO)_{q'} -(C_3F_6O)_{t'} ,$

여기에서 p' 와 q' 는 정수이고 p'/q' 가 5 내지 0.3, 바람직하게는 2.7 내지 0.5 의 범위를 가지게 하며, 그리고 분자량이 상술한 것으로 되게 하는 정수이며; t' 는 m' 의 의미를 가지는 정수이며, Y는 F 또는 CF_3 이며; t' 는 0이 될 수 있으며 그리고 $q'/q'+p'+t'$ 는 1/10보다 낮거나 또는 동일하며 그리고 t'/p' 비율은 0.2 내지 6이며;

c) $CR_4R_5CF_2CF_2O ,$

여기에서 R_4 와 R_5 는 서로 같거나 또는 다를 수 있으며 그리고 H, Cl, 또는 예를 들면 1 내지 4개의 탄소원자를 가지는 퍼플루오르알킬로부터 선택되며, 분자량은 상기와 같으며, 퍼플루오르폴리옥시알킬렌 사슬 내부의 상기 단위는 다음과 같이 서로 결합되어지며:

$(OCR_4R_5CF_2CF_2)_p-O-R'_f-O-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_q ,$

여기에서 R'_f 는 예를 들면, 1 내지 4개의 탄소원자를 가지는 퍼플루오르알킬렌 그룹이며, p 와 q 는 0 내지 200의 정수이며, 그리고 $p+q$ 는 적어도 1이며 분자량은 상술한 바와 같고;

d) $CF(CF_3)CF_2O ,$

상기 단위는 다음과 같은 퍼플루오르폴리알킬렌 사슬내에서 서로 연결되어 지며:

$(OCF_2CF(CF_3))_a-O-CF_2(R'_f)_xCF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_b ,$

여기에서 R'_f 는 상기와 같은 의미이며, x 는 0 또는 1이며, a 와 b 는 정수이며 그리고 $a+b$ 는 적어도 1이며 분자량은 상기와 같고;

e) $(C_2F_4O)_{a'} (CFYO)_{b'} ,$

여기에서 a' 와 b' 는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 정수이며, a'/b' 범위는 5 내지 0.3, 바람직하게는 2.7 내지 0.5사이에 있으며, Y는 상기의 의미를 나타낸다.

상기의 퍼플루오르폴리에테르는, 종래 기술 예를 들면 미국 특허 USP 3,665,041, 2,242,218, 3,715,378과 유럽특허 EP 0239123에 의해 잘 알려진 방법으로 획득 할 수 있다. 본 발명의(아래를 참조) 카르복실 말단 그룹 염을 가지는 기능화된 퍼플루오르폴리에테르는, 예를 들면 유럽 특허 EP 0148,482, 미국특허 USP 3,810,874에 따라 획득될 수 있다.

상기의 퍼플루오르폴리에테르의 중성 말단 그룹은: $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFCICF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$ 와 같은 1 내지 3의 탄소원자를 가진 퍼플루오르알킬이다.

수소 함유 말단 그룹 및/또는 수소 함유 반복기를 가지는 퍼플루오르폴리옥시알킬렌의 미세이멀션은, 본 명세서에 언급된, 특히 출원 EP 625,526에 기술되어 있다; 수소 함유 말단 그룹 및/또는 수소 함유 반복기 그리고 선택적으로 할로젠, 바람직하게는 염소 및/또는 브롬을 포함하는 지방족, 방향족 또는 혼합된 태입의 탄화수소 C_1-C_{20} , 바람직하게는 C_1-C_{12} 를 가지는 퍼플루오르폴리옥시알킬렌의 미세이멀션이, 본 명세서에 언급된, 특히 출원 EP 95117052.1에 기술되어 있다. 수소 함유 말단 그룹을 가지는 퍼플루오르폴리옥시알킬은, 적어도 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$ 형태의 말단 그룹을 가지는 퍼플루오르폴리에테르에서 지적된 구조와 유사한 구조를 가질 수 있다.

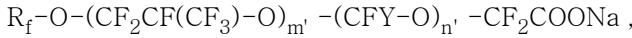
상기에서 정의된 대로 퍼플루오르폴리에테르 계면활성제는, 중성 말단 그룹, 적어도 카르복실 말단 그룹 염을 가지는 퍼플루오르폴리에테르에서 지적된 반복기를 가진다. 이 경우에, 계면활성제의 평균분자량수와 계면활성제에서 분자량의 분포는 상술한 범위 내에 있어야만 한다.

본 발명에 따른 바람직한 퍼플루오르폴리에테르는 다음과 같은 일반적인 화학식을 가진다:

$R_fO(CF_2-CF(CF_3)O)_{m'} (CFYO)_{n'} R''_f ,$

상기 화학식은 퍼플루오르옥시알킬렌기의 무질서한 분포를 가지며, 여기에서 서로 같거나 다른 R_f 와 R''_f 는 상기에 정의된 중성 말단 그룹이며, m' 와 n' 는 상기의 평균분자량의 요구를 충족시키는 정수이며, Y는 상술한 의미이다.

퍼플루오르폴리에테르에 기초한 바람직한 계면활성제는 다음과 같은 화학식을 가진다:



여기에서 R_f , m' , n' , 그리고 Y는 상술한 의미를 가진다.

미세이미셀션을 제조하기 위해, 여기에 언급된, 특히 USP 4,990,283, EP 625,526, EP 95117051.1을 참고할 수 있다.

미세이미셀션 관점에서, 이 시스템은 퍼플루오르폴리에테르가 액체이며 확산에너지 공급없이 그 시간동안 안정한 단일상 용액을 주는 계면활성제 용액안에 용해되는 것이다.; 즉, 미세이미셀션의 제조는 구성요소의 단순한 혼합에 의해 발생한다.

PVDF 합성의 온도는 30 내지 130°C, 바람직하게는 60 내지 120°C로 구성되며, 압력은 30 내지 100압으로 구성된다.

중합에서 적용되는 개시제는 PVDF 중합에서 잘 알려진 것으로, 예를 들면, DTBP와 IPP 같은 유기 퍼옥사이드가 있다.

적용되는 연쇄이동제는 PVDF 중합을 위한 특히 문헌에서 잘 알려진 것으로, 예를 들면 다음의 것들: 아이소프로파놀, 아세톤, 에틸 아세테이트, 트리클로로플루오르메탄($CFCl_3$), 1,1,1-트리플루오르-2,2-디클로로에탄(1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroethane, 이하 HCFC-1,2,3라 한다.)을 언급할 수 있다.

잘 알려진 대로, 중합 온도에서 액체인 미네랄 오일 또는 파라핀은, 중합체의 응집을 저해하고 그리고 반응기 병에 접착을 방해하기 위해, 주로 PVDF의 이미셀션 중합에 첨가된다. 본 발명에 따른 중합 시스템에서 미세이미셀션의 사용이 라텍스의 우수한 안정성과 함께 획득되므로, 따라서 상기 미네랄 오일 또는 파라핀(왁스)의 사용이 요구되지 않는다.

추출 측정에 의한 본 출원에 의해 수행된 테스트는, 다음과 같은 결과를 보였다. 즉, PVDF 합성에 일반적으로 사용되고, 특히 문헌에 기재된, 예를 들면 암모니움 퍼플루오르옥탄산염 또는 셀플론 S111S(아사히 유리에 의해 생산된 것) 같은 계면활성제는, 응집단계, 세척 그리고 건조 후에 완전히 제거되지는 않으며, 그리고 150에서 600ppm사이로 구성된 양이 여전히 최종 파우더에 존재한다는 것이다.

본 발명의 미세이미셀션의 사용으로, 높은 중합 속도에 의한 합성 생산성의 현저한 증가에다가, PVDF 특히 문헌에 알려진 전형적인 계면활성제와 이미셀션 PVDF 중합 상의 기술에서 언급된 파라핀 왁스없이 중합이 가능하며, 그리고 본 발명의 펠렛(pellet)에 의해 획득된 시트(sheet)가, 기대하지 않은 증진된 화이트 인덱스를 보인다. 파우더에서의 계면활성제의 양은, 파우더로부터 용매로 추출하는 것과 추출된 생산물의 연속적인 가스크로마토그래피에 의해 결정된다.(표 참고)

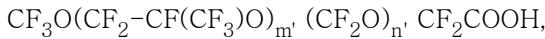
다음의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로 해석하여서는 안된다.

실시예 1

미세이미셀션의 제조(미세이미셀션 A)

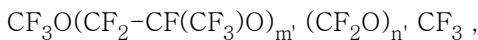
교반기와 설치된 유리 반응기에서, 가벼운 교반으로, $NaOH$ 4.83g이 탈염된 물 32.83g에서 용해된다. 그렇게 해서 획득된 용액에는 다음과 같은 것이 첨가된다.

1) 평균분자량수 434와 다음의 화학식을 가지는 산 52.35g: 및



상기의 화학식은 700보다 높은 분자량을 가지고, 600과 700사이로 구성된 분자량을 가지는 분획의 9중량%를 포함하는 것으로부터 유리된다.

2) 다음의 화학식을 가지는 Galden^R 10g:



여기에서 m'/n' 는 20이며, 평균분자량수 760을 가진다.

획득된 시스템의 온도는 매우 분명하게 2와 90°C사이의 결과를 나타낸다.

VDF 중합

50rpm에서 작동하는 교반기가 설치된, 21ℓ 수평 반응기에, 물 16ℓ와 계면활성제 38.4g을 포함하는 50mℓ의 미세이밀션 이 넣어진다.

상기 반응기는 125°C까지 열이 가해지며, 그리고 나서 기체 VDF를 넣는 것에 의해 상대압력 49까지 압력이 올라간다.

디터부틸페온사이드 55g을 더 넣는 것에 의해, 반응이 시작되고, 그리고 VDF가 상대압력 49를 유지하기 위해 연속적으로 넣어진다. 모노머가 28g 반응한 후 HCFC-123 62g이 연쇄이동제로서 넣어진다.

모노머 56g이 반응된 후, 합성 온도는 100°C까지 올라가며, 그리고 반응이 이 온도에서 유지된다.

모노머의 양이 4800g정도 반응되었다고 생각되면, 반응은 멈춘다. 중합의 총 시간은 486분에 해당된다.

라텍스에서 중합체 농도는 250g/ℓ 라텍스와 동일하다.

이미세이밀션이 형성된 라텍스 미립자(particles)의 수는 카운터 나노사이저(coulter nanosizer)에 의해 측정되며, 5.3×10^{16} 미립자(particles)/물(ℓ)의 결과를 나타내었다.(표 1 참조)

그리고 나서 라텍스는 기계적 교반에 의해 응집되며, 그리고 획득된 슬러리는, 중합체/물(ℓ)/10중량%의 비율로, 탈염된 물로 10회 세척된다. 그리고 나서 24시간 동안 80°C에서 건조된다.

메탄올로 추출되고, 연속적으로 추출된 생성물의 가스크로마토그래피가 행해지며, 70ppm과 동일한 계면활성제의 잔존 양(표 2 참조)이 파우더에서 결정된다.

그리고 나서 파우더가 분출에 의해 작은 모양으로 만들어지며, 그리고 최종 파우더에서 MFI와 두 번째 용해 온도(T_{2f})가 디퍼렌셜 스캐닝 열량계(differential scanning calorimetry,DSC)에 의해 결정된다.

그리고 나서 열 안정성이, 4분의 예열 후에, 200°C에서 2분 동안 작은 알(pellets)로부터 압축되는 것에 의해 모델된 33×31×2 시트에서 결정된다. 변색의 가능한 효과를 더 잘 증명하기 위해, 열 안정성이 오븐에서 250°C에서 2시간 동안 후처리된 시트에서 역시 결정되었다.

열 안정성이, ASTM E 313에 따라, 시트에서 화이트 인덱스의 측정에 의해 양적으로 검출된다.

ASTM D-3222-88에 따라 232°C에서 중량 5kg으로 측정된 MFI값, 두 번째 용해, 및 화이트 인덱스를 표 3에 나타내었다.

실시예 2(비교예)

다음을 것들을 제외하고는 실시예 1에서처럼 조작되었다.

-미세이밀션 A 대신, 아사히 유리에 의해 상업화된 설플론 S111S 17.6g[페플루오르옥타노이드(perfluorooctanoic), 페플루오르노온온아노이드(perfluoroononanoic), 그리고 페플루오르디케노이드(perfluorodecanoic acid)의 혼합 암모니움 염]과 파라핀 왁스(50에서 52°C의 용해 온도를 가지는 AGIP^R122-126에 의해 상업화됨) 9g이 계면활성제로서 이용된다;

-VDF 29g이 소비된 후, 67g의 HCFC 123이 연쇄이동제로서 넣어진다;

-반응은 모노머의 2800g이 520분 동안 중합 반응된 후 멈춘다. 그 결과는 표1-3에 나타나 있다.

표 1에서부터, 생성물이 실시예 1보다 현저히 낮아진 것이 주목된다.

표 2에서부터, 파우더 위의 계면활성제의 잔존 양이 실시예 1보다 얼마나 높아졌는가가 주목된다. 게다가, 이 경우에는 왁스가 잔존한다는 것이 주목된다.

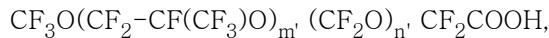
표 3에서는, 실시예 2의 중합체처럼 MFI와 T_{2f} 는 동일하게 나타나며, 작은 알과 열로 후처리되는 것으로 모델된 플레이트의 관점에서 보면 뚜렷한 변색의 결과를 보인다.

실시예 3(비교예)

미세이밀션의 제조(미세이밀션 B)

교반기가 설치된 유리 반응기에서, 가벼운 교반으로, 다음의 것들이 첨가되었다:

1) 평균분자량수 570과 다음의 화학식을 가지는 산 50g:

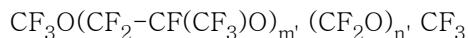


상기의 화학식은, 700보다 높은 분자량을 가진 분획의 28중량%와 600과 700 사이로 구성되는 분자량을 가진 분획의 25중량%를 포함한다.;

2) 10중량%의 NH_4OH 용액 22.86g;

3) 탈염화된 물 60.47g;

4) 다음의 화학식을 가지는 Galden^R 30g:



상기의 화학식에서 m'/n' 는 20이며, 평균분자량수 760을 가진다.

획득된 시스템의 온도는 매우 분명하게 19와 68°C 사이의 결과를 나타낸다.

VDF 중합

50rpm에서 작동하는 교반기가 설치된, 21ℓ 수평 반응기에, 물 16ℓ와 계면활성제 35.2g을 포함하는 90mℓ의 미세이멀션 이 넣어진다. 실험이, 89g의 HCFC-123을 넣는 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 행해진다.

모노머의 양이 4800g정도 반응 된 후, 반응은 멈춘다. 중합의 총 시간은 432분에 해당된다.

상기의 결과가 표 1, 2, 3에 나타나있다. 이러한 표로부터, 생산성은 높으나, 그러나 계면활성제에 의해 잔존하는 오염에 의한 중합체의 질과 모델된 시트의 칼라는 좋지 않다는 것이 강조된다.

표 1

	실시예 1	실시예 2(비교예)	실시예 3(비교예)
미립자(particle) /물(ℓ)	5.3×10^{16}	6.1×10^{15}	1.4×10^{14}
라텍스 농도(중합체(g)/라텍스(ℓ))	250	165	250
중합 시간(분)	486	520	432

표 2

	실시예 1	실시예 2(비교예)	실시예 3(비교예)
잔존 계면활성제 파우더(ppm)	70	200	1200
잔존 악스 파우더(ppm)	0	1500	0

표 3

	실시예 1	실시예 2(비교예)	실시예 3(비교예)
5kg에서의 MFI(g/10분)	2	2	3
T _{2f} (℃)	166	167	166
200℃에서 2분으로 작은 알로 모델된 시트의 화이트 인덱스	75	65	36
250℃에서 2분으로 작은 알로 모델된 시트의 화이트 인덱스	45	38	28

발명의 효과

본 발명에 의한 중합 시스템에서, 미세이미셀션의 사용으로 라텍스의 우수한 안정성이 획득되므로, 상술한 미네랄 오일 또는 파라핀(왁스)의 사용이 요구되지 않는 우수성이 있다.

또한, 본 발명의 미세이미셀션의 사용으로, 높은 중합 속도에 의한 생산성의 현저히 증가와, 본 발명의 파라핀에 의해 획득된 조작은 수용할 수 있고 증진된 화이트 인덱스를 보이는 우수성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반적으로 0.1 내지 10몰%로 구성된 적은 양의 하나 이상의 플루오르 함유 코모노머로 선택적으로 변형되는 VDF의 중합방법에 있어서,

- 중성 말단 그룹을 가지는 (퍼)플루오르폴리에테르의 미세이미셀션,

또는

- 수소 함유 말단 그룹을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌, 또는 수소 함유 반복기들을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌, 또는 수소 함유 말단 그룹 및 수소 함유 반복기들을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌의 미세이미셀션,

또는

- 수소 함유 말단 그룹을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌, 또는 수소 함유 반복기들을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌, 또는 수소 함유 말단 그룹 및 수소 함유 반복기들을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌 그리고 플루오르폴리옥시알킬렌은 지방족, 방향족 또는 혼합된 타입의 탄화수소 C_1-C_{20} 을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌인 미세이미셀션의 존재에서 수행되며,

상기의 플루오르폴리에테르는 400 내지 3000의 평균분자량수를 가지며, 그리고 계면활성제는 카르복실 말단 그룹 염을 가진 퍼플루오르폴리에테르에 기초하며, 상기의 계면활성제는 400 내지 600으로 구성된 분자량수 Mn을 가지며, 그리고 평균 분자량 수가 700보다 더 큰 것을 가지는 분획이 존재하지 않거나 또는 5중량% 보다 적은 양으로 존재하는 분자량의 분포를 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르에 기초한 계면활성제는 나트륨 염인 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 중성말단 그룹을 가진 퍼플루오르폴리에테르를 구성하는 미세이미셀션이 사용되는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 코모노머로서, 클로로트리플루오르에틸렌(CTFE), 헥사플루오르프로펜(HFP), 테트라플루오르에틸렌(TFE)이 사용되는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 변형 모노머의 양이 0.5 내지 6몰%로 구성되는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 미세이미셀션 합성을 위해 이용되며, 선택적으로 수소원자를 포함하는 말단 그룹을 가지는 중성 말단 그룹을 가진 퍼플루오르폴리에테르는, 하나 이상의 옥시플루오르알킬렌기의 반복기 서열로 구성되

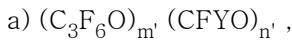
면, 상기 반복기 서열은, $-CF_2(CF_2)_ZO-$, 여기에서 Z는 1, 2 또는 3인 정수이며, $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$, 여기서 서로 같거나 다른 R_4 와 R_5 는 H, Cl 또는 1 내지 4의 탄소원자를 가진 폐플루오르알킬로부터 선택되며, $-CF_2CF(CF_3)O-$, $-CFYO-$, 여기에서 Y는 F 또는 CF_3 인 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 폐플루오르폴리에테르는 400 내지 3000사이로 구성된 평균분자량수를 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 8.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 폐플루오르폴리에테르의 구성은:



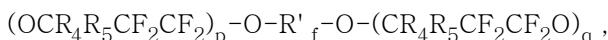
여기에서 단위 (C_3F_6O) 와 $(CFYO)$ 는 사슬을 따라 통계학적으로 분포되어 있는 폐플루오르옥시알킬렌기이며; m' 와 n' 는 상술한 분자량을 나타내는 정수이며, 그리고 n' 가 0과 다를 때 m'/n' 는 5 내지 40으로 구성되며; Y는 F 또는 CF_3 와 같으며; n' 는 역시 0이 될 수 있으며; 상기 폴리에테르 사슬 내부 단위는 $-O-R'_f-O-$ 결합에 의해 선택적으로 서로 결합되어질 수 있으며, 여기에서 R'_f 는 c)에서 정의되는 의미이며;



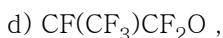
여기에서 p' 와 q' 는 정수이며 p'/q' 는 5 내지 0.3의 범위를 가지게 하며, 그리고 분자량이 상술한 것으로 되게 하는 정수이며; t' 는 m' 의 의미를 가지는 정수이며, Y는 F 또는 CF_3 이며; t' 는 0이 될 수 있으며 그리고 $q'/q'+p'+t'$ 는 1/10보다 낮거나 또는 같으며 그리고 t'/p' 비율은 0.2 내지 6이며;



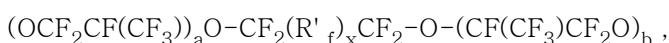
여기에서 R_4 와 R_5 는 서로 같거나 또는 다를 수 있으며, 그리고 H, Cl, 또는 예를 들면 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 폐플루오르알킬로부터 선택되며, 분자량은 상기와 같으며, 상기 폴리에테르 사슬 내부 단위는 다음과 같이 서로 결합되며:



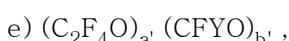
여기에서 R'_f 는 예를 들면 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 폴리에테르 사슬 그룹이며, p 와 q 는 0 내지 200의 정수이며, 그리고 $p+q$ 는 적어도 1이며 분자량이 상술한 바와 같고;



상기 폴리에테르 사슬의 내부 단위가 다음과 같이 서로 연결되어지며:



여기에서 R'_f 는 상기와 같은 의미이며, x 는 0 또는 1이며, a 와 b 는 정수이며 그리고 $a+b$ 는 적어도 1이며 분자량이 상술한 바와 같고;



여기에서 a' 와 b' 는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 정수이며, a'/b' 범위는 5 내지 0.3에 있으며, Y는 상기의 의미를 나타내는,

분류들의 반복 단위 서열을 포함하는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 9.

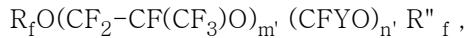
제 1항 내지 제 8항에 중 어느 한 항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르의 중성 말단 그룹은 1에서 3개의 탄소원자를 가지는, $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{CFCICF}_2-$, $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$, ClCF_2- 인 퍼플루오르알킬이며, 플루오르폴리옥시알킬렌의 미세이멸선의 경우는 $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ 형태인 수소 함유 말단 그룹을 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 10.

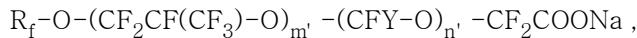
제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르 계면활성제는 퍼플루오르폴리에테르에서 지적된 반복기와 같은 것을 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 11.

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르는 다음과 같은 화학식을 가지며:



상기 화학식은 무질서하게 분포되어 있는 퍼플루오르옥시알킬렌기를 가지며, 여기에서 서로 같거나 다른 R_f 와 R''_f 는 상기 정의된 중성 말단 그룹을 가지며, m' 와 n' 는 상기의 분자량의 요구를 충족시키는 정수이며, Y는 상술한 의미를 가지는 일반적인 화학식이며; 퍼플루오르폴리에테르에 기초한 계면활성제는 다음과 같은:



여기에서 R_f , m' , n' , 그리고 Y는 상술한 의미를 가지는 일반적인 화학식을 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 12.

제 1항 내지 제 11항의 방법에 의해 획득할 수 있는, 여기서 상기 중합체들은 ASTM E 313에 따라 250°C 에서 2시간 동안 후처리된 후 적어도 45의 화이트 인텍스로서 평가되는 열 안정성을 가지는 하나 이상의 플루오르 함유 공중합체의 0.1 내지 10몰%가 포함된 양으로 변형된 VDF 단독중합체들(homopolymers) 또는 VDF 공중합체들.

청구항 13.

제1항에 있어서, 지방족, 방향족 또는 혼합된 타입의 탄화수소 C_1-C_{20} 을 가지는 플루오르폴리옥시알킬렌은 선택적으로 할로겐을 포함하는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기의 계면활성제는 400 내지 550으로 구성된 분자량수 M_n 을 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 15.

제8항에 있어서, p'/q' 는 2.7 내지 0.5의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.

청구항 16.

제8항에 있어서, a'/b' 범위는 2.7 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 VDF 중합방법.