



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0068680  
(43) 공개일자 2020년06월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 14/22 (2006.01) C08F 2/16 (2006.01)  
C08F 214/22 (2006.01) C08F 228/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 14/22 (2013.01)  
C08F 2/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7012373
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월16일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년04월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/078254
- (87) 국제공개번호 WO 2019/076901  
국제공개일자 2019년04월25일
- (30) 우선권주장  
62/573,677 2017년10월17일 미국(US)  
17199618.4 2017년11월02일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.  
이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바  
르디아 20
- (72) 발명자  
다프릴레, 피오렌차  
이탈리아 엠아이 20834 노바 밀라네세 비아 알바  
18  
카펠류시코, 발레리  
이탈리아 에이엘 15121 알레산드리아 코르소 주세  
페 로미타 63  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **플루오로중합체의 합성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 플루오로중합체, 더 구체적으로는 VDF계 중합체의 합성을 위한 플루오로계면활성제를 사용하지 않는 유화 중합 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 2/16* (2013.01)  
*C08F 214/22* (2013.01)  
*C08F 214/225* (2013.01)  
*C08F 228/02* (2013.01)

(72) 발명자

**켄트, 브래들리 레인**

미국 08085 뉴저지주 울위치 타운쉽 시더 코트 144

**브리나티, 줄리오**

이탈리아 엠아이 20139 밀라노 비아 올리오 1

**폰타, 로라**

이탈리아 엠아이 20159 밀라노 비아 루이지 비라기  
29

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 단계들을 포함하는, 적어도 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체[중합체(VDF)]를 제조하기 위한 방법:

(I) 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)의 적어도 제1 부분을 수성 매질 및 적어도 하나의 중합 개시제와 접촉시켜, 제1 혼합물[혼합물(M1)]을 제공하는 단계;

(II) VDF의 상기 제1 부분의 적어도 일부를 중합하여, 제2 혼합물[혼합물(M2)]을 제공하는 단계;

(III) 단계(II)에서 획득되는 상기 혼합물(M2)을 적어도 하나의 산-작용화된 화합물[화합물(A)], 또는 그러한 화합물의 상응하는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염의 적어도 제1 부분과 접촉시켜, 제3 혼합물[혼합물(M3)]을 제공하는 단계; 및

(IV) VDF의 적어도 제2 부분을 공급함으로써, 단계(III)에서 획득되는 상기 혼합물(M3)을 중합하여, 상기 중합체(VDF)를 제공하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계(II)에서의 중합은 VDF의 전환율이 적어도 0.5% 및 최대 15%에 도달할 때까지 수행되며, 여기서 전환율은  $[(\text{형성된 중합체의 질량}) / \text{총 중합체의 질량}] \times 100$ 으로 정의되는 것인, 방법.

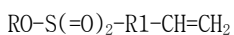
#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물(A)은 적어도 하나의 비닐 기 및 적어도 하나의 설폰산 또는 이의 알칼리 금속 염을 함유하는, 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화합물(A)은 하기 화학식 A-I에 따르는 것인, 방법:

[화학식 A-I]



(상기 식에서,

R은 수소 원자, 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 이온이고;

R1은 시그마 결합 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 사슬임).

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(VDF)는 VDF로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성되는 VDF의 단일중합체[중합체(VDF<sub>n</sub>)]인, 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계(I)는 VDF의 상기 적어도 제1 부분을 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체[단량체(F)]의 적어도 제1 부분과 접촉시킴으로써 수행되고;

상기 단계(II)는 VDF의 상기 제1 부분의 상기 적어도 일부를 상기 단량체(F)의 상기 적어도 일부와 중합함으로써 수행되고;

상기 단계(III)는 상기에 정의된 바와 같고;

상기 단계(IV)는 VDF의 적어도 상기 제2 부분을 공급하여 상기 혼합물(M3)을 중합함으로써 수행되는, 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 단계(IV)는 상기 적어도 하나의 화합물(A)의 적어도 제2 부분 및/또는 상기 적어도 하나의 단량체(F)의 적어도 제2 부분을 공급함으로써 수행되는, 방법.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 중합체(VDF)는 VDF로부터 유도되는 반복 단위와 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체[단량체(F)]로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 VDF의 공중합체[중합체(VDF<sub>C</sub>)]인, 방법.

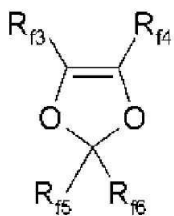
**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 단량체(F)는 수소화 단량체[단량체(F<sub>H</sub>)] 또는 플루오린화 단량체[단량체(F<sub>F</sub>)] 중 어느 하나인, 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 단량체(F<sub>F</sub>)는 하기를 포함하는, 바람직하게는 하기로 이루어진 군에서 선택되는, 방법:

- (a) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 플루오로- 및/또는 퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌;
- (b) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 수소화 모노플루오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드, 1,2-디플루오로에틸렌 및 트리플루오로에틸렌;
- (c) CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>10</sub>(여기서, R<sub>10</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 퍼플루오로알킬 기임);
- (d) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);
- (e) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>11</sub>(여기서, R<sub>11</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>임);
- (f) CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>(여기서, X<sub>0</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 옥시알킬 기, 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (퍼)플루오로옥시알킬 기, 예를 들어 퍼플루오로-2-프로폭시-프로필 기임);
- (g) CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>12</sub>(여기서, R<sub>12</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (퍼)플루오로옥시알킬 기, 예를 들어 -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-O-CF<sub>3</sub>임);
- (h) 하기 화학식의 (퍼)플루오로디옥솔:



(상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, 및 R<sub>16</sub>은 독립적으로 플루오린 원자, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼(할로)플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>임).

**청구항 11**

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 결정질 또는 부분 결정질이고, 상기 적어도 하나의 단량체(F)로부터 유도되는 반복 단위를 중합체(VDF)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 0.05 몰% 내지

14.5 몰%로 포함하고, VDF로부터 유도되는 반복 단위의 양을 중합체(VDF)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 적어도 85.0 몰%로 포함하는, 방법.

**청구항 12**

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(VDF<sub>c</sub>)는 비정질이고, HFP로부터 유도되는 반복 단위를 상기 중합체(VDF<sub>c</sub>)의 모든 반복 단위들에 대해 적어도 10 몰% 및 최대 45 몰%로 포함하는, 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에테르 중합체, 알릴 중합체, 비닐 중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체가 단계(I) 또는 단계(II)에서 첨가되는, 방법.

**청구항 14**

비닐리덴 플루오라이드(VDF)-포함 중합체[중합체(VDF)]의 입자로서, 적어도 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)으로부터 유도되는 반복 단위, 및 선택적으로 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체[단량체(F)]로부터 유도되는 반복 단위를 포함하며, 상기 중합체(VDF)는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득되고, 상기 입자의 1차 입자 평균 크기는 ISO 13321에 따라 측정될 때, 50 nm 초과 및 350 nm 미만인, 입자.

**청구항 15**

적어도 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)으로부터 유도되는 반복 단위, 및 선택적으로 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체[단량체(F)]로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체(VDF)로서, 상기 중합체(VDF)는 화학식 -CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>의 사슬 말단을 상기 중합체(VDF)의 사슬 말단의 총량을 기준으로 10% 미만의 양으로 포함하는, 중합체(VDF).

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련 출원과의 상호참조**

[0002] 본 출원은 2017년 10월 17일자로 출원된 미국 가특허 출원 62/573677호 및 2017년 11월 2일자로 출원된 유럽 출원 17199618.4호에 대한 우선권을 주장하며, 이들 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 플루오로중합체, 더 구체적으로는 비닐리덴 플루오린(VDF)을 포함하는 중합체의 합성을 위한, 플루오로계면활성제를 사용하지 않는 중합 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 플루오로중합체의 합성에 통상적으로 사용되는 유화 중합 방법은 (피)플루오린화 계면활성제를 필요로 하는데, 이는 중합 동안 유화를 안정화하기 위해 사용된다.

[0006] 그러나, (피)플루오린화 계면활성제가 합성에 대한 이점, 예컨대 성장 중인 중합체 사슬과 계면활성제 사이의 원자 전달(이는 중합 반응의 역제를 초래할 것임)의 회피를 제공하지는 않지만, 상기 (피)플루오린화 계면활성제는 고가이고 반응 환경 내에 잔류한다.

[0007] 또한, 플루오로계면활성제, 예컨대 퍼플루오로옥탄설폰산(PFOS), 퍼플루오로옥탄산(PFOA), 및 퍼플루오로노난산(PFNA)은 일반 대중 및 야생동물의 혈액 중에서의 잔류성(persistence), 독성, 및 광범위한 발생으로 인해 규제 기관의 주의를 끌었다. 2009년에, PFAS는 도처에 존재하고, 잔류성이고, 생물축적성이고, 독성인 성질로 인해 스톡홀름 협약(Stockholm Convention) 하에서 잔류성 유기 오염물질로서 목록에 언급되었다. 그 결과, PFOS 및 PFOA는 단체 퍼플루오린화 산(PFAS), 예컨대 퍼플루오로헥산산(PFHxA), 퍼플루오로부탄설폰산 및 퍼플루오로부

탄 설포네이트(PFBS)로 대체되었는데, 그 이유는 더 짧은 플루오로계면활성제가 포유류에 축적되는 경향이 더 적기 때문일 것이다.

- [0008] 그러나, 이들 화합물은 화학적으로 안정하고 환경에 잔류할 수 있는 우려가 여전히 있다.
- [0009] 이러한 이유로, 플루오로계면활성제의 사용을 필요로 하지 않는 플루오로중합체의 합성 방법이 현재 연구 및 개발 중에 있다.
- [0010] 예를 들어, US 9434837(ARKEMA INC.)은 수성 반응 매질 중에서 플루오로중합체를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로,
- [0011] a) 적어도 하나의 라디칼 개시제, 적어도 하나의 산-작용화된 단량체 및 적어도 하나의 플루오로단량체를 포함하는 수성 에멀전을 형성하는 단계; 및
- [0012] b) 자유 라디칼 개시제를 사용하여, 상기 산-작용화된 단량체와 상기 적어도 하나의 플루오로단량체의 중합을 개시하여 안정한 라텍스 에멀전 공중합체를 형성하는 단계를 포함하며,
- [0013] 이 공정은 플루오로계면활성제를 사용하지 않는다.
- [0014] 산-작용화된 단량체에 더하여, 중합체 에멀전에 추가의 안정성을 제공하기 위해 이 공정에 또 다른 계면활성제가 또한 사용된다.
- [0015] US 6869997(ARKEMA INC.)은 단량체, 라디칼 개시제, 및 계면활성제로서의 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설포산 염을 함유하는 수성 반응 매질 중에서 적어도 하나의 플루오로단량체를 중합하는 단계를 포함하는 공정을 개시한다. 더 구체적으로는, 이 공정은 반응기에 탈이온수, 적어도 하나의 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판설포산 염, 및 선택적으로 하나 이상의 부착오염방지제(antifoulant), 사슬 전달제 및 완충제를 장입하는 제1 단계(a)를 포함한다. 이어서, 상기 단계(a)에 후속하여, 반응기를 원하는 온도까지 가열하는 단계(b), 그리고 적어도 하나의 플루오로단량체를 가열된 반응기에 공급하는 단계(c)가 수행된다. 필요하다면, 적어도 하나의 라디칼 개시제 및 적어도 하나의 다른 계면활성제를 가열된 반응기에 공급하거나 적어도 하나의 플루오로단량체를 가열된 반응기에 공급하는 단계(d)가 수행될 수 있다.

**발명의 내용**

- [0016] 본 출원인은 플루오로계면활성제의 사용에 의해 야기된 독성 문제를 잘 인식하였다. 따라서, 본 출원인은 플루오로계면활성제의 사용을 필요로 하지 않는 수성 유화 중합을 통해 플루오로중합체를 합성하기 위한 방법을 개발하는 문제에 직면하였다.
- [0017] 더 구체적으로는, 본 출원인은, 특히 고온 및 광에 노출 시에, 개선된 열안정성을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(VDF)-포함 중합체를 합성하기 위한 방법을 제공하는 문제에 직면하였는데, 상기 방법은 임의의 계면활성제의 부재 하에서 수행된다.
- [0018] 또한, 본 출원인은 코팅 응용에 적합한 평균 입자 크기를 갖는 VDF-포함 중합체를 합성하기 위한 방법을 제공하는 문제에 직면하였다.
- [0019] 본 출원인은 상기에 언급된 US 9,434,837으로부터 당업계에 알려진 방법이 상기 요건을 만족시키지 못하였음을 알았다. 실제로, 그에 개시된 방법에 의해 수득된 중합체는 고온에서 가열 시 안정하지 않았으며, 코팅 응용에 적합한 평균 입자 크기를 갖지 않았는데, 그 이유는 평균 입자 크기가 너무 작아서, 점도가 코팅 응용에 사용하기에 적합하지 않았기 때문이다.
- [0020] 따라서, 제1 양태에서, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는, 적어도 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체[중합체(VDF)]를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다:
- [0021] (I) 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)의 적어도 제1 부분을 수성 매질 및 적어도 하나의 중합 개시제와 접촉시켜, 제1 혼합물[혼합물(M1)]을 제공하는 단계;
- [0022] (II) VDF의 상기 제1 부분의 적어도 일부를 중합하여, 제2 혼합물[혼합물(M2)]을 제공하는 단계;
- [0023] (III) 단계(II)에서 수득되는 상기 혼합물(M2)을 적어도 하나의 산-작용화된 화합물[화합물(A)], 또는 그러한 화합물의 상응하는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염의 적어도 제1 부분과 접촉시켜 제3 혼합물[혼합물(M3)]을 제공하는 단계; 및

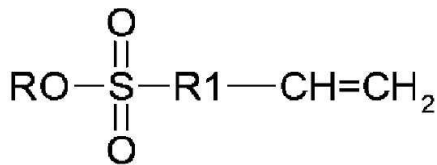
- [0024] (IV) VDF의 적어도 제2 부분을 공급함으로써, 단계(III)에서 수득되는 상기 혼합물(M3)을 중합하여, 상기 중합체(VDF)를 제공하는 단계.
- [0025] 제2 양태에서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 공정에 의해 수득된 비닐리덴 플루오라이드(VDF)-포함 중합체[중합체(VDF)]에 관한 것이다.
- [0026] 추가의 양태에서, 본 발명에 따른 중합체(VDF)는 화학식  $-CF_2-CH_2-CH_3$ 의 사슬 말단을 상기 중합체(VDF)의 사슬 말단의 총량을 기준으로 10% 미만의 양으로 포함한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0027] 본 명세서 내에서 그리고 하기 청구범위에서 사용되는 바와 같이,
- [0028] - 화학식을 나타내는 숫자 또는 기호를 둘러싸는 괄호의 사용(예를 들어, “중합체(P)” 등과 같은 표현에서)은 단지 기호 또는 숫자를 텍스트의 나머지 부분으로부터 더 잘 구별하기 위한 목적을 가질 뿐이며, 따라서 상기 괄호는 생략될 수도 있으며;
- [0029] - 용어 “1,1-디플루오로에틸렌”, “1,1-디플루오로에텐”과 “비닐리덴 플루오라이드”는 동의어로 사용되고;
- [0030] - 용어 “폴리-(1,1-디플루오로에틸렌)”과 “폴리비닐리덴 플루오라이드”는 동의어로 사용되고;
- [0031] - “중합체(VDF)”와 관련하여 용어 “비정질”은 상기 중합체(VDF)가 낮은 결정도(결정질 상이 20 부피% 미만임)를 갖고 유리 전이 온도(Tg)가 실온보다 낮은, 바람직하게는 Tg가 10°C 미만, 바람직하게는 5°C 미만, 더 바람직하게는 0°C 미만인 것을 나타내고자 하는 것이고;
- [0032] - “비정질 중합체(VDF)”라는 표현은 “플루오로탄성중합체”의 동의어로 사용되고;
- [0033] - “중합체(VDF)”와 관련하여 “부분 결정질”이라는 표현은 상기 중합체가 적어도 20 부피%, 바람직하게는 적어도 40 부피%의 결정도를 가짐을 나타내고자 하는 것이고;
- [0034] - “중합체(VDF)”와 관련하여 “결정질”이라는 표현은 상기 중합체가 적어도 50 부피%, 바람직하게는 최대 70 부피%의 결정도를 가짐을 나타내고자 하는 것이고;
- [0035] - “1,1-디플루오로에틸렌으로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체(VDF)”라는 표현은 중합체(P)가 적합한 반응을 통해, 선택적으로 적어도 하나의 추가의 단량체(MF)의 존재 하에서, 적어도 1,1-디플루오로에틸렌 단량체들을 함께 반응시킴으로써 수득됨을 나타내고자 하는 것이고;
- [0036] - 용어 “분산물(D)”은 적어도 하나의 중합체(VDF)의 입자를 포함하는 수성 분산물을 나타내고자 하는 것이며, 상기 입자는 ISO 13321에 따라 측정될 때 평균 크기가 1 μm 미만이며, 이에 따라 용어 “분산물(D)”과 “라텍스”는 동의어로 의도된다.
- [0037] 중합의 상기 단계(I)에서, 적절한 평균 입자 크기를 갖는 입자의 수성 분산물의 생성을 촉진시키는 데 도움이 되는 핵화제로서 작용하는 중합체의 유효량을 도입하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 중합체는 폴리에테르 중합체, 알릴 중합체, 비닐 중합체 등으로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 비닐 중합체로부터 선택될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 유용한 비닐 중합체는 비닐 또는 알릴 작용기를 갖고, 카복실, 포스포네이트, 설포네이트, 또는 다른 음이온으로 대전 가능한 기를 함유하는 단량체, 또는 그러한 단량체의 상응하는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염의 중합에 의해 수득되는 중합체로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 적합한 단량체의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 비닐 아세트산, 비닐 설포산, 스티렌 설포산, 비닐 포스포산, 알릴 설포산, 알릴 포스포산, 및 이들의 수용성 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 암모늄 염이 포함된다. 상기 단량체는 선택적으로 적어도 하나의 할라이드 원자, 구체적으로 플루오라이드 원자를 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명에 유용한 특히 적합한 비닐 중합체는 폴리(비닐설포)산 및 이의 염, 폴리(비닐아세트)산 및 이의 염 및 폴리(아크릴)산 및 이의 염이다.
- [0041] 상기 비닐 중합체는 그 자체로 또는 라텍스의 형태 또는 수성 매질 중 분산물의 형태로 이 공정의 단계(I)에서의 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0042] 대안적으로, 상기에 정의된 바와 같은 비닐 중합체는 그 자체로 또는 라텍스의 형태 또는 수성 매질 중 분산물

의 형태로 중합의 단계(II)에서 첨가될 수 있다.

- [0043] 이 공정의 단계(I) 또는 단계(II)에 첨가되는 경우 어느 단계에서도 본 발명에 유용한 비닐 중합체의 양은 상기 화합물(A)의 중량을 기준으로 일반적으로 30 중량% 이하이다.
- [0044] 바람직하게는, 상기 단계(II)에서의 중합은 상기 VDF의 전환율이 적어도 0.5%, 더 바람직하게는 적어도 1%에 도달할 때까지 수행되며, 여기서 전환율은 [(형성된 중합체의 질량) / 총 중합체의 질량] x 100]으로 정의된다.
- [0045] 바람직하게는, 상기 단계(II)에서의 중합은 상기 VDF의 전환율이 최대 15%, 더 바람직하게는 적어도 10%에 도달할 때까지 수행되며, 여기서 전환율은 상의에 정의된 바와 같다.
- [0046] 단계(II)의 종료 시점에, 상기 혼합물(M2)은 상기 수성 매질, 상기 중합 개시제, VDF의 상기 제1 부분의 비중합된 부분 및 VDF의 상기 제1 부분의 중합된 부분을 포함하는 입자를 포함함이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0047] 유리하게는, 상기 화합물(A)은 적어도 하나의 비닐 기 및 적어도 하나의 설펜산 또는 이의 알칼리 금속 염을 함유한다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 화합물(A)은 하기 화학식 A-I에 따른다:
- [0049] [화학식 A-I]

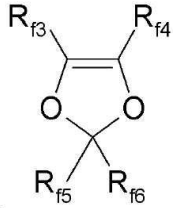


- [0050]
- [0051] (상기 식에서,
- [0052] R은 수소 원자, 암모늄 이온 또는 알칼리 금속 이온이며; 더 바람직하게는 R은 알칼리 금속 이온이며; 더욱 더 바람직하게는 R은 나트륨 또는 칼륨으로부터 선택되고;
- [0053] R1은 시그마 결합 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 사슬이며; 더 바람직하게는 R1은 시그마 결합임).
- [0054] 어떠한 이론에 의해서도 구해되지 않고서, 본 출원인은 화합물(A)이 VDF와 반응하고, 단량체(F)와 함께 사용되는 경우, 그에 따라 최종 중합체(VDF)의 백본(backbone) 내에 있는 추가의 단량체가 되거나, 반응 환경 내에서 계면활성제로서 작용한다는 견해를 갖는다.
- [0055] 바람직하게는, 상기 단계(IV)는 상기 적어도 하나의 화합물(A)의 제2 부분을 (VDF의 상기 제2 부분과 동시에) 공급함으로써 수행된다.
- [0056] 상기 단계(IV)는 1,1-디플루오로에틸렌(VDF)과 상기 적어도 하나의 화합물(A)을 연속으로 공급함으로써, 또는 연속해서 일부씩 단계적으로 공급함으로써 수행될 수 있다.
- [0057] 유리하게는, 단계(IV)에서, 상기 1,1-디플루오로에틸렌은 연속으로 공급된다.
- [0058] 상기 화합물(A)을 연속해서 일부씩 공급함으로써 우수한 결과가 획득되었다. 그러나, 상기 화합물(A)이 연속으로 공급되는 구현예 또한 본 발명에 의해 포함된다.
- [0059] 유리하게는, 본 발명에 따른 공정은 결정질, 부분 결정질 또는 비정질 중합체(VDF)의 제조를 가능하게 한다.
- [0060] 제1 바람직한 구현예에 따르면, 상기 중합체(VDF)는 VDF의 단일중합체[중합체(VDF<sub>n</sub>)]이며, 즉, VDF(1,1-디플루오로에틸렌으로도 지칭됨)로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성된다.
- [0061] 이 구현예에 따르면, 상기 중합체(VDF<sub>n</sub>)는 VDF로부터 유도되는 반복 단위의 양을 최대 100 몰%로 포함한다.
- [0062] 상기 중합체(VDF<sub>n</sub>)는 그의 물리적-화학적 특성에 영향을 주지 않거나 손상시키지 않는 다른 모이어티, 예컨대 결함(defect), 말단 기 등을 여전히 포함할 수 있다.
- [0063] 유리하게는, 상기 중합체(VDF<sub>n</sub>)는 결정질이다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 단계(I)는 VDF의 상기 적어도 제1 부분을 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단

량체[단량체(F)]의 적어도 제1 부분과 접촉시킴으로써 수행되고;

- [0065] 상기 단계(II)는 VDF의 상기 제1 부분의 상기 적어도 일부를 상기 단량체(F)의 상기 적어도 일부와 중합함으로써 수행되고;
- [0066] 상기 단계(III)는 상기에 정의된 바와 같고;
- [0067] 상기 단계(IV)는 VDF의 적어도 상기 제2 부분, 상기 적어도 하나의 화합물(A) 및 상기 적어도 하나의 단량체(F)의 적어도 제2 부분을 공급하여 상기 혼합물(M3)을 중합함으로써 수행된다.
- [0068] 이 구현예의 단계(II)의 종료 시점에, 상기 혼합물(M2)은 상기 수성 매질, 상기 중합 개시제, VDF의 상기 제1 부분 및 상기 적어도 하나의 단량체(F)의 비중합된 부분, 및 VDF의 상기 제1 부분 및 적어도 하나의 단량체(F)의 상기 제1 부분의 중합된 부분을 포함하는 입자를 포함하는 것이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0069] 이 구현예에 따르면, 상기 중합체(VDF)는 VDF의 공중합체[중합체(VDF<sub>c</sub>)]이며, 즉, VDF(1,1-디플루오로에틸렌으로도 지칭됨)로부터 유도되는 반복 단위와 VDF와 상이한 적어도 하나의 플루오린화 단량체[단량체(F)]로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다.
- [0070] 상기 단량체(F)는 수소화 단량체[단량체(F<sub>H</sub>)] 또는 플루오린화 단량체[단량체(F<sub>F</sub>)] 중 어느 하나일 수 있다.
- [0071] 본 명세서에서, 용어 “수소화 단량체[단량체(F<sub>H</sub>)]”는 플루오린 원자가 없는 에틸렌계 불포화 공단량체를 나타내하고자 한다.
- [0072] 적합한 단량체(F<sub>H</sub>)의 비제한적인 예에는 특히 에틸렌, 프로필렌, 비닐 단량체, 예컨대 비닐 아세테이트뿐만 아니라, 스티렌 단량체, 예컨대 스티렌 및 p-메틸스티렌이 포함된다.
- [0073] 본 명세서에서, 용어 “플루오린화 단량체[단량체(F<sub>F</sub>)]”는 적어도 하나의 플루오린 원자를 포함하는 에틸렌계 불포화 공단량체를 나타내하고자 한다.
- [0074] 바람직한 구현예에서, 상기 단량체(F)는 단량체(F<sub>F</sub>)이다.
- [0075] 적합한 단량체(F<sub>F</sub>)의 비제한적인 예에는 특히 하기가 포함된다:
- [0076] (a) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 플루오로- 및/또는 퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌;
- [0077] (b) C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 수소화 모노플루오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드, 1,2-디플루오로에틸렌 및 트리플루오로에틸렌;
- [0078] (c) CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f0</sub>(여기서, R<sub>f0</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 퍼플루오로알킬 기임);
- [0079] (d) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);
- [0080] (e) CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub>(여기서, R<sub>f1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>임);
- [0081] (f) CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>(여기서, X<sub>0</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 옥시알킬 기, 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (퍼)플루오로옥시알킬 기, 예를 들어 퍼플루오로-2-프로폭시-프로필 기임);
- [0082] (g) CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f2</sub>(여기서, R<sub>f2</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 또는 하나 이상의 에테르 기를 갖는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (퍼)플루오로옥시알킬 기, 예를 들어 -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-O-CF<sub>3</sub>임);

[0083] (h) 하기 화학식의 (피)플루오로디옥솔:



[0084]

[0085] (상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, 및 R<sub>16</sub>은 독립적으로 플루오린 원자, 선택적으로 하나 이상의 산소 원자를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 피(할로)플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>임).

[0086] 가장 바람직한 단량체(F<sub>F</sub>)는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 피플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE), 피플루오로프로필 비닐 에테르(PPVE) 및 비닐 플루오라이드이다.

[0087] 유리하게는, 본 발명에 따른 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 결정질, 부분 결정질 또는 비정질일 수 있다.

[0088] 상기 중합체(VDF<sub>C</sub>)가 결정질 또는 부분 결정질인 경우, 바람직하게는 상기 단량체(들)(F)로부터 유도되는 반복 단위를 중합체(VDF)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 0.05 몰% 내지 14.5 몰%, 바람직하게는 1.0 몰% 내지 13.0 몰%로 포함한다.

[0089] 이 구현예에 따르면, 상기 단량체(F)는 바람직하게는 상세히 기술된 바와 같은 단량체(F<sub>F</sub>)로부터 선택된다.

[0090] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 결정질 또는 부분 결정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 비닐리텐 플루오라이드 수지의 탁월한 특성, 예컨대 내화학성, 내후성, 및 내열성을 손상시키지 않도록 하기 위하여, VDF로부터 유도되는 반복 단위를 적어도 85.0 몰%, 바람직하게는 적어도 86.0 몰%, 더 바람직하게는 적어도 87.0 몰%의 양으로 포함한다. 예를 들어, 상기 결정질 또는 부분 결정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)가 85.0 몰% 미만의 양의 VDF로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 경우, 배터리용 복합 세퍼레이터를 제조하기 위한 코팅 조성물을 제형화하는 데 사용될 수 없는데, 그 이유는 상응하는 중합체가 전해질 액체 상태에서 사용되는 액체 용매 중에 용해될 것이기 때문이다.

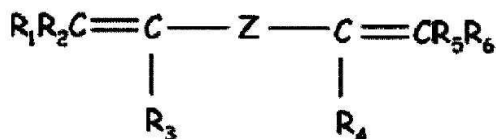
[0091] 상기 중합체(VDF<sub>C</sub>)가 비정질인 경우, 바람직하게는 적어도 HFP로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다.

[0092] 이러한 경우에, 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 HFP로부터 유도되는 반복 단위를 상기 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 모든 반복 단위들에 대해 통상적으로 적어도 10 몰%, 바람직하게는 적어도 12 몰%, 더 바람직하게는 적어도 15 몰%로 포함한다.

[0093] 또한, 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 HFP로부터 유도되는 반복 단위를 상기 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 모든 반복 단위들에 대해 통상적으로 최대 45 몰%, 바람직하게는 최대 40 몰%, 더 바람직하게는 최대 35 몰%로 포함한다.

[0094] 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 VDF 및 HFP로부터 유도되는 반복 단위에 더하여, 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0095] - 하기의 일반 화학식을 갖는 적어도 하나의 비스-올레핀[비스-올레핀(OF)]으로부터 유도되는 반복 단위:



[0096]

[0097] (상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 H, 할로젠, 또는 선택적으로 할로젠화된 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 기(가능하게는 하나 이상의 산소 기를 포함함)이고; Z는 선택적으로 할로젠화된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼(선택적으로 산소 원자를 함유함), 또는 (피)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼임);

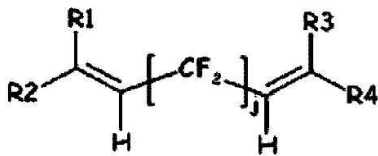
[0098] - VDF 및 HFP와 상이한 적어도 하나의 (피)플루오린화 단량체로부터 유도되는 반복 단위; 및

[0099] - 적어도 하나의 수소화 단량체로부터 유도되는 반복 단위.

[0100] 수소화 단량체의 예는 특히 비-플루오린화 알파-올레핀이며, 이에는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 디엔 단량체, 스티렌 단량체, 통상적으로 사용되는 알파-올레핀이 포함된다. C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 비-플루오린화 알파-올레핀(01), 더 특히 에틸렌 및 프로필렌이 증가된 내염기성을 달성하기 위하여 선택될 것이다.

[0101] 비스-올레핀(OF)는 바람직하게는 화학식 OF-1, 화학식 OF-2 및 화학식 OF-3에 따르는 것들로 이루어진 군으로부터 선택된다:

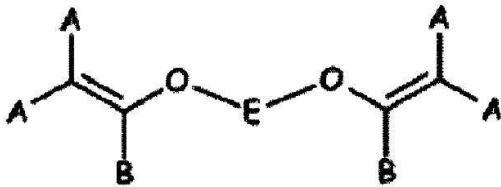
[0102] [화학식 OF-1]



[0103]

[0104] (상기 식에서, j는 2 내지 10, 바람직하게는 4 내지 8의 정수이고, 서로 동일하거나 상이한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 H, F 또는 C<sub>1-5</sub> 알킬 또는 (퍼)플루오로알킬 기임);

[0105] [화학식 OF-2]



[0106]

[0107] (상기 식에서,

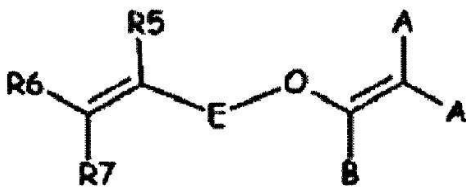
[0108] 서로 동일하거나 상이한 각각의 A는 각각의 경우에 독립적으로 F, Cl, 및 H로부터 선택되고;

[0109] 서로 동일하거나 상이한 각각의 B는 각각의 경우에 독립적으로 F, Cl, H 및 OR<sub>B</sub>(여기서 R<sub>B</sub>는 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 플루오린화 또는 염소화될 수 있는 분지형 또는 직쇄 알킬 사슬임)로부터 선택되고;

[0110] E는 선택적으로 플루오린화되는, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 기로서, 에테르 결합이 삽입될 수 있으며; 바람직하게는 E는 -(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(여기서 m은 3 내지 5의 정수임) 기이고;

[0111] (OF-2) 유형의 바람직한 비스-올레핀은 F<sub>2</sub>C=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>임);

[0112] [화학식 OF-3]



[0113]

[0114] (상기 식에서, E, A 및 B는 상기에 정의된 바와 동일한 의미를 가지며; 서로 동일하거나 상이한 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>은 H, F 또는 C<sub>1-5</sub> 알킬 또는 (퍼)플루오로알킬 기임).

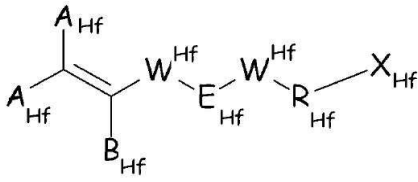
[0115] 비스-올레핀이 사용되는 경우, 생성되는 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 비스-올레핀으로부터 유도되는 단위를 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 단위들의 총량에 대해 통상적으로 0.01 몰% 내지 5 몰%로 포함한다.

[0116] 선택적으로, 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 소정 반복 단위에 결합된 펜던트 기로서 또는 중합체 사슬의 말단 기로서 경화 부위를 포함할 수 있으며, 상기 경화 부위는 적어도 하나의 요오드 또는 브롬 원자, 더 바람직하게는

적어도 하나의 요오드 원자를 포함한다.

[0117] 경화-부위 함유 반복 단위 중에서, 특히 하기가 언급될 수 있다:

[0118] (CSM-1) 하기 화학식의 요오드 또는 브롬 함유 단량체:



[0119]

[0120]

(상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 A<sub>Hf</sub>는 각각의 경우에 독립적으로 F, Cl, 및 H로부터 선택되고; B<sub>Hf</sub>는 F, Cl, H 및 OR<sup>Hf</sup><sub>B</sub>(여기서 R<sup>Hf</sup><sub>B</sub>는 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 플루오린화 또는 염소화될 수 있는 분지형 또는 직쇄 알킬 라디칼임) 중 어느 하나이고; 서로 동일하거나 상이한 각각의 W<sup>Hf</sup>는 각각의 경우에 독립적으로 공유 결합 또는 산소 원자이고; E<sub>Hf</sub>는 선택적으로 플루오린화되는, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 기이고; R<sub>Hf</sub>는 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 플루오린화될 수 있는 분지형 또는 직쇄 알킬 라디칼이고; R<sub>Hf</sub>는 에테르 결합이 삽입될 수 있는, 요오드 및 브롬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐 원자이고; 바람직하게는 E는 -(CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(여기서 m은 3 내지 5의 정수임)임);

[0121]

(CSM-2) 가능하게는 플루오린화되는, 시아나이드 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 화합물.

[0122]

유형 (CSM1)의 경화-부위 함유 단량체 중에서, 바람직한 단량체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이다:

[0123]

(CSM1-A) 하기 화학식의 요오드-함유 퍼플루오로비닐에테르:

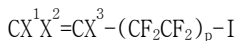
[0124]

(상기 식에서, m은 0 내지 5의 정수이고, n은 0 내지 3의 정수이되, 단, m 및 n 중 적어도 하나는 0이 아니고, R<sub>f</sub>i는 F 또는 CF<sub>3</sub>임); (특히, 특허 US 4745165(AUSIMONT S.P.A.), US 4564662(MINNESOTA MINING) 및 EP 199138 A(DAIKIN IND., LTD.)에 기재된 바와 같음); 및

[0125]

(CSM-1B) 하기 화학식의 요오드-함유 에틸렌계 불포화 화합물:

[0126]



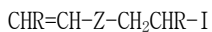
[0127]

(상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> 및 X<sup>3</sup>은 독립적으로 H 또는 F이고; p는 1 내지 5의 정수임); 이들 화합물 중에서, CH<sub>2</sub>=CHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I, I(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, ICF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>, I(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub>가 언급될 수 있음;

[0128]

(CSM-1C) 하기 화학식의 요오드-함유 에틸렌계 불포화 화합물:

[0129]



[0130]

(상기 식에서, R은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고, Z는, 선택적으로 하나 이상의 에테르 산소 원자를 함유하는, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (퍼)플루오로알킬렌 라디칼, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 라디칼임); 이들 화합물 중에서, CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I, CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I, CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I, CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I가 언급될 수 있음;

[0131]

(CSM-1D) 예를 들어 US 4035565(DU PONT)에 기재된 브로모트리플루오로에틸렌 또는 브로모테트라플루오로부텐 또는 US 4694045(DU PONT)에 개시된 다른 화합물 브로모 및/또는 요오도 알파-올레핀과 같은, 2 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 브로모 및/또는 요오도 알파-올레핀.

[0132]

유형 (CSM2)의 경화-부위 함유 단량체 중에서, 바람직한 단량체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이다:

[0133]

(CSM2-A) 하기 화학식의 시아나이드 기를 함유하는 퍼플루오로비닐 에테르:

- [0134]  $CF_2=CF-(OCF_2CFX^{CN})_m-O-(CF_2)_n-CN$
- [0135] (상기 식에서,
- [0136]  $X^{CN}$ 은 F 또는  $CF_3$ 이고; m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고; n은 1 내지 12의 정수임);
- [0137] (CSM2-B) 하기 화학식의 시아나이드 기를 함유하는 퍼플루오로비닐 에테르:
- [0138]  $CF_2=CF-(OCF_2CFX^{CN})_{m'}-O-CF_2-CF(CF_3)-CN$
- [0139] (상기 식에서,
- [0140]  $X^{CN}$ 은 F 또는  $CF_3$ 이고;  $m'$ 은 0, 1, 2, 3 또는 4임).
- [0141] 본 발명의 목적에 적합한 유형 CSM2-A 및 CSM2-B의 경화-부위 함유 단량체의 구체적인 예는, 특히 특허 US 4281092(DU PONT), US 5447993(DU PONT) 및 US 5789489(DU PONT)에 기재된 것들이다.
- [0142] 바람직하게는, 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 요오드 또는 브롬 경화 부위를 0.001 내지 10 중량% 양으로 포함한다. 이들 중에서, 요오드 경화 부위는 경화 속도를 최대화하기 위하여 선택되는 것들이며, 이에 따라 요오드 경화-부위를 포함하는 (퍼)플루오로탄성중합체가 바람직하다.
- [0143] 이 구현예에 따르면, 허용가능한 반응성을 보장하기 위하여, 일반적으로, 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>) 내의 요오드 및/또는 브롬의 함량은 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 총 중량에 대해 적어도 0.05 중량%, 바람직하게는 적어도 0.1 중량%, 더 바람직하게는 적어도 0.15 중량%이어야 함이 이해된다.
- [0144] 다른 측면에서는, 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 총 중량에 대해 바람직하게는 7 중량%를 초과하지 않는, 더 구체적으로는 5 중량%를 초과하지 않는, 또는 심지어는 4 중량%를 초과하지 않는 요오드 및/또는 브롬의 양이 부반응 및/또는 열 안정성에 대한 유해 효과를 피하기 위해 일반적으로 선택되는 것들이다.
- [0145] 본 발명의 이러한 바람직한 구현예의 이들 요오드 또는 브롬 경화 부위는 (전술된 바와 같은 (CSM-1) 유형의 단량체, 바람직하게는 전술된 바와 같은 (CSM-1A) 내지 (CSM-1D)의 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 중합체 사슬 내에 도입함으로써) 상기 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)의 백본에 결합된 현수기로서 포함될 수 있거나, 상기 중합체 사슬의 말단 기로서 포함될 수 있다.
- [0146] 제1 구현예에 따르면, 요오드 및/또는 브롬 경화 부위는 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>) 사슬의 백본에 결합된 현수기로서 포함된다. 이 구현예에 따른 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 일반적으로 요오드 또는 브롬 함유 단량체(CSM-1)로부터 유도되는 반복 단위를 (퍼)플루오로탄성중합체의 모든 다른 반복 단위 100 몰당 0.05 내지 5 몰의 양으로 포함하여, 유리하게는 상기 언급된 요오드 및/또는 브롬 중량 함량을 보장하도록 한다.
- [0147] 제2 바람직한 구현예에 따르면, 요오드 및/또는 브롬 경화 부위는 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>) 사슬의 말단 기로서 포함된다.
- [0148] 이 구현예에 따른 비정질 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 일반적으로 플루오로탄성중합체 제조 동안 하기 중 어느 하나의 중합 매질의 첨가에 의해 획득된다:
- [0149] 요오드화 및/또는 브롬화 사슬 전달제(들); 적합한 사슬-사슬 전달제는 통상적으로 화학식  $R_f(I)_x(Br)_y$ 의 것들이며, 여기서  $R_f$ 는 1 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 (퍼)플루오로알킬 또는 (퍼)플루오로클로로알킬이며, 이때  $x$  및  $y$ 는 0 내지 2의 정수이되, 단,  $1 \leq x+y \leq 2$ 임(예를 들어, US 4243770(DAIKIN IND LTD) 및 US 4943622(NIPPON MEKTRON KK) 참조); 및
- [0150] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 요오드화물 및/또는 브롬화물, 예컨대 특허 US 5173553(AUSIMONT SRL.)에 기재된 것들.
- [0151] 바람직한 중합체(VDF<sub>C</sub>)는 하기 조성(단위: 몰%)을 갖는 것들이다:

- [0152] \* 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 35 내지 85%, 헥사플루오로프로펜(HFP) 10 내지 45%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 0 내지 30%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 0 내지 15%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0153] \* 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 50 내지 80%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 5 내지 50%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 0 내지 20%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0154] \* 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 20 내지 30%, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 비-플루오린화 올레핀(O1) 10 내지 30%, 헥사플루오로프로펜(HFP) 및/또는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 18 내지 27%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 10 내지 30%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0155] \* 테트라플루오로에틸렌(TFE) 50 내지 80%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 20 내지 50%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0156] \* 테트라플루오로에틸렌(TFE) 45 내지 65%, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 비-플루오린화 올레핀(O1) 20 내지 55%, 비닐리덴 플루오라이드 0 내지 30%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0157] \* 테트라플루오로에틸렌(TFE) 32 내지 60% 몰%, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 비-플루오린화 올레핀(O1) 10 내지 40%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 20 내지 40%, 플루오로비닐 에테르(MOVE) 0 내지 30%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5 %;
- [0158] \* 테트라플루오로에틸렌(TFE) 33 내지 75%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 15 내지 45%, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 5 내지 30%, 헥사플루오로프로펜 HFP 0 내지 30%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0159] \* 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 35 내지 85%, 플루오로비닐 에테르(MOVE) 5 내지 40%, 퍼-플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 0 내지 30%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 0 내지 40%, 헥사-플루오로프로펜(HFP) 0 내지 30%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%;
- [0160] \* 테트라플루오로에틸렌(TFE) 20 내지 70%, 플루오로비닐 에테르(MOVE) 30 내지 80%, 퍼-플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 0 내지 50%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%.
- [0161] 더 바람직한 중합체(VDF<sub>c</sub>)는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 35 내지 85%, 헥사플루오로프로펜(HFP) 10 내지 45%, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 0 내지 30%, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르(PAVE) 0 내지 15%, 비스-올레핀(OF) 0 내지 5%를 포함하는 것들이다.
- [0162] 중합체(VDF)는 유리하게는 입자 형태로 제공된다.
- [0163] 유리하게는, 상기 중합체(VDF)의 입자가 본 발명의 방법의 단계(IV)의 종료 시점에 획득된다.
- [0164] 바람직하게는, 중합체(VDF)의 입자는 1차 입자 평균 크기가 1 μm 미만이다.
- [0165] 본 발명의 목적상, 용어 "1차 입자"는, 에멀전으로부터 중합체가 단리되지 않고, 수성 유화 중합 공정으로부터 직접 유래되는 중합체(VDF)의 1차 입자를 나타내고자 한다.
- [0166] 따라서, 중합체(VDF)의 1차 입자는 응집체(agglomerate)(즉, 1차 입자들의 집합체)와는 구별 가능한 것으로 의도되어야 하는데, 응집체는 그러한 중합체 제조의 회수 단계 및 컨디셔닝 단계에 의해, 예컨대 중합체(VDF)의 수성 라텍스의 농축 및/또는 응고, 및 후속 건조 및 균질화에 의해 각각의 분말을 산출함으로써 획득될 수 있다.
- [0167] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 단계(IV)의 종료 시점에, 상기 중합체(VDF)의 입자를 포함하는 분산물[분산물(D)]이 획득된다.
- [0168] 따라서, 본 발명의 분산물(D)은 중합체의 분말을 수성 매질 중에 분산시킴으로써 제조될 수 있는 수성 슬러리와 구별 가능하다. 수성 슬러리 중에 분산된 중합체 또는 공중합체의 분말의 평균 입자 크기는 ISO 13321에 따라 측정될 때, 통상적으로 1 μm 초과이다.
- [0169] 바람직하게는, 상기 분산물(D) 중의 중합체(VDF)의 입자의 1차 입자 평균 크기는 ISO 13321에 따라 측정될 때, 50 nm 초과, 더 바람직하게는 100 nm 초과, 더욱 더 바람직하게는 150 nm 초과이다.
- [0170] 바람직하게는, 1차 입자 평균 크기는 ISO 13321에 따라 측정될 때 600 nm 미만, 더 바람직하게는 400 nm 미만, 더욱 더 바람직하게는 350 nm 미만이다.
- [0171] 더 바람직하게는, 상기 분산물(D) 중의 중합체(VDF)의 입자의 1차 입자 평균 크기는 ISO 13321에 따라 측정될

때, 180 nm 내지 320 nm이다.

- [0172] 언급된 바와 같이, 분산물(D)에는 플루오린화 계면활성제가 실질적으로 없다.
- [0173] 분산물(D) 내의 플루오린화 계면활성제의 양과 조합하여 "실질적으로 없는"이라는 표현은 임의의 상당한 양의 상기 플루오린화 계면활성제의 존재를 배제하는 것을 의미하며, 예를 들어 플루오린화 계면활성제는 분산물(D)의 총 중량에 대해 1 ppm 미만의 양으로 존재할 것을 필요로 한다.
- [0174] 중합 압력은 통상적으로 20 내지 70 bar, 바람직하게는 25 내지 65 bar의 범위이다.
- [0175] 중합 온도는 사용되는 단량체에 기초하여 당업자에 의해 적절히 선택될 수 있다. 바람직하게는, 반응 온도는 80 °C 내지 150°C의 범위이다.
- [0176] 상세히 기술된 바와 같은 수성 유화 중합 공정은 통상적으로 적어도 하나의 라디칼 개시제의 존재 하에 수행된다.
- [0177] 라디칼 개시제의 선택은 특별히 제한되지 않지만, 수성 유화 중합 공정에 적합한 라디칼 개시제는 중합 공정을 개시 및/또는 촉진할 수 있는 화합물로부터 선택되는 것으로 이해되며, 이러한 화합물에는 과황산염, 예컨대, 과황산나트륨, 과황산칼륨 및 과황산암모늄; 유기 과산화물, 예컨대 특히 알킬 퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드(예컨대, 디-tert-부틸퍼옥사이드(DTBP)), 디아실-퍼옥사이드, 퍼옥시디카보네이트(예컨대, 디-n-프로필 퍼옥시디카보네이트 및 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트), 퍼옥시 에스테르(예컨대, tert-아밀 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트 및 석신산 퍼옥사이드); 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 제한되지 않는다.
- [0178] 라디칼 개시제는 선택적으로 아조 개시제, 예컨대 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드를 포함할 수 있다.
- [0179] 라디칼 개시제는 산화환원 시스템을 포함할 수 있다. "산화환원 시스템"이란, 산화제, 환원제 및 선택적으로 전자 전달 매체를 포함하는 시스템을 의미한다.
- [0180] 산화제는, 예를 들어 퍼셀레이트 염; 과산화물, 예컨대 과산화수소; 하이드로퍼옥사이드, 예컨대 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드; 및 산화성 금속 염, 예컨대 황산제2철을 포함한다. 환원제는, 예를 들어 나트륨 포름알데하이드 설폭실레이트, 아황산나트륨 및 아황산칼륨, 아스코르브산, 중아황산염, 메타중아황산염, 및 환원된 금속 염을 포함한다.
- [0181] 상기에 정의된 바와 같은 하나 이상의 라디칼 개시제가, 유리하게는 수성 매질의 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 2 중량% 범위의 양으로 또는 상기 화합물(A)의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 2.5 중량%의 양으로 상기에 정의된 바와 같은 수성 매질에 첨가될 수 있다.
- [0182] 상기 수성 매질은 유리하게는 물, 더 바람직하게는 탈이온수이다.
- [0183] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선할 것이다.
- [0184] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 설명할 것이며, 하기 실시예의 목적은 단지 예시적일 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- [0185] **실험 섹션**
- [0186] **재료 및 방법**
- [0187] 25 중량%의 비닐 설포산 나트륨 염(VSA) 용액을 Sigma로부터 입수하였다.
- [0188] 이 라텍스의 평균 입자 크기는 ISO 13321에 따라 측정하였다.
- [0189] 수평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)은 용매로서 N,N-디메틸아세트아미드와 보정용 좁은 분자량 폴리스티렌 표준물을 사용하여 ISO 16014에 따라 GPC 분석에 의해 결정하였다.
- [0190] 중합체의 말단 기는, 5 mm 502-8(Norell, Inc.) NMR 샘플 튜브와 함께 Triple HFCP-PFG 프로브를 사용하여, <sup>1</sup>H에 대해서는 499.86 MHz에서 작동하고 <sup>19</sup>F에 대해서는 470.28 MHz에서 작동하는 Varian VNMS 500 NMR 분광계 상에서 60°C에서 NMR 스펙트럼을 기록함으로써 NMR 분석에 의해 정량화하였다. NMR 실험은 0.75 ml의 중수소화 아세톤(99.9% D, Sigma-Aldrich로부터 입수됨) 중 40 mg의 샘플 용액을 사용하여 수행하였으며, 이때 테트라메틸

실란(TMS)을 내부 표준물질로서 사용하였다. <sup>1</sup>H는 5.05 us의 45도 펄스 길이, 5초 이완 지연, 2.3초 획득 시간, 16 K 복합점(complex point), 7 kHz 스펙트럼 폭 및 1500회 반복을 사용하여 수행하였다.

[0191] <sup>19</sup>F는 4.44 us의 45도 펄스 길이, 5초 이완 지연, 0.695초 획득 시간, 16 K 복합점, 23.5 kHz 스펙트럼 폭 및 2000회 반복을 사용하여 수행하였다.

[0192] '몰수/10000개의 VDF 단위'로 표현된 말단 기(EG)의 양의 결정은 하기 표현을 사용하여 추정하였다:

[0193] [EG] [몰수/10000개의 VDF 단위] = 10000 x I<sub>EG</sub> / I<sub>TOT</sub>

[0194] 상기 식에서, I<sub>EG</sub>는 상응하는 말단 기 신호의 정규화된 적분 강도이고, I<sub>TOT</sub>는 EG 단위와 VDF 단위의 모든 정규화된 적분 강도의 합이다.

[0195] **합성 1**

[0196] 7.5 리터 수평 배치 스테인리스 강 반응기에 0.004 kg의 파라핀 왁스, 그리고 이어서 5.31 kg의 탈이온수를 장입하였다. 반응기를 교반하고, 온도를 122.5℃까지 상승시켰다.

[0197] 반응기를 밀봉하고, 퍼지하고, 1,1-디플루오로에틸렌(VF<sub>2</sub>) 단량체를 약 44.8 bar의 압력까지 장입하였다.

[0198] 개시제로서 총량 30 mL의 디-tert-부틸 퍼옥사이드(DTBP)를 전체적으로 첨가하였다. 필요에 따라 VF<sub>2</sub>를 첨가함으로써 반응기 압력을 약 44 내지 46 bar로 유지하였다.

[0199] VF<sub>2</sub> 단량체의 적어도 5% 전환율 후에, VSA를 함유하는 수성 분산물 12 g을 단계적으로 첨가하였다(매 단계마다 10분의 시간 동안, 매 단계마다 2.0 g씩).

[0200] VF<sub>2</sub>의 공급을 3.5시간째에 정지하였는데, 이는 1.0 kg이 반응기에 공급된 후였다. 느린 교반을 유지하면서, 반응기를 실온까지 냉각시키고 통기시켰다. 이렇게 수득된 라텍스 1을 방출하고, 반응기를 물로 헹구었다.

[0201] **합성 2 - 비교예**

[0202] VSA를 반응 시작 시점에 완전히 첨가한 것을 제외하고는, 합성 1에서 개시된 것과 유사한 절차에 따랐다.

[0203] 7.5 리터 수평 배치 스테인리스 강 반응기에 5.23 kg의 탈이온수, 및 VSA를 함유하는 수성 분산물 24 g을 장입하였다.

[0204] 반응기를 교반하고, 온도를 약 60℃까지 상승시켰다. 이어서, 반응기에 0.004 kg의 파라핀 왁스를 장입하고, 이어서 온도를 122.5℃까지 상승시켰다. 반응기를 밀봉하고, 퍼지하고, VF<sub>2</sub> 단량체를 약 44.8 bar의 압력까지 장입하였다.

[0205] 개시제로서 총량 30 mL의 디-tert-부틸 퍼옥사이드(DTBP)를 전체적으로 첨가하였다. 필요에 따라 VF<sub>2</sub>를 첨가함으로써 반응기 압력을 약 44 내지 46 bar로 유지하였다.

[0206] VF<sub>2</sub>의 공급을 2.8시간째에 정지하였는데, 이는 1.0 kg이 반응기에 공급된 후였다. 느린 교반을 유지하면서, 반응기를 실온까지 냉각시키고 통기시켰다. 이렇게 수득된 라텍스 2를 방출하고, 반응기를 물로 헹구었다.

[0207] **합성 3 - 비교예**

[0208] VSA를 반응 시작 시점에 완전히 첨가한 것을 제외하고는, 합성 1에서 개시된 것과 유사한 절차에 따랐다.

[0209] 7.5 리터 수평 배치 스테인리스 강 반응기에 5.23 kg의 탈이온수, 및 VSA를 함유하는 수성 분산물 12 g을 장입하였다.

[0210] 반응기를 교반하고, 온도를 약 60℃까지 상승시켰다. 이어서, 반응기에 0.004 kg의 파라핀 왁스를 장입하고, 이어서 온도를 122.5℃까지 상승시켰다. 반응기를 밀봉하고, 퍼지하고, VF<sub>2</sub> 단량체를 약 44.8 bar의 압력까지 장입하였다.

[0211] 개시제로서 총량 30 mL의 디-tert-부틸 퍼옥사이드(DTBP)를 전체적으로 첨가하였다. 필요에 따라 VF<sub>2</sub>를 첨가함으로써 반응기 압력을 약 44 내지 46 bar로 유지하였다.

[0212] VF<sub>2</sub>의 공급을 2.8시간째에 정지하였는데, 이는 1.0 kg이 반응기에 공급된 후였다. 느린 교반을 유지하면서, 반응기를 실온까지 냉각시키고 통기시켰다. 이렇게 수득된 라텍스 3을 방출하고, 반응기를 물로 헹구었다.

[0213] **합성 4**

[0214] 폴리(비닐설폰)산 나트륨 염을 DTBP를 첨가한 후에 첨가한 것을 제외하고는, 합성 1에서 개시된 것과 유사한 절차에 따랐다.

[0215] 고형물 함량이 30 중량%이고 평균 입자 크기가 약 270 nm 내지 300 nm인 라텍스 4를 수득하였다.

[0216] 합성 1, 합성 2 및 합성 3에서 수득된 중합체의 수평균 분자량, 중량 평균 분자량 및 평균 입자 크기를 평가하였으며 이는 하기 표 1에 기록되어 있다.

[0217] **실시예 1 - 황변 지수(YI)**

[0218] 상기에 개시된 바와 같이 수득된 각각의 라텍스 1, 2(\*) 및 3(\*)으로부터 수득된 5 g의 분말을 알루미늄 컵(50 mm 직경)에 붓고 240°C로 예열된 오븐 내에 넣었다. 1시간 후에, 컵을 오븐에서 꺼내고, 실온까지 냉각되게 두었다.

[0219] 이렇게 수득된 분말의 황변 지수를 규격[ASTM E313-00, "Standard practice for calculating Yellowness and Whiteness indices from Instrumentally Measured Color Coordinates"]에 따라 Gardner 비색계(Colorimeter)를 사용하여 컵에서 직접 측정하였다.

[0220] 등급은 0 내지 100의 범위였으며, 여기서 0은 YI = 0에 상응하고, 100은 어두운, 범위 외(out-of-range) 샘플로 가정되었다.

[0221] 샘플은 YI가 50 이하일 때 시험을 통과하였으며(OK); 샘플은 YI 값이 50 초과일 때 통과하지 못한다(KO).

[0222] 결과가 하기 표 1에 기록되어 있다.

**표 1**

라텍스	평균 입자 크기	Mn	Mw	황변 지수(YI)
1	189 nm	143000	491000	OK
2(*)	83 nm	50000	112000	KO
3(*)	72 nm			KO

[0224] (\*) 비교

[0225] **실시예 2 - 점도**

[0226] Hegma 게이지 상에서 이른바 "분쇄 분산(Grind Dispersion)"에 기초하여 점도를 평가하였으며, 이어서 KU 점도를 Brookfield KU-2 점도계 상에서 측정하였다.

[0227] 하기 재료를 1 L 폴리에틸렌 병에 넣었다: 139.1 g의 이소포론, 60.9 g의 Paraloid™ B-44S(Dow로부터 입수되어 그대로 사용됨: 톨루엔 중 B-44 아크릴 공중합체의 40 중량% 용액), 상기에 개시된 바와 같이 수득된 라텍스 1 및 라텍스 2(\*)로부터의 분말 100 g, 직경 3.4 내지 4.0 mm의 유리 비드 300 g.

[0228] 혼합물을 Red Devil 페인트 진탕기 상에서 5.5시간 동안 진탕하여 분말을 완전히 분산시켰다. 진탕 후에, 240 마이크론 필터를 통한 여과에 의해 분산물로부터 유리 비드를 분리하였다. 분산물을 금속 페인트 캔에 밀봉하여 하룻밤 정치하였다. 다음날, 분산물의 KU 점도를 측정하였다.

[0229] 결과가 하기 표 2에 기록되어 있다.

**표 2**

라텍스를 포함하는 분산물	KU 점도
1	79.1
2(*)	112