



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0154002
(43) 공개일자 2024년10월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/26 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01) *C08F 8/12* (2006.01)
C08F 8/22 (2006.01) *C09D 127/18* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 214/262 (2013.01)
C08F 216/1475 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2024-7029288
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월27일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년08월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2023/054775
- (87) 국제공개번호 WO 2023/165912
 국제공개일자 2023년09월07일
- (30) 우선권주장
 22159375.9 2022년03월01일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
- (72) 발명자
 올다니 클라우디오
 이탈리아 20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
 토넬라 스테파노
 이탈리아 20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 이온 교환 기를 함유하는 플루오로중합체를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하는 특정 중합체 유도체를 사용하여 이온 교환 기를 포함하는 플루오로중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이온 교환 기를 갖는 플루오린화된 중합체 및 이온성 기를 포함하는 중합체 유도체를 포함하는 플루오로중합체 분산물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 259/08 (2013.01)

C08F 8/12 (2013.01)

C08F 8/22 (2013.01)

C09D 127/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가수분해성 기들을 포함하는 플루오로중합체[중합체(P)]를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 수성 매질 중에서, 적어도 1종의 라디칼 개시제 및 적어도 1종의 다작용성 분산제[분산제(D)]의 존재 하에,

- 테트라플루오로에틸렌, 및
- 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체를 유화 중합시키는 단계를 포함하고, 상기 분산제(D)는,
 - GPC에 의해 측정하는 경우 적어도 15000 및 최대 800000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖고;
 - 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬을 포함하고;
 - $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 분산제(D)는 GPC에 의해 측정하는 경우 3000 미만의 분자량을 갖는 분획이 실질적으로 존재하지 않도록 하는 분자량 및 분자량 분포를 갖는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산제(D)는 GPC에 의해 측정하는 경우 150000 내지 600000, 바람직하게는 180000 내지 500000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분산제(D)에서 이온성 기의 양이 분산제(D)의 중량에 대해 적어도 1.00 meq/g 및/또는 최대 2.50 meq/g인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 분산제(D)의 양이 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 분산제(D)는 적어도 1종의 기 $-SO_2X$ (식 중, X는 $-OX_a$ 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)를 함유하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위; 및 $-SO_2X$ 기가 존재하지 않는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 중합체인, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, $-SO_2X$ 기가 존재하지 않는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체가 테트라플루오로에틸렌인, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(P)는 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(P)는 적어도 1종의 $-SO_2X$ 기(식 중, X는 할로겐임)를 함유하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(P) 및 분산제(D)는

- 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_pSO_2X$ (식 중, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, p는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이고, 보다 바람직하게는 p는 1, 2 또는 3임)의 설폰일 할라이드 플루오로올레핀;

- 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (식 중, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이고, 보다 더 바람직하게는 m은 2임)의 설폰일 할라이드 플루오로비닐에테르;

- 화학식 $CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (식 중, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, w는 0 내지 2의 정수이고, R_{F1} 및 R_{F2} 는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 F, Cl 또는 1종 이상의 에테르 산소로 선택적으로 치환된 C_1-C_{10} 플루오로알킬 기이고, y는 0 내지 6의 정수이고; 바람직하게는 w는 1이고, R_{F1} 은 $-CF_3$ 이고, y는 1이고, R_{F2} 는 F임)의 설폰일 할라이드 플루오로알콕시비닐에테르;

- 화학식 $CF_2=CF-Ar-SO_2X$ (식 중, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, Ar은 C_5-C_{15} 방향족 또는 헤테로방향족 기임)의 설폰일 할라이드 방향족 플루오로올레핀

으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 $-SO_2X$ 기를 함유하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(P) 및 분산제(D)는

- 중합체(P) 또는 분산제(D)의 총 몰에 대해 50 내지 99 mol%의, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유래된 반복 단위;

- 중합체(P) 또는 분산제(D)의 총 몰에 대해 1 내지 50 mol%의,

(j) 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (식 중, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이고, 보다 더 바람직하게는 m은 2임)의 설폰일 할라이드 플루오로비닐에테르;

(jj) 화학식 $CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (식 중, X가 OX_a 이고, 분산제(D)에서 X는 OX_a 이고, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속이고, 중합체(P)에서 X는 할로겐, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, w는 0 내지 2의 정수이고, R_{F1} 및 R_{F2} 는 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 F, Cl 또는 1종 이상의 에테르 산소 원자로 선택적으로 치환된 C_1-C_{10} 플루오로알킬 기이고, y는 0 내지 6의 정수이고; 바람직하게는 w는 1이고, R_{F1} 은 $-CF_3$ 이고, y는 1이고, R_{F2} 는 F임)의 설폰일 할라이드 플루오로알콕시비닐에테르; 및

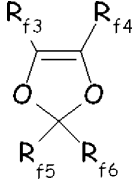
(jjj) 이들의 혼합물

로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래된 반복 단위; 및

- 중합체(P) 또는 분산제(D)의 총 몰에 대해 0 내지 40 mol%의, 테트라플루오로에틸렌과 상이한 적어도 1종의

수소화된 및/또는 플루오린화된 단량체, 바람직하게는 헥사플루오로프로필렌, 화학식 $CF_2=CFOR'_{f1}$ (식 중, R'_{f1} 은 C_1-C_6 퍼플루오로알킬임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르; 화학식 $CF_2=CFOCF_2OR'_{f2}$ (식 중, R'_{f2} 는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬, 또는 1종 이상의 에테르 기를 갖는 C_1-C_6 퍼플루오로옥시알킬임)의 퍼플루오로알킬-메톡시-비닐에테르를 포함하는 화학식 $CF_2=CFOR'_{f1}$ (식 중, R'_{f1} 은 1종 이상의 에테르 기를 갖는 C_2-C_{12} 퍼플루오로-옥시알킬임)의 퍼플루오로-옥시알킬비닐에테르; 하기 화학식의 플루오로디옥솔로 구성되는 군으로부터 선택된 퍼플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위:

[화학식]



(식 중, R_{f3} , R_{f4} , R_{f5} , R_{f6} 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 플루오린 원자, 1종 이상의 산소 원자를 선택적으로 포함하는 C_1-C_6 플루오로(할로)플루오로알킬임)

를 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 매질에서 적어도 1종의 라디칼 개시제 및 분산제(Dx)의 존재 하에 테트라플루오로에틸렌, 및 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고 Z는 C_1-C_4 알콕시 기임)로부터 선택된 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체를 유화 중합시켜 가수분해성 기들을 포함하는 중합체를 획득하고; 가수분해성 기를 가수분해하여 상응하는 이온성 기 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)를 획득함으로써 분산제(D)를 제조하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 분산제(Dx)는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 존재하는, 방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 분산제(Dx)는 분산제(D)인, 방법.

청구항 15

가수분해성 기들을 포함하는 플루오로중합체[중합체(P)]의 입자의 수성 분산물으로서, 상기 분산물은 적어도 1종의 분산제(D)를 포함하고, 상기 분산제(D)는,

- 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬을 포함하고,
- 적어도 15000 및 최대 800000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖고,
- $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하는, 수성 분산물.

청구항 16

분말형 물질[물질(PP)]로서 이온 형태의 중합체(P)를 획득하기 위한 방법으로서, 상기 방법은

- (1) 제15항의 수성 분산물을 제공하는 단계; 및
- (2) 이온 형태의 중합체(P)의 입자의 수성 분산물을 획득하기 위해, 상기 수성 분산물을 염기성 가수분해제와

접촉시켜 임의의 유의한 응집을 야기하지 않으면서 중합체(P)의 가수분해성 기를 상응하는 이온성 기로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계; 및

선택적으로 (3) 염기성 가수분해제의 잔류물 및/또는 다른 오염물을 적어도 부분적으로 제거하기 위해 단계 (2)의 말미에서 수득된 분산물을 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계; 및

(4): 물질(PP)을 수득하기 위해 단계 (2)의 말미 및 선택적 단계 (3)에서 수득된 분산물을 분무 건조시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 가수분해성 기가 기 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로겐 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)인, 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 단계 (2)와 단계 (4) 사이에서, 구체적으로는 선택적 단계 (3)이 존재할 때, 단계 (3)과 단계 (4) 사이에서 수행되는 추가 정제 단계를 포함하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 정제 단계가 투석, 전기투석 및 한외여과로부터 선택된 하나에 의해 수행되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 참조**

[0002] 본 출원은 2022년 3월 1일에 출원된 유럽 특허 출원 EP22159375.9에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전문은 모든 목적을 위해 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 특정 다작용성 중합체 유도체를 사용하여 플루오로중합체 분산물을 제조하는 방법, 및 이로부터 수득된 플루오로중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 플루오로중합체, 즉, 플루오린화된 백본을 갖는 중합체는 오랫동안 공지되어 왔으며, 몇몇 바람직한 특성, 예컨대, 내열성, 내화학적, 내후성, UV-안정성 등으로 인해 다양한 응용에서 사용되어 왔다. 이온 교환 기를 포함하는 플루오린화된 중합체는 예를 들어, 연료 전지 응용에 사용하기 위한 양성자 교환 막의 제조에 사용되어왔다.

[0006] 플루오로중합체를 제조하기 위해 빈번하게 사용되는 방법은 일반적으로 플루오린화된 계면활성제를 사용하는 것을 포함하는, 1종 이상의 플루오린화된 단량체의 수성 유화 중합을 포함한다. 빈번하게 사용되는 플루오린화된 계면활성제는 퍼플루오로옥탄산 및 이의 염, 구체적으로는 암모늄 퍼플루오로옥탄산을 포함한다.

[0007] 최근에, 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알칸산은 환경적인 문제를 일으키고 있다. 예를 들어, 퍼플루오로알칸산은 생물축적을 보인다는 것이 밝혀져 있다. 따라서, 이러한 화합물의 사용을 단계적으로 중단시키려는 노력을 기울이고 있고, 보다 바람직한 독성 프로파일을 갖는 대안적인 계면활성제를 사용하는 플루오로중합체 생성물을 제조하기 위한 방법이 개발되어 왔다.

[0008] **EP 0341716 A**(ASAHI GLASS CO LTD)(15/11/1989)는 수성 분산물을 제조하기 위한 프로세스로서, 수성 매질에서 플루오로올레핀으로부터 유래된 단위, 및 (i) 화학식 $-COOM$ 의 카복실레이트 기 또는 카복실산 기, (ii) 화학식 $-SO_3M$ 의 설포네이트 기 또는 설포산 기, 및 (iii) 포스포산 기 또는 화학식 $-PO_3M$ (식 중, M은 수소, 알칼리 금속, 4차 암모늄 기, 또는 4차 포스포늄 기임)의 포스포네이트 기, 및 (iv) 아미도 기일 수 있는 기를 갖는 친수성 측쇄를 갖는 단위를 포함하고, 1000 내지 500000, 구체적으로는 3000 내지 400000의 수준의 수 평균 분자량을 갖는 플루오린-함유 공중합체의 존재 하에 단량체가 유화 중합을 거치는 단계를 포함하는 프로세스에 관한 것이다. 중합되는 단량체는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 플루오로올레핀, 예컨대, 헥사플루오로프로필렌, 펜

타플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌 또는 비닐리덴플루오라이드이고, 비닐 화합물, 알릴 화합물, 플루오린화된 비닐 화합물 또는 플루오린화된 알릴 화합물이 바람직하며, 이는 이들의 중합이 우수한 내후성을 갖는 코팅 층을 제공할 수 있는 수성 분산물을 생성하기 때문이다.

- [0009] WO 2012/082707 A1(3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY)는 물, 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오로단량체, 및 적어도 1종의 올리고머성 플루오로설피드 화합물 및/또는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 중합 가능한 단량체성 플루오로설피드 화합물을 혼합함으로써 수득된 마이크로에멀전, 및 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오로단량체의 중합을 위한 이들의 용도를 개시한다. 올리고머성 및 중합 가능한 단량체성 플루오로설피드 화합물은 낮은 분자량을 갖고 설피드/설피네이트 작용기 $-SO_2M$ (식 중, M은 양이온임)의 존재를 특징으로 한다.
- [0010] WO 2018/167190 A1(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY SpA)(28/09/2018)는 수성 매질에서 적어도 1종의 라디칼 개시제 및 적어도 1종의 다작용성 분산제의 존재 하에 1종 이상의 플루오린화된 단량체를 유화 중합시키는 단계를 포함하는 플루오로중합체를 제조하기 위한 방법을 개시하며, 여기서, 분산제는,
 - [0011] - 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬을 포함하고,
 - [0012] - 상기 분산제에는 3000 미만의 분자량을 갖는 분획이 실질적으로 존재하지 않도록 하는 분자량 및 이의 분포를 갖고,
 - [0013] - 분산제의 중량에 대해 적어도 1.75 meq/g의 양의 $-SO_3X_a$, $-PO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하고, 여기서, 상기 분산제는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 사용된다. WO 2018/167190 A1는 구체적으로는 $-SO_3X_a$ 이온성 기를 포함하는 분산제(D)의 존재 하의 PTFE의 제조를 개시한다.
- [0014] WO 2018/167190 A1에 개시된 특정 다작용성 분산제의 사용은 계면활성제가 존재하지 않는 가수분해성 기를 포함하는 중합체의 분산물을 제공하기 위해 가수분해성 기를 포함하는 단량체를 수성 유화 중합시키기 위한 프로세스에서 유리하게 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

- [0015] 본 발명의 제1 목적은 가수분해성 기들을 포함하는 플루오로중합체[중합체(P)]를 제조하는 방법이며, 상기 방법은 수성 매질에서 적어도 1종의 라디칼 개시제 및 적어도 1종의 다작용성 분산제[분산제(D)]의 존재 하에,
 - [0016] - 테트라플루오로에틸렌, 및
 - [0017] - 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체를
 - [0018] 유화 중합시키는 단계를 포함하고, 상기 분산제(D)는,
 - [0019] - 적어도 15000 및 최대 800000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖고,
 - [0020] - 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬을 포함하고,
 - [0021] - $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함한다.
- [0022] 본 출원인은 놀랍게도 분산제(D)가 플루오린화된 사슬에 펜던트 기로서의 이온성 기의 존재로 인해, 이의 고분자량에도 불구하고, 수성 중합 환경에서 플루오로중합체의 효율적인 안정화를 보장하기에 충분한 표면 활성 효과 및 분산 능력을 보유하는 것을 발견하였다.
- [0023] 유리하게는, 분산제(D)는 3000 미만의 분자량을 갖는 분획이 실질적으로 존재하지 않도록 하는 분자량 및 분자량 분포를 갖는다.
- [0024] 분산제(D)에서 이온성 기는 분산제(D)의 중량에 대해 적어도 1.00 meq/g의 양으로 존재한다.
- [0025] 중합체(P)에서 가수분해성 기는 바람직하게는 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)로부터 선택된다.
- [0026] 분산제(D)는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 사용된다.

[0027] 본 발명의 유리한 구현예에서, 분산제(D)의 이온성 기는 유화 중합 프로세스의 생성물인 중합체(P)의 가수분해성 기로부터 획득될 수 있다. 이러한 구현예에서, 중합 프로세스의 말미에 중합체(P)는 분산제(D)의 잔류물을 제거하기 위한 임의의 정제 단계를 필요로 하지 않는다. 실제로, 분산제(D)의 존재는 유사한 화학적 특성으로 인해 중합체(P)의 특성에 임의의 해로운 영향을 미치지 않을 것이다.

[0028] 본 발명의 더욱 더 유리한 구현예에서, 분산제(D)는 프로세스의 말미에 획득되는 중합체(P)와 동일한 단량체 조성을 가지며, 유일한 차이점은 상기 정의된 바와 같이, 가수분해성 기 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ 대신에 이온성 기 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ 의 존재이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 정의

[0030] 표현 "플루오린화된 단량체"는 본원에서 적어도 1종의 플루오린 원자를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체를 나타내는 것으로 의도된다.

[0031] 분산제(D)를 포함하는 중합체 조성물과 관련하여 사용될 때 표현 "~로 본질적으로 구성되는"은 상기 중합체가 말단-기의 반복 단위의 총 몰에 대해 1 mol% 이하의, 불순물, 결함, 및 열거된 반복 단위 이외의 다른 거짓(spurious) 반복 단위를 함유함을 나타내는 것을 의미한다.

[0032] 중합체(P)

[0033] 본 발명의 방법은 수성 매질에서 테트라플루오로에틸렌, 및 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체를 유화 중합시키는 단계를 포함한다. 가수분해성 기는 $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0034] 중합체(P)는 바람직하게는 적어도 1종의 가수분해성 기 $-SO_2X$ (식 중, X는 할로젠임)를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체(이하 [단량체(A)]로 지칭됨)로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.

[0035] 적합한 단량체(A)의 비제한적인 예는

[0036] - 화학식 $CF_2=CF(CF_2)_pSO_2X$ (식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, p는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 정수이고, 보다 바람직하게는 p는 1, 2 또는 3임)의 설포닐 할라이드 플루오로올레핀;

[0037] - 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_mSO_2X$ (식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 및 4의 정수이고, 보다 더 바람직하게는 m은 2임)의 설포닐 할라이드 플루오로비닐에테르;

[0038] - 화학식 $CF_2=CF-(OCF_2CF(R_{F1}))_w-O-CF_2(CF(R_{F2}))_ySO_2X$ (식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, w는 0 내지 2의 정수이고, R_{F1} 및 R_{F2} 는 서로 동일하거나 상이하고 독립적으로 F, Cl 또는 1종 이상의 에테르 산소 원자로 선택적으로 치환된 C₁-C₁₀ 플루오로알킬 기이고, y는 0 내지 6의 정수이고; 바람직하게는 w는 1이고, R_{F1} 은 $-CF_3$ 이고, y는 1이고, R_{F2} 는 F임)의 설포닐 할라이드 플루오로알콕시비닐에테르;

[0039] - 화학식 $CF_2=CF-Ar-SO_2X$ (식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, Ar은 C₅-C₁₅ 방향족 또는 헤테로방향족 기임)의 설포닐 할라이드 방향족 플루오로올레핀

[0040] 로 구성되는 군으로부터 선택된다.

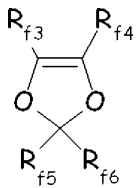
[0041] 바람직하게는, 단량체(A)는 화학식 $CF_2=CF-O-(CF_2)_m-SO_2F$ (식 중, m은 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4의 정수임)의 설포닐 플루오라이드 플루오로비닐에테르의 군으로부터 선택된다.

[0042] 보다 바람직하게는, 단량체(A)는 $CF_2=CFOCF_2CF_2-SO_2F$ (퍼플루오로-5-설포닐플루오라이드-3-옥사-1-펜텐)이다.

[0043] 추가의 플루오린화된 단량체는 중합 프로세스 동안 존재하고 중합체(P)에 혼입될 수 있다.

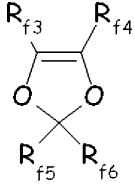
[0044] 적합한 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체의 비제한적인 예는 하기와 같다:

- [0045] - C₂-C₈ 퍼플루오로올레핀, 예컨대, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로이소부틸렌;
- [0046] - C₂-C₈ 수소-함유 플루오로올레핀, 예컨대, 트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌;
- [0047] - C₂-C₈ 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 아이오도-함유 플루오로올레핀, 예컨대, 클로로트리플루오로에틸렌 및 브로모트리플루오로에틸렌;
- [0048] - 화학식 CF₂=CFOR_{f1}(식 중, R_{f1}은 C₁-C₆ 플루오로알킬, 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇임)의 플루오로알킬비닐에테르;
- [0049] - 구체적으로는 화학식 CF₂=CFOCF₂OR_{f2}의 플루오로메톡시알킬비닐에테르(식 중, R_{f2}는 C₁-C₃ 플루오로(옥시)알킬기, 예컨대, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂-O-CF₃ 및 -CF₃임)를 포함하는, 화학식 CF₂=CFOX₀(식 중, X₀은 1종 이상의 에테르계 산소 원자를 포함하는 C₁-C₁₂ 플루오로옥시알킬 기임)의 플루오로옥시알킬비닐에테르;
- [0050] - 하기 화학식의 플루오로디옥솔:



- [0051] (식 중, R_{f3}, R_{f4}, R_{f5}, R_{f6} 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 플루오린 원자, C₁-C₆ 플루오로(할로)플루오로알킬(선택적으로 1종 이상의 산소 원자를 포함함), 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -OCF₃, -OCF₂CF₂OCF₃임).
- [0053] 본 발명의 방법에 사용하는 바람직한 플루오린화된 단량체는, 테트라플루오로에틸렌 이외에, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드를 포함한다.
- [0054] 중합체(P)는 바람직하게는 하기를 포함하거나 이로 본질적으로 구성되는 중합체로부터 선택된다:
- [0055] - 중합체(P)의 총 몰에 대해, 50 내지 99 mol%, 바람직하게는 50 내지 98 mol%, 심지어 5 내지 95 mol%의, 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로부터 유래된 반복 단위;
- [0056] - 중합체(P)의 총 몰에 대해 1 내지 50 mol%, 바람직하게는 2 내지 50 mol%, 심지어 5 내지 50 mol%의,
- [0057] (j) 화학식 CF₂=CF-O-(CF₂)_mSO₂X(식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 및 4의 정수이고, 보다 더 바람직하게는 m은 2임)의 설포닐 할라이드 플루오로비닐에테르;
- [0058] (jj) 화학식 CF₂=CF-(OCF₂CF(R_{f1}))_w-O-CF₂(CF(R_{f2}))_ySO₂X(식 중, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, w는 0 및 2의 정수이고, R_{f1} 및 R_{f2}는 서로 동일하거나 상이하고 독립적으로 F, Cl 또는 1종 이상의 에테르 산소 원자로 선택적으로 치환된 C₁-C₁₀ 플루오로알킬 기이고, y는 0 내지 6의 정수이고; 바람직하게는 w는 1이고, R_{f1}은 -CF₃이고, y는 1이고, R_{f2}는 F임)의 설포닐 할라이드 플루오로알콕시비닐에테르; 및
- [0059] (jjj) 이들의 혼합물
- [0060] 로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래된 반복 단위; 및
- [0061] - 중합체(P)의 총 몰에 대해 0 내지 45 mol%, 바람직하게는 0 내지 40 mol%, 심지어 0 내지 25 mol%의, TFE와 상이한 적어도 1종의 수소화된 및/또는 플루오린화된 단량체, 바람직하게는 일반적으로 헥사플루오로프로필렌, 화학식 CF₂=CFOR'_{f1}(식 중, R'_{f1}은 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬, 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르; 예를 들어, 화학식 CF₂=CFOCF₂OR'_{f2}(식 중, R'_{f2}는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬, 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, 또는 -C₂F₅-O-CF₃과 같은, 1종 이상의 에테르 기를 갖는 C₁-C₆ 퍼플루오로옥시알킬임)의 퍼플루오로알킬-메톡시-비닐에테르를 포함하는, 화학식 CF₂=CFOR'₀₁(식 중, R'₀₁은 1종 이상의 에테르 기를 갖는 C₂-C₁₂ 퍼플루오로-옥시

알킬임)의 퍼플루오로-옥시알킬비닐에테르; 하기 화학식의 플루오로디옥솔:



[0062]

[0063]

(식 중, R_{f3} , R_{f4} , R_{f5} , R_{f6} 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 플루오린 원자, 1종 이상의 산소 원자를 선택적으로 포함하는 C_1 - C_6 플루오로(할로)플루오로알킬, 예를 들어, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-OCF_3$, $-OCF_2CF_2OCF_3$, 바람직하게는 $-OCF_3$ 임)

[0064]

로 구성되는 군으로부터 선택된, 퍼플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위.

[0065]

특정 구현예에 따르면, 중합체(P)는

[0066]

(1) 50 내지 95 mol%, 바람직하게는 55 내지 93 mol%의, TFE로부터 유래된 반복 단위;

[0067]

(2) 5 내지 50 mol%, 바람직하게는 7 내지 45 mol%의, 상기 상술된 바와 같은 $-SO_2X$ 기-함유 단량체(A)로부터 유래된 반복 단위;

[0068]

(3) 0 내지 25 mol%, 바람직하게는 0 내지 20 mol%의, 상기 상술된 바와 같은, TFE와 상이한 플루오린화된 단량체(들)로부터 유래된 반복 단위

[0069]

를 포함하거나, 이로 본질적으로 구성되거나, 이로 구성된다.

[0070]

중합체(P)는 일반적으로 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우, 적어도 50000, 바람직하게는 적어도 85000, 보다 바람직하게는 적어도 100000의 중량 평균 분자량(M_w)을 보유한다.

[0071]

용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우, 중합체(P)의 중량 평균 분자량(M_w)은 일반적으로 최대 700000, 바람직하게는 최대 600000, 보다 바람직하게는 최대 500000이다. 중합체(P)의 대부분의 응용에 적합한 범위는 예를 들어, 150000 내지 600000, 바람직하게는 180000 내지 500000이다.

[0072]

바람직하게는 중합체(P)는 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우, 적어도 50000, 바람직하게는 적어도 90000 및/또는 유리하게는 최대 500000, 바람직하게는 최대 450000의 수 평균 분자량을 갖는다. GPC 방법은 실험 섹션에 상세히 설명된다.

[0073]

분산제(D)

[0074]

다작용성 분산제(D)는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬, 및 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함한다. 분산제(D)는 불포화된 탄소-탄소 결합을 함유하지 않는다.

[0075]

분산제(D)는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 사용된다.

[0076]

유화 중합 프로세스에서 분산제(D)의 양은 수성 매질의 총 중량에 대해 적어도 0.05 wt%, 바람직하게는 적어도 0.10 wt% 및 유리하게는 최대 4.00 wt%, 바람직하게는 최대 3.50 wt%, 보다 더 바람직하게는 최대 3.00 wt%이다. 실제 범위는 수성 매질의 총 중량에 대해 0.10 wt% 내지 2.75 wt%, 바람직하게는 0.25 wt% 내지 2.00 wt%, 심지어 0.50 wt% 내지 1.75 wt%이다. 특정 구현예에서, 분산제(D)는 수성 매질의 총 중량에 대해 0.25 wt% 내지 1.50 wt%의 양으로 존재한다.

[0077]

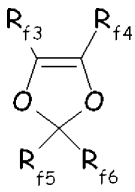
중합은 일반적으로 분산제(D)의 존재 하에 개시되지만, 중합 동안 추가의 분산제(D)를 첨가하는 것은 배제되지 않는다(그러나 이는 일반적으로 필요하지 않을 것이다).

[0078]

분산제(D)는 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우 적어도 15000의 중량 평균 분자량(M_w)을 갖는다. GPC 방법은 실험 섹션에 상세히 설명된다.

- [0079] 분산제(D)의 중량 평균 분자량(M_w)에 대한 상한 경계는 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우, 분산제(D)가 적절한 분산성을 가질 수 있게 하는 분산제의 중량당 이온성 기의 양을 갖는다면, 특별히 중요하지 않다.
- [0080] 그럼에도 불구하고, 분산제(D)의 중량 평균 분자량에 대한 실제 범위는 일반적으로 최대 800000, 최대 600000, 바람직하게는 최대 500000, 보다 바람직하게는 최대 400000인 것으로 이해된다.
- [0081] 바람직하게는 분산제(D)는 적어도 20000, 바람직하게는 적어도 25000, 유리하게는 적어도 50000, 적어도 100000 또는 심지어 적어도 150000의 중량 평균 분자량을 갖는다.
- [0082] 50000 내지 400000, 심지어 150000 내지 400000의 중량 평균 분자량을 갖는 분산제로 구체적으로 우수한 결과가 얻어졌다.
- [0083] 분산제(D)는 유리하게는 7000 내지 500000, 바람직하게는 25000 내지 400000, 심지어 50000 내지 250000의 수 평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다.
- [0084] 유리하게는, 분산제(D)는, 분산제(D)에 3000 미만의 분자량을 갖는 분획이 실질적으로 존재하지 않도록 하는 분자량 및 분자량 분포를 갖는 중합체이다.
- [0085] 3000 미만의 분자량을 갖는 분획의 실질적인 부재의 결정은 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC 기술을 이용하여 수행될 수 있다. GPC 방법은 실험 섹션에 상세히 설명된다.
- [0086] 분산제(D) 및 3000 미만의 분자량을 갖는 분획과 관련하여 표현 "실질적으로 존재하지 않는"은 상기 분획이 최대 0.03 wt%, 바람직하게는 최대 0.01 wt%의 양으로 존재하고, 보다 바람직하게는 이들이 상기에서 상세히 기재된 바와 같이 GPC 기술을 통해 검출될 수 없음을 의미하는 것으로 의도된다.
- [0087] 분산제(D)는 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함한다. 1가 금속은 전형적으로 알칼리 금속의 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 이는 소듐 또는 포타슘이다.
- [0088] 바람직하게는 분산제(D)는 $-SO_3X_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속으로부터 선택됨)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함한다.
- [0089] 분산제(D)에서 상기 이온성 기의 양은 일반적으로 분산제(D)의 중량에 대해 적어도 1.00 meq/g, 적어도 1.10 meq/g, 바람직하게는 적어도 1.20 meq/g, 보다 바람직하게는 적어도 1.30 meq/g이다. 1.00 meq/g 미만의 이온성 기의 양을 보유하는 분산제(D)는, 수성 상에 가용화되고 안정화/계면활성제-유사 효과를 생성하기에 충분한 극성이 결여된 것으로 여겨진다. 분산제(D)에서 상기 이온성 기의 최대량에 따른 실질적인 제한은 없다. 상기 이온성 기는 일반적으로 최대 2.50 meq/g, 바람직하게는 최대 2.20 meq/g, 보다 바람직하게는 최대 2.00 meq/g의 양으로 존재하는 것으로 일반적으로 이해된다.
- [0090] 분산제(D)는 에틸렌계 불포화 작용성 단량체[단량체(X)]로부터 유래된 반복 단위에 공유 결합된 펜던트 기로서 상기 이온성 기를 포함한다.
- [0091] 분산제(D)는 1종 이상의 단량체(X)로부터 유래된 반복 단위로 본질적으로 구성될 수 있거나, 이는 1종 이상의 단량체(X)로부터 유래된 반복 단위 및 단량체(X)와 상이한 1종 이상의 추가 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0092] 일반적으로, 단량체(X)는 플루오린화된 단량체이고; 단량체(X)와 상이한 1종 이상의 추가 단량체는 플루오린화된 단량체일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 분산제(D)는 $-SO_3X_a$ 기들을 포함하는 중합체이다.
- [0094] 분산제(D)는 $-SO_3X_a$ 기를 포함하는 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위로 본질적으로 구성될 수 있다. 대안적으로, 분산제(D)는 $-SO_3X_a$ 기를 포함하는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 반복 단위 및 $-SO_3X_a$ 기를 함유하지 않는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0095] $-SO_3X_a$ 기를 포함하는 단량체와 관련하여 표현 "~로부터 유래된 반복 단위"는 i) 상기 단량체의 중합으로부터 유

래된/직접 수득되는 바와 같은 반복 단위 및 ii) $-SO_3X_a$ 기에 대한 작용성 기 전구체를 포함하는 단량체를 중합하고, 이후에, 중합체의 개질 및/또는 예를 들어, 가수분해에 의한 중합체의 후-처리로부터 유래된/수득된 반복 단위 둘 모두를 포괄하는 것으로 의도된다. 다시 말해서, $-SO_3X_a$ 기를 포함하는 1종 이상의 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 분산제는 $-SO_2X$ 기를 포함하는 단량체를 중합한 후 이를 가수분해함으로써 수득될 수 있다. 의심의 여지를 없애기 위해, 분산제(D)는 이온성 $-SO_3X_a$ 기를 함유한다.

- [0096] $-SO_3X_a$ 기들을 포함하는 적합한 분산제(D)는
 - [0097] - 적어도 1종의 $-SO_2X$ 기(식 중, X는 할로젠(예를 들어, F) 또는 $-OX_a$ (X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)임)를 함유하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체; 및
 - [0098] - $-SO_2X$ 기가 존재하지 않는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체(하기에서 [단량체(B)])로부터 유래된 반복 단위
 - [0099]로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 중합체이다.
 - [0100] 분산제(D)의 제조에 적합한 적어도 1종의 $-SO_2X$ 기를 함유하는 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체는 상술된 단량체(A)(식 중, X는 할로젠(예를 들어, F) 또는 $-OX_a$ (X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)임)로 구성되는 목록으로부터 선택될 수 있다.
 - [0101] 구 "적어도 1종의 단량체"는 유형 (A) 및 (B) 둘 모두의 단량체와 관련하여 1종 이상의 각 유형의 단량체가 분산제(D)에 존재할 수 있음을 나타내도록 본원에서 사용된다. 하기에서 용어 단량체는 주어진 유형의 1종의 단량체 및 1종 초과 단량체 둘 모두를 지칭하는 데 사용될 것이다.
 - [0102] 유형 (B)의 적합한 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체의 비제한적인 예는 하기와 같다:
 - [0103] - C_2-C_8 퍼플루오로올레핀, 예컨대, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로이소부틸렌;
 - [0104] - C_2-C_8 수소-함유 플루오로올레핀, 예컨대, 트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로필렌, 및 헥사플루오로이소부틸렌;
 - [0105] - C_2-C_8 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 아이오도-함유 플루오로올레핀, 예컨대, 클로로트리플루오로에틸렌 및 브로모트리플루오로에틸렌;
 - [0106] - 화학식 $CF_2=CFOR_{f1}$ (식 중, R_{f1} 은 C_1-C_6 플루오로알킬, 예를 들어, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 임)의 플루오로알킬비닐에테르;
 - [0107] - 특히 화학식 $CF_2=CFOCF_2OR_{f2}$ (식 중, R_{f2} 는 C_1-C_3 플루오로(옥시)알킬 기, 예컨대 $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2O-CF_3$ 및 $-CF_3$ 임)의 플루오로메톡시알킬비닐에테르를 포함하는, 화학식 $CF_2=CFOX_0$ (식 중, X_0 은 1종 이상의 에테르계 산소 원자를 포함하는 C_1-C_{12} 플루오로옥시알킬 기임)의 플루오로옥시알킬비닐에테르;
 - [0108] - 하기 화학식의 플루오로디옥솔:
- 
- [0109] (식 중, R_{f3} , R_{f4} , R_{f5} , R_{f6} 은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 플루오린 원자, 1종 이상의 산소 원자를 선택적으로 포함하는 C_1-C_6 플루오로(할로)플루오로알킬, 예를 들어, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-OCF_3$, $-OCF_2CF_2OCF_3$ 임).
 - [0111] 바람직하게는 단량체(B)는 하기 중에서 선택된다
 - [0112] - 테트라플루오로에틸렌 및/또는 헥사플루오로프로필렌으로부터 선택된 C_2-C_8 퍼플루오로올레핀;

- [0113] - 트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 및 비닐 플루오라이드로부터 선택된 C₂-C₈ 수소-함유 플루오로올레핀; 및
- [0114] - 이들의 혼합물.
- [0115] 보다 바람직하게는, 단량체(B)는 테트라플루오로에틸렌이다.
- [0116] 바람직한 구현예에서, 분산제(D)는, -SO₃X_a 작용기들을 포함하고, 적어도 1종의 -SO₃X_a 기를 함유하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체로부터 및 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체(B)로부터 유래된 반복 단위로 본질적으로 구성되거나 이로 구성되는 플루오린화된 중합체이다.
- [0117] 특정 구현예에 따르면, 분산제(D)의 적어도 1종의 단량체(B)는 TFE이다.
- [0118] 바람직한 분산제(D)는 하기를 포함하거나, 이로 본질적으로 구성되는 중합체로 구성되는 군으로부터 선택된다:
- [0119] - 분산제(D)의 총 몰에 대해 50 내지 99 mol%, 바람직하게는 50 내지 98 mol%, 심지어 50 내지 95 mol%의, 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로부터 유래된 반복 단위;
- [0120] - 분산제(D)의 총 몰에 대해 1 내지 50 mol%, 바람직하게는 2 내지 50 mol%, 심지어 5 내지 50 mol%의,
- [0121] (j) 화학식 CF₂=CF-O-(CF₂)_mSO₂X(식 중, X는 OX_a(X_a는 상기 상술된 바와 같음)이거나, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, m은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 정수이고, 보다 더 바람직하게는 m은 2임)의 설포닐 할라이드 플루오로비닐에테르;
- [0122] (jj) 화학식 CF₂=CF-(OCF₂CF(R_{F1}))_w-O-CF₂(CF(R_{F2}))_ySO₂X(식 중, X는 OX_a(X_a는 상기 상술된 바와 같음)이거나, X는 할로젠, 바람직하게는 F 또는 Cl, 보다 바람직하게는 F이고, w는 0 내지 2의 정수이고, R_{F1} 및 R_{F2}는 서로 동일하거나 상이하고 독립적으로 F, Cl 또는 1종 이상의 에테르 산소 원자로 선택적으로 치환된 C₁-C₁₀ 플루오로알킬기이고, y는 0 내지 6의 정수이고; 바람직하게는 w는 1이고, R_{F1}은 -CF₃이고, y는 1이고, R_{F2}는 F임)의 설포닐 할라이드 플루오로알콕시비닐에테르; 및
- [0123] (jjj) 이들의 혼합물
- [0124] 로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체로부터 유래된 반복 단위; 및
- [0125] - 분산제(D)의 총 몰에 대해 0 내지 45 mol%, 바람직하게는 0 내지 40 mol%, 심지어 0 내지 25 mol%의, TFE와 상이한 적어도 1종의 수소화된 및/또는 플루오린화된 단량체, 바람직하게는 퍼플루오린화된 단량체, 일반적으로, 핵사플루오로프로필렌, 화학식 CF₂=CFOR'_{f1}(식 중, R'_{f1}은 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬, 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇임)의 퍼플루오로알킬비닐에테르; 예를 들어, 화학식 CF₂=CFOCF₂OR'_{f2}(식 중, R'_{f2}는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬, 예를 들어, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 또는 -C₂F₅-O-CF₃과 같은 1종 이상의 에테르 기를 갖는 C₁-C₆ 퍼플루오로옥시알킬임)의 퍼플루오로알킬-메톡시-비닐에테르를 포함하는, 화학식 CF₂=CFOR'₀₁(식 중, R'₀₁은 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C₂-C₁₂ 퍼플루오로-옥시알킬임)의 퍼플루오로-옥시알킬비닐에테르로 구성되는 군으로부터 선택된 퍼플루오린화된 단량체로부터 유래된 반복 단위.
- [0126] 특정 구현예에 따르면, 바람직한 분산제(D)는 하기를 포함하거나 이로 본질적으로 구성된다
- [0127] - 50 내지 95 mol%, 바람직하게는 55 내지 93 mol%의, TFE로부터 유래된 반복 단위;
- [0128] - 5 내지 50 mol%, 바람직하게는 7 내지 45 mol%의, -SO₂X 기-함유 단량체(들), 단량체(A)로부터 유래된 반복 단위;
- [0129] - 0 내지 25 mol%, 바람직하게는 0 내지 20 mol%의, TFE와 상이한 플루오린화된 단량체(들), 단량체(B)로부터 유래된 반복 단위.
- [0130] 본 발명의 유리한 구현예에서, 중합체(P) 및 분산제(D) 둘 모두는 하기를 포함한다:
- [0131] - 50 내지 95 mol%, 바람직하게는 55 내지 93 mol%의, TFE로부터 유래된 반복 단위;
- [0132] - 5 내지 50 mol%, 바람직하게는 7 내지 45 mol%의, -SO₂X 기-함유 단량체(들), 단량체(A)로부터 유래된 반복

단위;

- [0133] - 0 내지 25 mol%, 바람직하게는 0 내지 20 mol%의, TFE와 상이한 플루오린화된 단량체(들), 단량체(B)로부터 유래된 반복 단위.
- [0134] 본 발명의 특정 구현예에서, 분산제(D)는 중합체(P)와 동일한 몰 조성을 갖는다.
- [0135] 본 발명의 매우 유리한 구현예에서, 중합체(P)는 가수분해성 기의 가수분해 후, 추가 중합 프로세스에서 분산제로서 사용된다.
- [0136] 따라서, 본 발명의 방법은 중합체(P)를 회수하는 단계, 가수분해 가능한 $-SO_2X$ 기를 가수분해하여 $-SO_3X_a$ 기를 획득하여 분산제(D)를 획득하는 단계를 포함한다.
- [0137] 본 발명의 방법은 이에 따라,
- [0138] 수성 매질에서 적어도 1종의 라디칼 개시제 및 분산제[분산제(D_x)]의 존재 하에
- [0139] - 테트라플루오로에틸렌, 및
- [0140] - $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)로부터 선택된 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체
- [0141] 를 유화 중합시켜 가수분해성 기들을 포함하는 중합체를 획득하는 단계;
- [0142] 가수분해성 기를 가수분해하여 상응하는 이온성 기 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)를 획득함으로써 분산제(D)를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0143] 분산제(D_x)는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 존재한다.
- [0144] 분산제(D)는 플루오로중합체를 제조하기 위해 당 분야에 공지된 임의의 분산제일 수 있다. 유리하게는, 분산제(D_x)는 분산제(D)이다.
- [0145] 따라서, 유리한 구현예에서, 본 발명의 방법은 수성 매질에서, 적어도 1종의 라디칼 개시제, 및 15000 내지 800000의 중량 평균 분자량을 갖고 1종 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 백본 사슬을 포함하고 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 구성되는 균으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하는 분산제(D_x)의 존재 하에
- [0146] - 테트라플루오로에틸렌, 및
- [0147] - $-SO_2X$ 및 $-COOZ$ (식 중, X는 할로젠 원자이고, Z는 C1-C4 알콕시 기임)로부터 선택된 적어도 1종의 가수분해성 기를 포함하는 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 플루오린화된 단량체
- [0148] 를 유화 중합시켜 가수분해성 기들을 포함하는 중합체를 획득하고,
- [0149] 가수분해성 기를 가수분해하여 상응하는 이온성 기 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 암모늄 기 또는 1가 금속임)를 획득함으로써
- [0150] 분산제(D)를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0151] 분산제(D_x)는 용리제로서 디메틸아세트아미드를 사용하여 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC에 의해 측정하는 경우 3000 미만의 분자량을 갖는 분획이 실질적으로 존재하지 않도록 하는 분자량 및 분자량 분포를 갖는다. GPC 방법은 실험 섹션에 상세히 설명된다.
- [0152] 분산제(D_x)에서 이온성 기는 분산제(D_x)의 중량에 대해 적어도 1.00 meq/g의 양으로 존재한다.
- [0153] 분산제(D_x)는 수성 매질의 총 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5.00 wt%의 양으로 유화 중합 매질에 존재한다.
- [0154] 분산제(D_x)는 프로세스의 말미에 획득된 분산제(D)와 동일한 단량체 조성, 평균 분자량 및 분자량 분포를 갖는다.
- [0155] 분산제(D)뿐만 아니라 중합체(P)는 당 분야에 공지된 임의의 중합 프로세스에 의해 제조될 수 있다. 이러한 중합체의 적합한 제조 프로세스는 예를 들어, **US 4940525**(THE DOW CHEMICAL COMPANY)(10/07/1990), **EP 1323751**

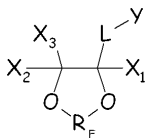
A(SOLVAY SOLEXIS SPA)(02/07/2003), EP 1172382 A(SOLVAY SOLEXIS SPA)(16/11/2002)에 기술된 것이다.

- [0156] 수성 유화 중합은 10°C 내지 150°C, 바람직하게는 20°C 내지 130°C의 온도에서 수행될 수 있고, 압력은 전형적으로 2 내지 60 bar, 구체적으로는 5 내지 45 bar이다.
- [0157] 반응 온도는 예를 들어, 분자량 분포에 영향을 주기 위해, 즉, 넓은 분자량 분포를 얻기 위해 또는 이봉 또는 다봉 분자량 분포를 얻기 위해 중합 동안 달라질 수 있다.
- [0158] 중합 매질의 pH는 pH 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 10의 범위일 수 있다.
- [0159] 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법은 수성 매질 중에서 적어도 1종의 라디칼 개시제, 즉 에틸렌계 불포화 단량체의 자유 라디칼 중합을 개시한다고 공지된 개시제 중 임의의 것의 존재 하에 수행된다. 적합한 라디칼 개시제는 구체적으로는 과산화물과 아조 화합물 및 산화환원 기반 개시제를 포함한다. 과산화물 개시제의 구체적인 예는 과산화수소, 소듐 또는 바륨 퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드 예컨대, 디아세틸퍼옥사이드, 디석신일 퍼옥사이드, 디프로피오닐퍼옥사이드, 디부틸퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 디-ter-부틸-퍼옥사이드, 벤조일아세틸 퍼옥사이드, 디글루타르산 퍼옥사이드 및 디라우릴퍼옥사이드, 및 추가 과산 및 이의 염, 예를 들어, 암모늄, 소듐 또는 포타슘 염을 포함한다. 과산의 예는 퍼아세트산을 포함한다. 과산의 에스테르가 마찬가지로 사용될 수 있고, 이의 예는 tert.-부틸퍼옥시아세테이트 및 tert.-부틸퍼옥시피발레이트를 포함한다. 무기 개시제의 예는 예를 들어, 퍼셀페이트, 퍼망간산 또는 망간산 또는 망간산의 암모늄-, 알칼리- 또는 알칼리 토류- 염을 포함한다. 퍼셀페이트 개시제, 예를 들어, 암모늄 퍼셀페이트(APS)는 그 자체로 사용될 수 있거나 환원제와 조합하여 사용될 수 있다. 적합한 환원제는 예를 들어, 암모늄 바이설파이트 소듐 메타바이설파이트 등의 바이설파이트, 예를 들어, 암모늄, 포타슘 또는 소듐 티오설파이트 등의 티오설파이트, 하이드라진, 아조디카복실레이트 및 아조디카복실디아미드(ADA)를 포함한다. 사용될 수 있는 추가 환원제는 히드록시메탄 소듐 설피네이트(론갈리트(rongalite)) 또는 플루오로알킬 설피네이트, 예컨대, US 5285002에 개시된 것을 포함한다. 환원제는 전형적으로 퍼셀페이트 개시제의 반감기를 감소시킨다. 추가로, 금속 염 촉매, 예를 들어, 구리, 철 또는 은 염 등이 첨가될 수 있다.
- [0160] 개시제의 양은 0.01 wt%(생성될 플루오로중합체 기준) 내지 1.00 wt%일 수 있다. 여전히, 개시제의 양은 생성될 플루오로중합체를 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 0.50 wt%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.30 wt%이다.
- [0161] 수성 유화 중합은 기타 물질, 예컨대, 구체적으로는 파라핀 왁스, 완충제 및 바람직한 경우, 착물 형성제 또는 사슬 이동제의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0162] 사용될 수 있는 사슬 이동제의 예는 디메틸 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알칸, 예컨대, 에탄, 프로판 및 n-펜탄, 할로겐화된 탄화수소, 예컨대, CCl₄, CHCl₃ 및 CH₂Cl₂ 및 히드로플루오로탄소 화합물, 예컨대, CH₂F-CF₃(R134a)를 포함한다. 추가로, 에스테르, 예컨대, 에틸아세테이트, 말론산 에스테르가 본 발명의 방법에서 사슬 이동제로서 효과적일 수 있다.
- [0163] 추가로, 본 발명의 방법의 수성 유화 중합은, 이온성기가 없는 특정 플루오린화된 유체의 존재 하에 수행될 수 있는데, 이는 전형적으로 나노크기(50 nm 미만, 바람직하게는 30 nm 미만의 평균 크기)의 소적의 형성을 가능하게 하고, 유리하게는 분산제(D)의 존재에 의해 수성 분산물 중에서 안정화된다.
- [0164] 본 발명의 방법이 상기에 상세히 기술된 바와 같이, 플루오린화된 유체의 존재 하에 수행되는 경우, 먼저 분산제(D)와 상기 유체를 수성 매질 중에서 균질하게 혼합하고, 이후 이렇게 획득된, 중합 매질 중의 분산제(D)와 상기 유체의 수성 혼합물을 공급하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 기술은, 이러한 사전 혼합물이 분산제(D)를 포함하는 수성 상 중에서 상기 유체의 에멀전의 제조를 유리하게 가능하게 할 수 있기 때문에 구체적으로는 유리하며, 여기서 이러한 에멀전은 바람직하게는 50 nm 미만, 보다 바람직하게는 40 nm 미만, 보다 더 바람직하게는 30 nm 미만의 평균 크기를 갖는 상기 유체의 분산된 소적을 포함한다.
- [0165] 이러한 구현예에 따라 사용될 수 있는 유체는 바람직하게는 반복 단위(R1)을 포함하는 (피)플루오로폴리에테르이고, 상기 반복 단위는 주 사슬 내의 적어도 1종의 에테르 연결 및 적어도 1종의 플루오린 원자를 포함한다(플루오로폴리옥시알켄 사슬). 바람직하게는 (피)플루오로폴리에테르의 반복 단위 R1은,
- [0166] (I) -CFX-O-(식 중, X는 -F 또는 -CF₃임); 및
- [0167] (II) -CF₂-CFX-O-(식 중, X는 -F 또는 -CF₃임); 및

- [0168] (III) $-CF_2-CF_2-CF_2-O-$; 및
- [0169] (IV) $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-$; 및
- [0170] (V) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ (식 중, j 는 0 및 1로부터 선택된 정수이고, Z 는 상기 부류 (I) 내지 (IV) 중에서 선택된 1 내지 10개의 반복 단위를 포함하는 플루오로폴리옥시알켄 사슬임);
- [0171] 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0172] (퍼)플루오로폴리에테르가 상이한 유형의 반복 단위 R_1 을 포함하는 경우, 유리하게는 상기 반복 단위는 플루오로폴리옥시알켄 사슬을 따라서 무작위로 분포된다.
- [0173] 바람직하게는 (퍼)플루오로폴리에테르는 본 명세서 하기의 화학식 I-p를 따르는 화합물이다:
- [0174] [화학식 I-p]
- [0175] $T_1-(CFX)_p-O-R_f-(CFX)_{p'}-T_2$
- [0176] [식 중,
- [0177] - X 각각은 독립적으로 F 또는 CF_3 이고;
- [0178] - 서로 동일하거나 상이한 p 및 p' 는 0 내지 3의 정수이고;
- [0179] - R_f 는 반복 단위 R° 를 포함하는 플루오로폴리옥시알켄 사슬이고, 상기 반복 단위는,
- [0180] (i) $-CFXO-$ (식 중, X 는 F 또는 CF_3 임),
- [0181] (ii) $--CF_2CFXO-$ (식 중, X 는 F 또는 CF_3 임),
- [0182] (iii) $-CF_2CF_2CF_2O-$,
- [0183] (iv) $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$,
- [0184] (v) $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ (식 중, j 는 0 내지 1로부터 선택된 정수이고, Z 는 일반 화학식 $-OR_f'T_3$ 의 기이고, R_f' 는 0 내지 10의 반복 단위 수를 포함하는 플루오로폴리옥시알켄 사슬이고, 상기 반복 단위는 $-CFXO-$, $-CF_2CFXO-$, $-CF_2CF_2CF_2O-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ 중에서 선택되고, X 각각은 각각 독립적으로 F 또는 CF_3 이고; T_3 은 C_1-C_3 퍼플루오로알킬 기임)
- [0185] 및 이들의 혼합물
- [0186] 로 구성되는 군 중에서 선택되고;
- [0187] - 서로 동일하거나 상이한 T_1 및 T_2 는 H , 할로겐 원자, C_1-C_3 플루오로알킬 기(선택적으로 1종 이상의 H 또는 플루오린과 상이한 할로겐 원자를 포함함)임].
- [0188] 일반적으로 말하면, 본 발명의 방법은 1000 미만의 분자량을 갖는 플루오린화된 유화제의 실질적인 부재 하에 수행된다.
- [0189] 플루오린화된 유화제와 관련하여 사용되는 경우, 표현 "실질적인 부재"는 중합에 어떠한 계면활성제도 의도적으로 첨가되지 않는 것을 의미한다. 1000 미만의 분자량을 갖는 플루오린화된 계면활성제로서 자격이 있을 수 있는 불순물은 용인될 수 있지만, 이의 양은 일반적으로 표준 분석 기술의 검출 한계치 미만이다(수성 매질에 대해 1 ppm 미만).
- [0190] 보다 일반적으로, 본 발명의 방법은 3000 미만의 분자량을 갖는 플루오린화된 유화제의 실질적인 부재 하에 수행된다.
- [0191] 보다 구체적으로, 본 발명의 방법은 하기 화학식의 플루오린화된 유화제[계면활성제(FS)]가 실질적으로 존재하지 않는 수성 매질 중에서의 중합을 포함한다:

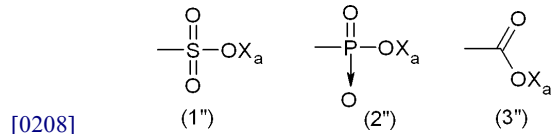
- [0192] $R_f \text{ } (X^-)_j (M^+)_j$
- [0193] (식 중, R_f 는 C_3 - C_{30} (퍼)플루오로알킬 사슬, (퍼)플루오로(폴리)옥시알킬렌 사슬이고, X^- 는 $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$ 또는 $-\text{SO}_3^-$ 이고, M^+ 는 H^+ , NH_4^+ , 알칼리 금속 이온으로부터 선택되고, j 는 1일 수 있거나 2가 사용될 수 있음).
- [0194] 계면활성제(FS)의 비제한적인 예로서, 암모늄 및/또는 소듐 (퍼)플루오로(옥시)카복실레이트, 및/또는 1종 이상의 카복실 말단 기를 갖는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌이 언급될 수 있다.
- [0195] 플루오린화된 계면활성제, 구체적으로 (퍼)플루오로옥시알킬렌 계면활성제의 예는 구체적으로는 US 2007015864 (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈)(8/01/2007), US 2007015865(쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 코)(18/01/2007), US 2007015866(쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 코)(18/01/2007), US 2007025902(쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 코)(1/02/2007)에 기술되어 있다.
- [0196] 예를 들어, 본 발명의 방법에서 실질적으로 제외되는 플루오린화된 유화제[계면활성제 (FS)]는 구체적으로는 하기와 같다:
- [0197] - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n_1}\text{COOM}'$ (식 중, n_1 은 4 내지 10, 바람직하게는 5 내지 7의 범위인 정수이고, 보다 바람직하게는 6이고; M' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K, 바람직하게는 NH_4 를 나타냄);
- [0198] - $\text{T}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{n_0}(\text{CFXO})_{m_0}\text{CF}_2\text{COOM}''$ (식 중, T는 Cl 또는 화학식 $\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{O}$ 의 퍼플루오로알콕사이드 기를 나타내고, k는 1 내지 3의 정수이고, 하나의 F 원자는 Cl 원자에 의해 선택적으로 치환되고; n_0 은 1 내지 6의 범위인 정수이고; m_0 은 0 내지 6의 범위인 정수이고; M'' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K를 나타내고; X는 F 또는 CF_3 를 나타냄);
- [0199] - $\text{F}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{n_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{RO}_3\text{M}'''$ (식 중, R은 P 또는 S, 바람직하게는 S이고, M''' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K, 바람직하게는 H를 나타내고; n_2 는 2 내지 5의 정수이고, 바람직하게는 $n_2 = 3$ 임);
- [0200] - $\text{A-R}_1\text{-B}$ 이작용성 플루오린화된 계면활성제(식 중, 서로 동일하거나 상이한 A 및 B는 $-(\text{O})_p\text{CFX}-\text{COOM}^*$ 이고, M^* 은 H, NH_4 , Na, Li 또는 K를 나타내고, 바람직하게는 M^* 은 NH_4 를 나타내고; X = F 또는 CF_3 이고; p는 0 또는 1인 정수이고; R_1 는 $\text{A-R}_1\text{-B}$ 의 수 평균 분자량이 300 내지 1,000의 범위이도록 하는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 사슬, 또는 (퍼)플루오로폴리에테르 사슬임);
- [0201] - $\text{R}'_1\text{-O}-(\text{CF}_2)_r\text{-O-L-COOM}'$ (식 중, R'_1 는 카테너리 산소 원자를 선택적으로 포함하는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 사슬이고, M' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K이고, 바람직하게는 M' 는 NH_4 를 나타내고; r은 1 내지 3이고; L은 2가의 플루오린화된 브리지 기, 바람직하게는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{CFX}-$ 이고, X = F 또는 CF_3 임);
- [0202] - $\text{R}''_1\text{-(OCF}_2)_u\text{-O-(CF}_2)_v\text{-COOM}''$ (식 중, R''_1 는 카테너리 산소 원자를 선택적으로 포함하는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 사슬이고, M'' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K이고, 바람직하게는 M'' 는 NH_4 를 나타내고; u 및 v는 1 내지 3임);
- [0203] - $\text{R}'''_1\text{-(O)}_t\text{-CHQ-L-COOM}'''$ (식 중, R'''_1 는 카테너리 산소 원자를 선택적으로 포함하는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 사슬이고, Q = F 또는 CF_3 이고, t는 0 또는 1이고, M''' 는 H, NH_4 , Na, Li 또는 K이고, 바람직하게는 M''' 는 NH_4 이고; L은 2가의 플루오린화된 브리지 기, 바람직하게는 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{CFX}-$ 이고, X = F 또는 CF_3 임);
- [0204] - 하기 화학식 I의 사이클릭 플루오로화합물:

[0205] [화학식 I]



[0206]

[0207] (식 중, 서로 동일하거나 상이한 X_1, X_2, X_3 은 H, F 및 C_{1-6} (피)플루오로알킬 기(선택적으로 1종 이상의 카테너리 또는 비카테너리 산소 원자를 포함함) 중에서 독립적으로 선택되고; L은 결합 또는 2가 기를 나타내고; R_F 는 2가의 플루오린화된 C_{1-3} 브리지 기이고; Y는 하기 화학식의 군으로부터 선택된 친수성 작용기임):



[0209] (식 중, X_a 는 H, 1가 금속(바람직하게는 알칼리 금속) 또는 화학식 $-N(R'_n)_4$ (식 중, 각각의 경우에 동일하거나 상이한 R'_n 은 수소 원자 또는 C_{1-6} 탄화수소 기를 나타냄)의 암모늄 기임).

[0210] 본 발명의 방법은 전형적으로 상기 상세히 기술된 바와 같은 분산제(D)를 추가로 포함하는 플루오로중합체의 수성 분산물을 생성한다.

[0211] 플루오로중합체의 입자 크기(부피 평균 직경)는 전형적으로 40 nm 내지 400 nm이고, 60 nm 내지 약 350 nm의 전형적인 입자 크기가 바람직하다.

[0212] 플루오로중합체는 고체 형태의 중합체가 바람직한 경우 응집 또는 임의의 다른 적합한 기술에 의해 분산물로부터 단리될 수 있다.

[0213] 유리하게는, 본 발명은 $-SO_3X_a$ 및 $-COOX_a$ (식 중, X_a 는 H, 암모늄 기 또는 금속, 바람직하게는 1가 금속이고, 바람직하게는 1가 금속임)로 구성되는 군으로부터 선택된 이온성 기들을 포함하는 적어도 1종의 중합체의 입자들로 구성된 분말형 물질[물질(PP)]로서 이온 형태의 중합체(P)를 수득하기 위한 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 방법은

[0214] (1) $-SO_2X_x$ 및 $-COOX_y$ (식 중, X_x 는 할로젠, 구체적으로는 F 또는 Cl이고, X_y 는 C_1-C_4 알콕시 기임)로 구성되는 군으로부터 선택된 가수분해성 기들을 포함하는 중합체(P)의 입자를 포함하는 수성 분산물을 제공하는 단계; 및

[0215] (2) 이온 형태의 중합체(P)의 입자의 수성 분산물을 수득하기 위해 상기 수성 분산물을 염기성 가수분해제와 접촉시켜 임의의 유의한 응집을 야기하지 않으면서 상기 기 $-SO_2X_x$ 및 $-COOX_y$ 를 상응하는 기 $-SO_3X_b$ 및 $-COOX_b$ (식 중, X_b 는 암모늄 기 또는 1가 금속임)로 적어도 부분적으로 전환시키는 단계; 선택적으로

[0216] (3) 염기성 가수분해제의 잔류물 및/또는 다른 오염물을 적어도 부분적으로 제거하기 위해 단계 (2)의 말미에서 수득된 분산물을 적어도 1종의 이온 교환 수지와 접촉시키는 단계; 및

[0217] (4) 물질(PP)를 수득하기 위해 단계 (2)의 말미 및 선택적으로 단계 (3)에서 수득된 분산물을 분무 건조시키는 단계를 포함한다.

[0218] 단계 (3)에서 적어도 1종의 이온 교환 수지는 음이온 교환 수지, 양이온 교환 수지 또는 둘 모두일 수 있다.

[0219] X_a 가 H일 때, 프로세스는 양이온 X_b 가 양이온 H^+ 로 교환되는 단계를 포함한다. 이온 교환은 단계 (3)에서 양이온 교환 수지를 사용하여 또는 임의의 다른 공지된 수단, 예컨대, 양극성 막 상에서의 전기투석에 의해 수행될 수 있다.

[0220] 유화 중합 라텍스로부터의 분말로 중합체(P)를 회수하는 프로세스는 W02020/094563A1에 기재되어 있으며, 이러한 문헌의 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0221] 물질(PP)을 수득하기 위한 프로세스는 분산물에 대한 정제를 위한 추가 단계를 포함할 수 있다. 적합한 기술의 예는 투석, 전기투석 및 한외여과를 포함한다. 상기 추가 정제 단계는 임의의 단계(stage)에서, 전형적으로 단계 (2)와 단계 (4) 사이에서 수행될 수 있다. 선택적 단계 (3)이 존재할 때, 추가 정제 단계는 단계 (2)와 단계 (3) 사이에서, 또는 바람직하게는 단계 (3)과 단계 (4) 사이에서 수행된다.

[0222] 유화 중합 라텍스로부터의 분말로 중합체(P)를 회수하기 위한 추가 프로세스는, 예를 들어, W022224105A1에 개시되어 있으며, 이러한 문헌의 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0223] 플루오로중합체가 사용되는 응용의 요건에 따라, 분말 형태의 플루오로중합체는 임의의 화학적으로 불안정한 말

단 기를 안정한 $-CF_3$ 말단 기로 전환시키기 위해 후-플루오린화될 수 있다.

[0224] 코팅 응용의 경우, 플루오로중합체의 수성 분산물이 바람직하고, 따라서 플루오로중합체는 분산물로부터 분리되거나 응집될 필요가 없을 것이다. 코팅 응용, 예를 들어, 패브릭 또는 다른 다공성 지지체의 함침에서 사용하기에 적합한 플루오로중합체 분산물을 수득하기 위해, 추가 안정화 계면활성제를 첨가하고/하거나 플루오로중합체 고체를 추가로 증가시키는 것이 일반적으로 바람직할 것이다. 예를 들어, 비-이온성 안정화 계면활성제는 플루오로중합체 분산물에 첨가될 수 있다.

[0225] 분산물에서 플루오로중합체 고체의 양은 필요에 따라 또는 바람직한 바에 따라 30 내지 70 wt%의 양으로 증가될 수 있다. 한외여과 및 열 농축을 포함하는 임의의 공지된 농축 기술이 사용될 수 있다.

[0226] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합체(P)는 중합체 전해질 막 연료 전지에 사용하기 위한 막의 제조에서 사용된다.

[0227] 참조로 본 명세서에 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용은, 그것이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도까지 본 출원의 설명과 상충하는 경우, 본 설명이 우선한다.

[0228] 이제 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 기술할 것이고, 실시예의 목적은 단지 예시이며 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

[0229] **제조예 1 - 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 퍼플루오로-5-설폰플루오라이드-3-옥사-1-펜텐(SFVE)의 중합 및 연속적인 가수분해에 의한 분산제(D-1)의 제조**

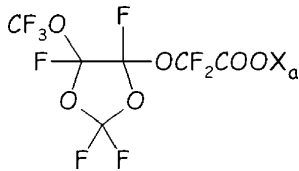
[0230] **단계 1 - 중합**

[0231] 5 L 오토클레이브에 하기 시약들을 충전하였다:

[0232] - 1.8 L의 탈염수;

[0233] - 533 g의, 화학식 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2F$ (SFVE)를 갖는 단량체;

[0234] - 89 g의, 하기 화학식의 플루오로화합물의 암모늄 염의 46 wt% 수용액:



[0235] (식 중, X_a 는 NH_4 임).

[0237] 650 rpm에서 교반된 오토클레이브를 58°C에서 가열하였다. 16 g/L의 암모늄 퍼설파이트를 갖는 수계 용액을 90 mL의 양으로 첨가하였다. 8.2 bar의 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 공급함으로써 압력을 8.5 bar(abs.)의 값으로 유지하였다. 83 g의 초기 첨가 후, SFVE를 나누어(23 g) 첨가하고, 각각 5 wt%의 TFE를 전환시켰다. 200분 후에 교반을 중단하고, 오토클레이브를 냉각시키고, TFE를 배기시켜 압력을 감소시킴으로써 반응을 중단시키고; 총 340 g의 TFE를 오토클레이브에 공급하였다. 전반적으로, 전환된 TFE의 각 그램에 대해 0.12 그램의 계면활성제를 사용하였다.

[0238] 이렇게 수득된 라텍스를 기류로 48시간 동안 탈기시켜 단량체의 잔류물을 제거하고, 이후에 동결-해동을 통해 응집시켰다. 분말을 탈이온수(4×1 L)로 30분 동안 세척하고, 벤트 오븐에서 120°C에서 밤새 건조시켰다.

[0239] 공중합체를 수득하였으며, 상기 공중합체는 720 g/mol의 당량(EW)을 갖고 하기 조성을 보유한다: FT-IR 측정에 의해 결정하는 경우 TFE: 81.5 mol%; SFVE: 18.5 mol%. 중합체는 93000의 수 평균 분자량(M_n) 및 241000의 중량 평균 분자량(M_w)을 가졌다. 3000 미만의 분자량을 갖는 분획은 GPC에 의해 실질적으로 검출되지 않았다.

[0240] RI 검출기를 이용하여, 용매로서의 디메틸아세트아미드 중 폴리스티렌 표준물에 대해 GPC 측정을 수행하였다. 시험 용액에서 공중합체의 농도는 0.5% wt/vol이었다.

[0241] **단계 2 - 안정화, 가수분해 및 물에 용해**

[0242] 250 g의, 단계 1에서 수득된 분말을 70°C에서 10 L/시간의 플루오린과 4 L/시간의 질소의 혼합물로 3시간 동안

처리하여 $-CF_3$ 작용기로 백본을 말단-캡핑하고 원하지 않는 카복실산 기를 제거하였다. 분말을 교반 하에 $NaOH/H_2O(20 \text{ wt}\%)$ 의 1.5 L 용액으로 처리하고 80°C 에서 가열하였다. 원래 포함된 $-SO_2F$ 기의 이온성 $-SO_3^-$ 기로의 완전한 전환은 고체 상태 NMR에 의해 확인되었다. 중합체에서 이온성 기의 양은 1.39 meq/g이었다. 10시간 후, 분말을 교반 하에 탈이온수($4 \times 1 \text{ L}$)로 30분 동안 세척하고, 250°C 에서 가열된 가압 용기에서 탈이온수에 용해시켰다.

- [0243] **중합 실시예 2: 분산제(D-1)의 존재 하에 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 퍼플루오로-5-설포닐플루오라이드-3-옥사-1-펜텐(SFVE)의 중합**
- [0244] 5 L 오토클레이브에 하기 시약들을 충전하였다:
- [0245] - 1.8 L의 탈염수;
- [0246] - 20 g의, 제조예 1로부터 수득된, 이에 따라 초기 수성 상을 기준으로 약 1.05 wt%의 농도에 상응하는, 분산제(D-1)의 25 wt% 수성 분산물(즉, 5 g의 분산제(D-1)에 상응함).
- [0247] 650 rpm에서 교반된 오토클레이브를 50°C 에서 가열하였다. 16 g/L의 소듐 퍼셀레이트를 갖는 수계 용액을 90 mL의 양으로 첨가하였다. 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 공급함으로써 압력을 7.6 bar(abs.)의 값으로 유지하였다.
- [0248] 82 g의 SFVE를 반응기에 공급하고, TFE를 공급하고 SFVE(23 g)를 각각 5%의 TFE 전환율로 공급함으로써 오토클레이브의 압력을 7.8 bar의 일정한 값으로 유지시켰다. 230분 후, 340 g 양의 TFE 및 443 g의 SFVE가 공급되었을 때, TFE 공급을 중단시켰다. 650 rpm의 일정한 교반을 유지함으로써 오토클레이브를 주위 온도까지 냉각시키고, 48시간 동안 공기 버블링 하에 유지한 후 라텍스를 배출시켜 중합으로부터 잔류 단량체를 제거하고, 이후에 플라스틱 탱크에 저장하였다. 라텍스 응집/침전의 신호는 관찰되지 않았다.
- [0249] 이렇게 생산된 라텍스를 평균 입자 크기를 결정하기 위한 레이저 광 산란에 의해 특징을 규명하였으며, 이는 107 nm인 것으로 확인되었다. 이에 따라 수득된 중합체는 758 g/mol의 당량(EW), 및 FT-IR을 통해 측정된 경우, TFE: 82.7 mol% 및 SFVE: 17.3 mol% 측정된 조성을 갖는다.