

(19)
(12)(KR)
(A)(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08F 14/26(11)
(43)2001 - 0083176
2001 08 31(21) 10 - 2001 - 0007819
(22) 2001 02 16

(30) MI2000A000314 2000 02 22 (IT)

(71) . . .
;
, , 3

(72) 15100 8

297/A

(74)

:

(54)

(TFE) / (based) (dispersion) ,
 (bimodal) (multimodal) , (fraction)
 1.5 - 35 % ;
 0.02 - 0.6 ; :

1) () (PFPE)
;

2) ;

3) .

, ,

(high conversion)
 100nm - 400nm, 150 - 300nm, 10 100nm ;
 1.5 - 35 %, 3 - 25 % ;
 0.025 - 0.6 .

(TFE)
 가 (dosage) .

(J.G.Brodnyan, Trans.Soc.Rheology, 12:3(1968), 357; J.S.Chong, E.B.Christiansen, A.D.Baer, J.Appl.Pol.Sci., v.15(1971), 2007; P. - L.Kuo, C. - J.Chen, J.Polymer Sci. Pol. Chemistry, 31 (1993), 99; C.Chang, R.L.Powell, J.Rheol., 38(1994), 85; Emulsion polymerization and emulsion polymers. Ed. A. Lovell, M.S. El - Aasser, J. Wiley & Sons, Chichester, 1997, p. 450)
 가 ,

, 1,000cP 74 % .

(F.Chu, J.Guillot, A.Guyot, Colloid. Polym. Sci., 276 (1998), 305; F.Chu, J.Guillot, A.Guyot, J.Applied Polymer Sci., 70 (1998), 2667), ,

, , 80 %
 , / / 가 80/10/10 .

USP 4,567,966, USP 4,385,157, USP 5,668,207 ,

USP 5,576,381 , 180nm - 400nm , 1 PTFE 0.3
 0.7 2 2
 가 , 가,
 , 100nm . 100nm
 , 10 % 가 .

	USP 3,009,892	USP 3,391,099	
가			가
(
) , PTFE			
가		가	
WO98/58984			가
USP 4,864,006	()		
		가,	
		1	0.05m
	()		
PTFE	USP 4,380,618, USP 5,789,508	WO 97/08214	;
F - (CF ₂ - CF ₂) _n - CH ₂ - CH ₂ - SO ₃ M (M = "H," NH ₄ , Na, Li, K)		
()		
USP 4,038,230			
PTFE			
USP 3,526,614		Zn ²⁺	가
PTFE	가		가가
USP 5,523,346	PTFE	가	P
TFE		가,	
WO 96/22315		가	
USP 3,925,292	USP 5,789,083 , PTFE	가	
EP 969,027	, 5 - 60nm	PTFE	PTFE
PTFE			

, 0 10 %, 0 2 %
(TFE) 가 (multimodal) (dis
ersion) odal) , 100 - 400 nm, 150 - 300 nm
(fraction) 1.5 - 35 %, 100 nm
3 - 25 % ;
0.025 - 0.6 ;

- a) 1 H / Cl ,
() () (PFPE)
;
b) ;
c) ,
;
d) () 가, TFE 가 , , 가
;
e) 가 , , 가 가 ;
f) ;

, b) / c) .

, 25 %, 30 % 가
.

, () a)
2 (dosage system) ,
PTFE 가 .

, 0.05 ,
0.3 - 10g .

a) , a) + c) 1 - 80 %, 1 - 45 % .

c) .

(granulometric distribution curve) , (SEM)
(TEM) , (AFM) () .

가 (clouding)

a) c) a) c)

50% a) 가

가

가 PTFE PTFE 10³ 10⁷ TFE

60%, 80%

가

- /

가, , 180 - 400nm

a) , USP 4,864,006 USP 4,99

0,283 , H

a) , 0.002 10 ml, 0.01 2.5 m

a) (PFPE) , 350 - 8,000,

500 - 1,000

(CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₄R₅CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O),

X = "F," CF₃;

R₄ R₅ , H, Cl 1 4

, PFPE :

1) TO - (CF₂O)_a' - (CF₂CF₂O)_b' - T

a'/b' 0.5 - 2 , a' b' ;

2) $TO - (C_3F_6O)_r - (C_2F_4O)_b - (CFXO)_t - T$

$r/b = "0.5 - 2.0;" (r+b)/t \quad 10 - 30$,

$b, r \quad t$, X ;

3) $TO - (C_3F_6O)_{r'} - (CFXO)_{t'} - T$

$t' \geq 0$;

$t' \geq 0 \quad r'/t' = "10 - 100," \quad 10 - 30$; $r' \quad t'$
; X ;

:

- $(C_3F_6O) -$,

- $(CF(CF_3)CF_2O) -$ / - $(CF_2 - CF(CF_3)O) -$

T () : $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2C$
 $I, -C_2F_4Cl, C_3F_6Cl;$, F H .

: USP 3,665,041, 2,242,218, 3,715,378 EP 239,123.

PFPE , (Ausimont) FOBLIN^R .
:

$CF_3O(C_3F_6O)_n(CF_2O)_mCF_3$

$n \quad m$; $m/n \quad 0.01 - 0.5$.

:

1a

$TO(C_3F_6O)_n(CF_2O)_mCF_2COOM$ (IA)

$M = "H," NH_4, Na, Li, K$, $n \quad 1 \quad 6$, T ; $m/n \quad 0.05 - 0.1$

2a

$CF_3(CF_2)_nCOOM$ (IIA)

$n \quad 4 \quad 12$

3a

$F - (CF_2 - CF_2)_n - CH_2 - CH_2 - SO_3M$ (IIIA)

$$M = \text{"H," NH}_4, \text{Na, Li, K}, n = 2 \dots 5$$

a) 1a .

1a, EP 148482, USP 3,810,873
2a, 3a, FLUORAD[®] FC1013, FORAFAC[®] 1033D

, () , ;
 ;
 (HFP) C₃ - C₈ ;
 (VF), (VDF), CH₂ = "CH - Rf
 (" Rf C₁ - C₆) C₂ - C₈ ;
 (CTFE) C₂ - C₆ - / - / - ;
 () (PAVE) CF₂ = "CFORf," Rf CF₃, C₂F₅, C₃F₇ C₁ - C₆ () ;
 () - CF₂ = "CFOX," X C₁ - C₁₂ , C₁ - C₁₂ ,
 - 2 - - C₁ - C₁₂ () ;
 , TFE .

(characterization)

1 - 13 , (interest) , (characterization methods)

1 (heat of crystallization) , (differential calorimetry method)
 , DSC 7 (Perkin Elmer) . 10mg , 10 /mi
 n 220 370 가 . , 1
 . 370 15 , 10 /min 220 . (esoth
 ermic curve) 가 , cal/g .

Physics)	514.5	(Brookhaven correlator)	2030 AT	-	(Spectra -
					(Photon

Correlation Spectroscopy) (scattering measure) 90 ° 0.2 μ m
(cumulant methods)

가 , 20g 가 , 150 , 1 150
:

$$\% = \frac{\text{"}}{\text{"}} \times 100$$

,
:

$$\% = (1 - \frac{\text{"}}{\text{"}} \times 100$$

1 가 , (Kontron) H401
1 5,000rpm
1 (F.Chu, C.Graillat, J.Guillot, A.Guyot, Colloid.Poi.Sci, 275(19
97),986) , PCS
(TEM), (capillary hydrodynamic fractionation,CH
DF) - (field - flow fractionation,FFF)

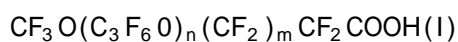
(amorphous index) , A778 A2365 (Moynihan method)(J.Am.Chem.Soc.,
1959, 81, 1045) IR -

$$= \frac{A778}{A2365}$$

(absolute specific weight) ASTM D4895

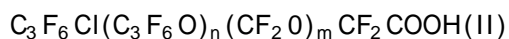
1 - 13 :

1



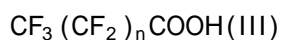
n 1 6 , m/n 0.05 - 0.1

2



n 1 5 , m/n 0.05 - 0.1

3



n 4 12

4

F - (CF₂ - CF₂)_n - CH₂ - CH₂ - SO₃M(IV)

M = "H," NH₄, Na, Li, K n 2 5 .

1 13 :

⁵

CF₃O(C₃F₆)_n(CF₂O)_mCF₃(A)

n 1 6 ; m/n 0.05 - 0.1

CF₃(CF₂)_nCF₃(B)

n 1 8 .

1

530 1 5 , 700 5(A)
3 8 가 .

0.49ml/ 150 , 가

50 가 가 32 가 , 52 - 54
(softening point) 140 , APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (
APS) 500cc가 . , 55 20bar
TFE 가 , SdM 380mg (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O(SdM) 500cc가

0.5 , 가 20 TFE
100 / , 가, 0.7 /min 100 가 ,
00 , 가 56 . 80 , TFE , TFE 13,1

(LLS) 1 157nm .

1 , 5,000rpm , 67 % , LL
S 78nm .
DSC , 8.8cal/g, - 9.39cal/g - 6.07cal/g .

FT - IR , 0.12 (Moynihan, 773/2365cm⁻¹) ,
0.07 .

2

545 2 3 , 800 5(A)
2 5 가, . 15 55

0.35ml/ 100 , 가
50 가 가 32 , 가 , 52 - 54
140 , . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
SdM 380mg (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O(SdM) 55 20bar TFE 가
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O(SdM) 500cc가
0.5 , 가 20 TFE
가, 0.7 /min 100 가 ,
100 / 60 . 94 , TFE , TFE 14,8
00 , 가 .
(LLS) 1 155nm .
1 , 5,000rpm , 74.6 % , L
LS 82nm .
DSC , 8.2cal/g, - 10.4cal/g - 7.1cal/g .
SSG = "2,171가"
3
530 2 5 , 700 5(A)
3 8 가 .
0.03ml/ 8 , 가
50 가 가 32 , 가 ,
11 52 - 54 200 , . APS 100mg DS
AP 2,000mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) (DSAP) 500cc가
g , 55 20bar TFE 가 . SdM 90m
(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O(SdM) 500cc가
0.5 , 가 20 TFE
가, 0.6 /min 86 가 ,
100 / 50.5 . 109 , TFE , TFE 1
5,800 , 가 .
(LLS) 1 170nm .
1 , 5,000rpm , 95.5 % , L
LS 65nm .
4
0.05ml/ 3 15 , 가
50 가 가 32 , 가 , (Elf Atochem)
S.A. 4 (Forafac) 1033D 12 52 - 54
200g , , 70
20bar TFE 가 . APS 150mg DSAP 3,000mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS)
(DSAP) 500cc가 .

0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.33 /min 85 가 , 1033D 100 /
 50.5 . 120 , TFE , TFE 15,800
 , 가 .
 (LLS) 1 165nm .
 1 , 5,000rpm , 97 % , LL
 S 55nm .
 5
 0.08ml/ 3 25 , 가
 50 가 가 32 가 ,
 40 52 - 54 200g ,
 , 70 20bar TFE 가 APS 150mg DSAP 3,000mg
 (NH₄)₂S₂O₈ (APS) (DSAP) 500cc가 .
 0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.33 /min 85 가 . TFE 13,000g ,
 0.49ml/ 3 150g ,
 가 92 . TFE 13,500g , (PPVE) 28g
 . 100 , TFE , TFE 15,800 , .
 (LLS) 1 198nm .
 1 , 5,000rpm , 95.1 % , L
 LS 58nm .
 6()
 24 , 가 50
 가 가 32 가 , 52 - 54 140g ,
 . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
 , 55 20bar TFE 가 , SdM 380mg
 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂6H₂O(SdM) 500cc가 .
 0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.7 /min 100 가 ,
 60g . 80 , TFE , TFE 17,40
 100 / ,
 0
 (LLS) 1 200nm .
 1 , 5,000rpm , 99.8 % , L
 LS 115nm .

7()

2 24 , 가 50
 가 가 32 가 , 52 - 54
 140 , . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
 dM 380mg , 55 20bar TFE 가 , S
 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂6H₂O(SdM) 500cc가 .

0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.7 /min 100 가 , 1
 00 / 60 . 80 , TFE , TFE 8,700
 , 가 .

(LLS) 1 176nm .

1 , 5,000rpm , 99.5 % , L
 LS 177nm .

8()

545 2 4 , 438 C₈F₁₈ 2 4 가,
 . .

01.16ml/ 325 , 가
 50 가 가 32 가 , 52 - 54
 140 , . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
 . , SdM 380mg , 55 20bar TFE 가
 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂6H₂O(SdM) 500cc가 .

0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.7 /min 100 가 . 42 , TFE , TFE
 11,500 , 가 .

(LLS) 1 186nm .

1 , 5,000rpm , 99.8 % , L
 LS 105nm .

9()

0.27ml/ 8 75 , 가
 50 가 가 32 가 , 52 - 54
 140 , . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
 . , SdM 380mg , 55 20bar TFE 가
 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂6H₂O(SdM) 500cc가 .

0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.7 /min 100 가 . 76 , TFE , TFE
 13,900 , 가 .

	(LLS)	1	261nm	
1	, 5,000rpm		99.9 %	L
LS	183nm			
	10()			
	30 , 가	50	140g	
	가 가 31 , 가 . , 52 - 54			
APS)	(PPVE) 100g , . APS 1000mg		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (
	500cc가 TFE 가 . , SdM 1,450mg		, 55 20bar	
			(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 6H ₂ O(SdM)	500cc가
	0.5 , 가 20		TFE	
	가, 0.7 /min	75	가 . 27 , TFE	, TFE
3,500				
	(LLS)	1	115nm	
1	, 5,000rpm		92 %	LL
S	85nm			
	11()			
	0.52ml/	3	160 , 가	
	50 가 가 32		가 . ,	
(PMVE) 100g ,		. APS 1,600mg	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (APS)	500cc가
		, 30	20bar	TFE 가
	, SdM 480mg	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 6H ₂ O(SdM)	500cc가	
	0.5 , 가 20		TFE	
	가, 0.7 /min	60	가 . 36 , TFE	, TFE
7,900				
	(LLS)	1	83nm	
1	, 5,000rpm		28.3 %	L
LS	79nm			
	12()			
	0.44ml/	3	140 , 가	
	50 가 가 30		가 . , 52 - 54	
	140 ,		, 80	
20bar	TFE 가 . , APS 2,500mg		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (APS)	500cc가
	0.5 , 가 20		TFE	
	가, 1.0 /min	100	가 . 25 , TFE	, TFE
13,500				

(LLS) 1 90nm .

1 , 5,000rpm , 31 % , LL
S 69nm .

13()

545 2 3 , 800 5(A)
2 5 가, .

1.55ml/ 433 , 가
50 가 가 30 가 . , 52 - 54
140 , . APS 220mg (NH₄)₂S₂O₈ (APS) 500cc가
 , 55 20bar TFE 가
 , SdM 380mg (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O(SdM) 500cc가 .

0.5 , 가 20 TFE
 , 가, 0.75 /min 100 가 . 45 , TFE , TF
E 14,700 , 가 .

(LLS) 1 115nm .

1 , 5,000rpm , 44.5 % , L
LS 88nm .

[1]

실시에	마이크로에멀전				다른계면활성제			개시제			공단량제	
	계면활성제		오일		타입	초기공급 g/1 H ₂ O	반응중 공급 g/1 H ₂ O	APS mg	DSAP mg	SdM mg	타입	양 g
	타입	양 g/1 H ₂ O	타입	양 ml/1 H ₂ O								
1	I	1.43	A	0.49	III	0	1.75	220	-	380	-	
2	II	0.75	A	0.35	III	0	1.87	220	-	380	-	
3	II	0.08	A	0.03	III	0.344	1.57	100	2000	90	-	
4	II	0.14	A	0.05	IV	0.375	1.57	150	3000	-	-	
5	II	0.14	A	0.05	III	1.375	-	150	3000	-	PPVE	28
6 comp.	-	-	-	-	III	0.75	1.87	220	-	380	-	
7 comp.	-	-	-	-	II	0.75	1.87	220	-	380	-	
8 comp.	II	4.06	B	1.16	-	-	-	220	-	380	-	
9 comp.	II	4.06	B	0.27	III	0	1.87	220	-	380	-	
10 comp.	-	-	-	-	III	0.968	-	1000	-	1450	PPVE	100
11 comp.	II	1.5	A	0.52	-	-	-	1600	-	480	PPVE	56
12 comp.	II	1.42	A	0.44	-	-	-	2500	-	-	-	
13 comp.	II	4.33	A	1.55	-	-	-	220	-	380	-	

실시에	라텍스 농도 (중량%)	C_2F_4 전환 (Kg)	평균직경 (nm)	5000 RPM		
				상청액 (%)	D_p 상청액 (nm)	D_p 상청액 / 평균 D_p
1	28.4	13.1	157	33	78	0.49
2	31.0	14.8	155	25.4	82	0.53
3	32.4	15.8	170	4.5	65	0.38
4	32.4	15.8	165	3.1	55	0.33
5	32.4	15.8	198	4.9	58	0.29
6 comp.	34.5	17.4	210	0.2	115	0.55
7 comp.	20.9	8.7	176	0.5	177	1.01
8 comp.	25.8	11.5	186	0.2	105	0.56
9 comp.	29.6	13.9	261	0.1	183	0.70
10 comp.	9.9	3.5	115	8	85	0.74
11 comp.	19.3	7.9	83	71.7	79	0.95
12 comp.	30.3	13.5	90	69	69	0.77
13 comp.	32.2	14.7	115	55.5	88	0.77

, , () a) ,
 2 (dosage system)
 PTFE
 ,
 .
 , - , /
 , 가, , 180 - 400nm
 .

(57)

1.

0 10 %, 0 2 %
 (TFE) (multimodal) (bimodal) (dispersion) ,
 100 - 400 nm, 150 - 300 nm , 10 100 nm
 (fraction) 1.5 - 35 %, 3 - 25 % ;
 0.025 - 0.6 ;

:

- a) 1 H / Cl ,
 () () (PFPE)
- b) , ;
- c) , , ;
- d) () 가, TFE 가 , , 가
 ;
- e) 가 , , 가 가 ;
- f) ;
- , b) / c) 가 (TFE)

2.

1 , 0.05 ,
 0.3 - 10g (TFE)

3.

1 2 , a) a)+c)
1 - 80 %, 1 - 45 % (TFE)

4.

1 3 , c)
a) a)
c)가 , 50% a)가 가
(TFE)

5.

1 4 , a) 0.0
02 10ml, 0.01 2.5ml (TFE)

6.

1 5 , a) (PFPE)
350 - 8,000, 500 - 1,000 ,
(TFE)
:

(CFXO), (CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂O), (CF₂CF₂CF₂CF₂O), (CR₄R₅CF₂CF₂O), (CF(CF₃)CF₂O), (CF₂CF(CF₃)O),

X = "F," CF₃;

R₄ R₅ , H, Cl 1 4

7.

6 , PFPE (TFE)
:

1) TO - (CF₂O)_{a'} - (CF₂CF₂O)_{b'} - T

a'/b' 0.5 - 2 , a' b' ;

2) TO - (C₃F₆O)_r - (C₂F₄O)_b - (CFXO)_t - T

r/b = "0.5 - 2.0;" (r+b)/t 10 - 30 ,

b, r t , X ;

3) TO - (C₃F₆O)_{r'} - (CFXO)_{t'} - T

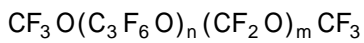
$t' = 0$;

$t' \neq 0$; $r'/t' = "10 - 100,"$; $10 - 30$; $r' = t'$; X ;

$-C_2F_4Cl, C_3F_6Cl$; T () : $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2Cl$, F 가 H

8.

7 , PFPE (TFE) :

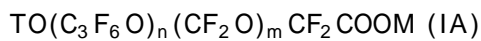


$n = m$; $m/n = 0.01 - 0.5$.

9.

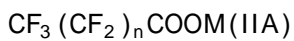
1 8 , (TFE) E) :

(1a)



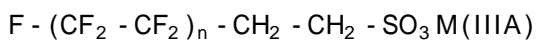
$M = "H," NH_4, Na, Li, K$; $n = 1 - 6$, T ; $m/n = 0.05 - 0.1$

(2a)



$n = 4 - 12$

(3a)



$M = "H," NH_4, Na, Li, K$; $n = 2 - 5$.

10.

9 , a) 1a (TFE) .

11.

1 10 , (TFE) .

12.

- 11 , (TFE)
- :
- (HFP) $C_3 - C_8$;
 - (VF), (VDF), , $CH_2 = "CH - Rf$
(" Rf $C_1 - C_6$) $C_2 - C_8$;
 - (CTFE) $C_2 - C_6$ - / - / - ;
 - () (PAVE) $CF_2 = "CFORf,"$ Rf CF_3, C_2F_5, C_3F_7 $C_1 - C_6$ () ;
 - () - $CF_2 = "CFOX,"$ X $C_1 - C_{12}$, $C_1 - C_{12}$,
- 2 - - $C_1 - C_{12}$ () ;
 - , .

13.

- 12 , (TFE)
- :
- (HEP);
 - (CTFE);
 - () (PAVE) $CF_2 = "CFORf,"$ Rf $C_1 - C_3$ () ;
 - .