

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶

C08F 2/20

C08F 14/26

(45) 공고일자 2005년10월28일

(11) 등록번호 10-0503263

(24) 등록일자 2005년07월14일

(21) 출원번호

10-1997-0031494

(65) 공개번호

10-1998-0009290

(22) 출원일자

1997년07월08일

(43) 공개일자

1998년04월30일

(30) 우선권주장

MI96 A 001411

1996년07월09일

이탈리아(IT)

(73) 특허권자

오시몬트 에스.페.아.

이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우렐리오 보시 3

(72) 발명자

아부슬렘 줄리오 에이.

이탈리아공화국, 바레세, 사로노, 비아 베르가모 5

라차리 파올로

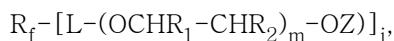
이탈리아공화국, 레초, 만델로 라리오, 비아 단테 18/

(74) 대리인

조의제

심사관 : 홍성란**(54) 서스펜션에서 플루오르중합체의 제조에 사용하는 계면활성제****요약**

개시된 내용은 수소를 함유하는 플루오르중합체를 제조하기 위한 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 계면활성제의 용도에 관한 것이다. 상기의 계면활성제는 다음과 같은 화학식을 갖는다.



여기에서: i는 1 또는 2와 동일하며; m은 4와 60사이로 구성되는 정수이며; L은 $-(CFY-CO-O)_pR'$ 및 $-(CFY-CO-NH)_pR'$ 사이로부터 선택될 수 있으며, 여기에서 p는 0 또는 1과 동일한 정수이며; Y는 F, CF_3 와 같으며; R'는 직선 또는 가지형이 가능한 알킬 라디칼 C_1-C_5 와 같으며; R_1, R_2 는 둘 다가 H가 될 수 있거나 또는 전자는 H 그리고 후자는 CH_3 가 될 수 있으며; Z는 H, 직선 또는 가지형이 가능한 알킬 라디칼 C_1-C_3 , 또는 1에서 6까지의 정수 n을 가진 $(CH_2)_nOH$ 될 수 있으며; R_f 는 평균분자량수가 250과 1500 사이로 구성된 퍼플루오르알킬 라디칼 또는 퍼플루오르폴리에테르 라디칼을 나타낸다.

명세서**발명의 상세한 설명**

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수소를 포함하는 열가소성 플루오르중합체들을 제조하기 위한 서스펜션(공)중합방법에 관한 것이다.

수소를 함유하는 플루오르화된 중합체의 다양한 종류가 종래의 기술에 알려져 있다. 첫 번째 분류는, 염소화되지 않은 올레핀(non halogenated olefin)을 가진 퍼(할로)플루오르올레핀의 공중합에 의해 형성되며, 예를 들어 에틸렌을 가진 테트라플루오르에틸렌(tetrafluoroethylene, 이하 TFE라 한다), 또는 클로로트리플루오르에틸렌(chlorotrifluoroethylene, 이하 CTFE라 한다) 공중합체 같은 것이 있으며, 선택적으로 0.1과 10몰% 사이의 양으로 구성된 세 번째 플루오르화된 코모노머를 포함한다.(예를 들어 미국특허 3,624,250을 참조). 그러한 공중합체는, 특히 CTFE/에틸렌 공중합체의 경우, 일반적으로 서스펜션에서 수행되며, 그리고 낮은 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

수소를 포함하는 열가소성 플루오르중합체들의 또 다른 분류는 폴리비닐덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, 이하 PVDF라 한다)와 다른 플루오르화된 코모노머들의 적은 양(0.1에서 10몰%)으로 변형된 PVDF에 의해 형성된다.

서스펜딩(suspending) 및/또는 적심제(wetting agent)(본 명세서에서는 둘 다 적심제라고 지칭한다)의 사용이 서스펜션 중합, 특히 VDF중합에서 알려져 있다. 중합체 과학과 기술의 백과사전 1985판, 제 2편의 17권 534쪽을 참고할 수 있다.

예를 들면 메틸세룰로스, 하이드록시프로필세룰로스들 같은 폴리비닐 알코올, 알킬-알킬하이드록시알킬-세룰로스가 예를 들어 이용될 수 있다. 미국특허 USP 4,524,194와 USP 5,087,679를 참고할 수 있다. 종래 기술에서 이용되든 적심제의 단점은, 그것들이 중합체에 미량으로 남는다는 것이며, 그리고 중합과정 동안 변색 현상 및/또는 파괴의 시작을 일으킨다는 것이다. 상기 백과사전 16권 중 444쪽을 참고할 수 있다.

다른 한편으로, 적심제는 반응기에서 중합체 누적을 감소시키기 위해 일반적으로 이용된다.

적심제의 이용은 금속반응기에서 중합이 전체적으로 또는 부분적으로 유기 서스펜션에서 일어나게 한다. 적심제를 이용하지 않는 경우에, 고압기에서 누적의 형성 때문에 중합을 조절하기가 어렵다.

적심제로서 알코올, 예를 들어 메탄올 및 터부탄올(terbutanol)의 사용은 종래 기술로 잘 알려져 있다. 그러나 본 출원에 의해 수행된 실험은 상기의 것들이 중합 수확을 감소시킨다는 것을 보여준다(표 1 참고).

더욱이 산업적 프랜트에서, 반응하지 않은 모노머들의 회복의 경우에, 알코올은 공비혼합물(azeotrope)들을 형성하는 것에 의해 상기 모노머들과 상호작용 하여, 모노머들의 회복을 어렵게 할 수 있다.

덧붙여 미립자(미립된 중합체 파우더)의 양을, 반응기에서 더 나은 조절과 누적을 위한, 매우 낮은 양으로 제한하는 중합방법을 이용할 필요가 있다. 더욱이 그렇게 생산된 중합체는, 연속적인 진행 단계동안 고온에서 충분히 오랜 시간 그리고 심지어 종래 기술보다 더 오랜 시간 동안에도, 변색 및/또는 분해되어서는 안된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원인은 상기의 문제점이, 다음에 정의되는 비-이온 계면활성제(non-ionic surfactant)의 특정 계열을 이용하는 것에 의해 해결된다는 것을 발견했으며, 상기의 수소를 함유하는 플루오르화된 중합체들의 중합에서, 미립자와 누적양을, 고온에서 압출된 생성물에서의 상술한 변색 과정 및/또는 분해의 시작을 일으키지 않고, 최소한으로 줄인다는 것을 발견했다. 더욱이, 비-이온 계면활성제의 사용은, 원하기만 한다면, 계면활성제의 크라우드 점(cloud point)을 기초로 하며 중합단계로부터 계면활성제를 회수할 수도 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은 수소를 포함하는 플루오르중합체들을 제조하기 위해 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 계면활성제의 용도를 제공하는데 있다.

상기 계면활성제는 화학식 1로 나타낼 수 있으며:

화학식 1

$$R_f[L-(OCHR_1-CHR_2)_m-OZ]_i,$$

여기에서: i는 1또는 2와 동일하며, 바람직하게는 1과 동일하며;

m은 4와 60사이, 바람직하게는 8과 30사이로 구성된 정수이며;

L은 $-(CFY-CO-O)_pR'$ 및 $-(CFY-CO-NH)_pR'$ 로부터 선택될 수 있으며, 여기에서 p는 0 또는 1과 동일한 정수이며;

Y는 F, CF_3 와 같으며; R'는 직선 또는 가지형이 가능한 알킬 라디칼 C_1-C_5 이며;

R_1, R_2 는 둘 다가 H가 될 수 있거나, 또는 전자는 H 그리고 후자는 CH_3 가 될 수 있으며, 둘 다 H가 되는 것이 바람직하다.

Z는 H, 직선 또는 가지형이 가능한 알킬 라디칼 C_1-C_3 , 또는 1에서 6까지인 정수 n을 가진 $(CH_2)_nOH$ 가 될 수 있으며;

R_f 는 평균분자량수가 250과 1500 사이, 바람직하게는 400과 1000사이로 구성된, 퍼플루오르알킬 라디칼 또는 퍼플루오르폴리에테르 라디칼을 나타낸다.

R_f 라디칼이 퍼플루오르폴리에테르 형태일 때, R_f 는:

X가 F 또는 CF_3 와 동일한 (CF_2CF_2O) , $(CFXO)$, z가 2또는 3과 동일한 정수인 (C_3F_6O) , $(CF_2(CF_2)_zO)$, R_f 가 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 와 동일한 $(CF_2CF(OR_f)O)$, $(CF(OR_f)O)$ 로부터 선택된 중합체 사슬을 따라서 통계학적으로 분포되어 있는 반복 단위로 구성된다.

R_f 라디칼이 일가(monovalent)일 때, 퍼플루오르폴리에틸릴 라디칼의 말단(T)은 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFClCF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$ 로부터 선택된다.

특별히 바람직한 퍼플루오르폴리에테르 R_f 는:

(a) $T-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; a와 b는 분자량이 상술한 범위내로 구성되기 위한 정수이며; a/b는 10과 100사이로 구성되며;

또는 (a)에서 상기 반복 단위들이 이가(bivalent)의 R_f 를 형성하기 위해:

$-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-O-CF_2(R'_f)_xCF_2-O-(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$,

같이 서로 연결되어 지며, 여기에서 R'_f 는 예를 들면 1에서 4개의 탄소원자를 가지는 플루오르알킬렌 그룹이며;

(b) $T-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_h-$ 와,

여기에서 c, d, 및 h는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 것이며; c/d는 0.1과 10사이로 구성되며; h/(c+d)는 0과 0.05사이로 구성되며, z는 상술한 값을 가지며,

(b') $-\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_c(\text{CF}_2\text{O})_d(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{CF}_2\text{O})_h-$ 와,

여기에서 c, d 및 h는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 것이며; c/d는 0.1과 10사이로 구성되며; h/(c+d)는 0과 0.05사이로 구성되며, z는 상술한 값을 가지며,

(c) $\text{T}-\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_f(\text{CFXO})_g-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; e, f, g는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 수이며; e/(f+g)는 0.1과 10사이로 구성되며, f/g는 2와 10사이로 구성되며,

(c') $-\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_e(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_f(\text{CFXO})_g-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; e, f, g는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 수이며; e/(f+g)는 0.1과 10사이로 구성되며, f/g는 2와 10사이로 구성되며,

(d) $\text{T}-\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_j(\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_{f'})\text{O})_k(\text{CF}(\text{OR}_{f'})\text{O})_l-$ 와,

여기에서 $\text{R}_{f'}$ 는 $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ 이며; j, k, l은 분자량이 상기의 범위에 있기 위한 수이며; k+1과 j+k+1는 적어도 2와 동일하며, k/(j+1)은 0.01과 1000사이로 구성되며, l/j는 0.01과 100사이로 구성되며;

(e) $\text{T}-\text{O}(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{CF}_2\text{O})_s-$ 와,

여기에서 s는 상기의 분자량을 가지기 위한 정수이며, z는 상술한 의미이며;

(e') $-\text{O}(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{CF}_2\text{O})_s-$ 와,

여기에서 s는 상기의 분자량을 주기 위한 정수이며, z는 상술한 의미이며,

(f) $\text{T}-\text{O}(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{j'}-$ 및,

여기에서 R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 또는 다를 수 있으며 그리고 H, Cl 또는 1에서 4의 탄소원자를 가진 페플루오르알킬로부터 선택되며; j' 는 분자량이 상기의 수가 되기 위한 정수이며; 상기의 단위는 이가 라디컬을 가지기 위해 플루오르폴리옥실알킬 사슬 내부에서:

$-(\text{OCR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2)_p-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q'}-$,

와 같이 서로 연결되어 지며, 여기에서 R'_f 는 예를 들면 1에서 4의 탄소원자를 가지는 플루오르알킬 그룹이며, p'과 q'는 0에서부터 200사이의 정수이며, 그리고 p'+q'는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위해 적어도 1이며;

(g) $\text{T}-\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{j'}-$,

여기에서 j' 는 분자량이 상기와 같이 되기 위한 정수이며; 상기의 단위는 이가 라디컬을 형성하기 위해 플루오르폴리옥실알킬 사슬 내부에서:

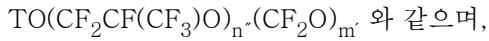
$-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_{a'}\text{O}-\text{CF}_2(\text{R}'_f)_x\text{CF}_2-\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_{b'}-$,

와 같이 서로 연결되어지며, 여기에서 R'_f 는 상술한 의미이며, x는 0 또는 1이며, a' 및 b'는 정수이며 그리고 a'+b'는 분자량이 상기와 같기 위해 적어도 1을 나타냄,

과 같은 것들이 있다.

상술한 중합체들을 제조하기 위한 상기 합성물들과 방법들이 영국특허 GB 1,104,482, 미국특허 USP 3,242,218, USP 3,665,041, USP 3,715,378, 및 USP 3,665,041, 유럽특허 EP 148,482 및 미국특허 USP 4,523,039, USP 5,144,092에 기술되어 있다.

본 발명의 바람직한 퍼플루오르폴리에테르 라디컬의 화학 구조는:



여기에서 n'/m' 비율은 20에서부터 40까지의 범위를 가지며, T는 상술한 의미를 가진다.

본 발명의 계면활성제 양은 반응배지당 일반적으로 0.01과 10g/kg 사이, 바람직하게는 0.1과 3g/kg사이의 범위를 가진다.

본 발명의 방법은 일반적으로 -30에서 +150°C사이, 바람직하게는 -10에서 +80°C로 구성된 온도에서 수행되며, 반응압력은 일반적으로 1과 100bar 사이, 바람직하게는 10과 40bar 사이의 넓은 제한 범위로 구성되어 있다.

반응배지는, 반응 동안에 일어나는 열 확산을 좋게 하기 위해, 주로 물이 첨가되는 유기 단계로 구성된다. 바람직한 반응배지는, 일반적으로 모노머들을 구성하는 배지의 전체 양에 대해 10에서 90중량%인 물로 구성된다. 유기 단계는 물 없이 모노머들 그 자체, 또는 적절한 유기 용매에서 용해되는 모노머들에 의해 형성될 수 있다. 유기 용매로서, $CCl_2F_2(CFC-12)$, $CCl_3F(CFC-11)$, $CCl_2FCClF_2(CFC-113)$, $CClF_2CClF_2(CFC-114)$ 와 같은, 클로로플루오르카본들이 일반적으로 채택된다. 그러한 생성물들이 성충권에 존재하는 오존에 파괴적인 효과를 나타내기 때문에, 탄소 및 플루오린을 포함하며, 잘 알려진 하이드로플루오르카본(hydrofluorocarbon, 이하 HFC라 한다)을 획득하기 위해 수소를 선택적으로 포함하는 것과 같은 대체물을 이용할 수 있다. 상기에서 용매는 선택적으로 산소를 포함할 수 있다. 예를 들어 미국특허 USP 5,182,342를 참고할 수 있다.

적절한 대체물은 가지형 사슬인 탄화수소로 구성되며, 미국특허 USP 5,434,229에 기술되어 있으며, 6에서 25까지의 탄소원자를 가지며, 그리고 메틸 그룹과 탄소원자들 사이의 비율은 0.5이상이며, 예를 들어 2,3-디메틸부탄, 2,3-디메틸펜탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄, 2,2,4,4,6-펜타메틸헵탄 등 또는 상기 것들의 혼합물들을 들 수 있다.

최종 생성물의 분자량을 체크하기 위해, 적절한 연쇄이동제(chain transfer agents):케톤, 에스테르, 에테르 또는 3에서 10개의 탄소원자를 가지는 지방족 알코올; 1에서 6개의 탄소원자를 가지는 탄화수소들 또는 수산화된 탄화수소들; 알킬이 1에서 5개의 탄소원자를 가지는 비스(알킬)카보네이트;등과 같은 것이 반응 시스템에 첨가될 수 있다. 상기의 것들 중에서, 클로로포름, 메틸사이크로펜탄 및 $CHCl_2CF_3(123)$ 가 특히 바람직하다.

저온에서, 수소를 포함하는 플루오르화된 (공)중합체들을 제조하기 위한 과정에서, 연쇄이동제로서 메틸사이크로펜탄 그리고 더 일반적으로 하나이상의 C_1-C_6 알킬로 알킬 치환된 사이크로펜탄들이 유럽특허 EP 673,952에 기술되어 있다. 연쇄이동제는 반응 초기에, 또는 중합동안 연속적인 방법으로, 또는 불연속적인 양으로 반응기에 넣어진다.

사용된 연쇄이동제의 양은 채택된 모노머들의 타입, 반응온도 및 획득될 분자량에 의존하는 넓은 제한 범위를 가질 수 있다. 일반적으로, 그러한 양은, 반응기에 넣어진 모노머들의 전체 양에 대해, 0.01과 30중량%사이, 바람직하게는 0.05와 10중량%사이의 범위를 가질 수 있다.

본 발명의 중합방법의 라디컬 개시제는 종래 기술에서 잘 알려진 것들, 예를 들어:

- 화학식이 $(Rf''COO)_2$ 인 비스알킬페온사이드 와,

여기서 Rf'' 는 (페)할로알킬 C_1-C_{10} 또는 퍼플루오르폴리에테르그룹이며, 전자의 경우는 유럽특허 EP 185,242, EP 673,951 및 미국특허 USP 4,513,129를, 후자의 경우는 EP 186,215 및 USP 5,021,516을 참고할 수 있으며;

이 경우에 예를 들 수 있는 것은: 비스-디클로로플루오르아세틸페옥사이드(bis-dichlorofluoroacetylperoxide, 이하 DCFAP라 한다) 및 비스-트리클로로아세틸페옥사이드(bis-trichloroacetylperoxide, 이하 TCAP라 한다) 것들이 있으며;

- 1에서 8개의 탄소원자인 알킬을 가진 디알킬페옥시디카보네이트 및

이것은 유럽특허 EP 526,216을 참조할 수 있으며, 예를 들어 카보네이트 및 디-아이소프로필-페옥시디카보네이트를 들 수 있으며,

- 예를 들어 디-터부틸페옥사이드, 디-벤졸페옥사이드 같은 디 알킬 또는 디아릴페옥사이드로부터 선택될 수 있다.

개시제의 양은 일반적으로 0.05와 10중량%사이, 바람직하게는 0.05에서 2중량%사이의 범위를 가진다.

수소를 함유하는 열가소성 플루오르중합체들은 모두, 수소화된 플루오르올레핀의 단독중합 또는 (페)플루오르화된 모노머를 가지고 후자를 공중합하는 것에 의해, 또는 완전하게 수소화된 올레핀을 가지고 페(할로)플루오르올레핀의 공중합에 의해 획득될 수 있는 열가소성을 가지는 중합체들이다.

하나 이상의 플루오르화된 코모노머들은, 일반적으로 0.1에서 10몰%로 구성된 양으로 변형체로서 존재할 수 있으며, 예로서 다음의 (1) 및 (2)를 들 수 있다.

특히, 본 발명인 합성방법은 다음의:

(1) 예를 들어 TFE 또는 클로로트리플루오르에틸렌(CTFE)같은 페(할로)플루오르올레핀 C_2-C_8 과 그리고 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 또는 아이소부틸렌 같은 완전히 수소화된 올레핀 C_2-C_8 사이의 공중합체,

여기서 완전히 수소화된 올레핀과 페(할로)플루오르올레핀 사이의 몰 비는 40:60과 60:40으로 구성되며, 선택적으로 일반적으로 0.1과 10몰%사이인 적은 양의 하나 이상의 플루오르화된 코모노머들을 포함하며, 예를 들어, 화학식이 $CX_2=CFR_{fo}$, 인 합성물들 사이에서 선택되며, 여기서 X는 H 또는 F이며, R_{fo} 는 플루오르알킬 C_2-C_{10} 이며, 하나 이상의 에테르 그룹을 선택적으로 가지며, 예를 들어 메틸-, 에틸-, 프로필- 비닐에테르를 들 수 있으며(예를 들어 미국특허 USP 4,513,129, USP 3,624,250을 참조할 수 있다), 또한 상기의 플루오르화된 코모노머들은 페플루오르디오솔들 중에서도 선택될 수 있으며(예를 들어 특허 USP 3,865,845 USP 3,978,030 EP 73,087 EP 76,581, EP 80,187를 참조할 수 있다); 및

(2) 적은 양, 일반적으로 0.1과 10몰%사이로 구성되고, 비닐플루오라이드, 클로로트리플루오르에틸렌, 헥사플루오르프로펜, 테트라플루오르에틸렌, 트리플루오르에틸렌 등과 같은 하나 이상의 플루오르화된 코모노머들로 선택적으로 변형된, 폴리비닐렌플루오라이드 또는 폴리비닐렌플루오라이드가 채용될 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이지 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예 1(비교예)

배플과 하스텔로이 C(Hastelloy C)에서 450rpm으로 작동하는 교반기가 부착된, 18ℓ의 부피를 가지는 애너멜 고압기에 서, 4.3ℓ의 탈염된 물, 1.7ℓ(1.36kg)의 메탄올, 21ℓ의 클로로포름, 480g의 퍼플루오르프로필비닐에테르 및 3kg의 클로로트리플루오르에틸렌을 넣는다. 온도를 5°C로 유지하고, 에틸렌을 절대압력이 11.35bar까지 될 때까지 넣는다. 그리고 나서 고압기에 라디컬 개시제가, 표 1에 기재된 티터(titer)를 가지는 아이소옥탄인 트리클로로아세틸페옥사이드(trichloroacetyperoxide, 이하 TCAP라 한다.)용액의 상태로, 점진적으로 넣어지며, 온도가 -17°C로 유지된다.

압력은, 에틸렌을 그 양이 300g소비될 때까지 반응기에 연속적으로 넣는 것에 의해, 전체 반응동안 일정하게 유지된다. 나머지 반응 변수와 획득된 중합체의 ASTM 3275-89 기준에 따른 멜트 플로우 인텍스(melt flow index, 이하 MFI라 한다)가 표 1에 기재되어 있다. 중합체는 234°C의 두 번째 용해 온도[디퍼렌셜 스캐닝 열량측정법(differential scanning calorimetry, 이하 DSC라 한다)에 의해 결정된다]를 가진다.

실시예 2(비교예)

1.7ℓ의 탈 염된 물을 메탄을 대신 넣는 것을 제외하고는, 실시예 1이 반복되었다.

실시예 3(비교예)

1.7ℓ의 탈 염된 물 및 6g의 계면활성제: 즉,

$R_{f3}-CO-NH-CH(CH_3)CH_2(OCH(CH_3)CH_2)_{a1}-(OCH_2CH_2)_{40.5}-(OCH_2CH(CH_3))_{b1}NH-CO-R_{f3}$, 여기에서 $a1+b1$ 은 2.5와 같으며,

R_{f3} 는 $R_{f2}O(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF(CF_3)O)_p(CF_2O)_mCF_2$ 이며, 약 650의 분자량을 가지며,

R_{f2} 는 1에서 3개의 탄소원자를 가지는 퍼플루오르알킬을 나타냄,

를 메탄을 대신 넣는 것을 제외하고는 실시예 1이 반복되었다.

표면장력은, 25°C에서 상기의 계면활성제의 ASTM D1331-89기준에 따라, 물에서 35.5(0.01g/ℓ의 농도에서)와 25(1g/ℓ의 농도에서)의 값[다인(dine)/cm]을 가진다.

그 결과는 표 1에 기재되어 있다.

실시예 4(비교예)

1.7ℓ의 탈 염된 물 및 6g의 계면활성제: 즉,

$CH_3-(CH_2)_7(OCH_2CH_2)_4OH$ 을 메탄을 대신 넣는 것을 제외하고는 실시예 1이 반복되었다.

그 결과는 표에 기재되어 있다.

실시예 5

1.7ℓ의 탈 염된 물 및 6g의 계면활성제: 즉,

$CF_3-(CF_2)_5CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{8-12}OH$ 을 메탄을 대신 넣는 것을 제외하고는 실시예 1이 반복되었다.

그 결과는 표에 기재되어 있다.

실시예 6

1.7ℓ의 탈 염된 물 및 6g의 계면활성제: 즉,

$R_{f3}-CO-NH-CH(CH_3)CH_2(OCH(R_3)CH_2)_{22}-OCH_3$,

여기에서, R_3 는 H, CH_3 이며, H/ CH_3 간의 비율은 19/3이며;

R_{f3} 는 $R_{f2}O(CF_2-CF(CF_3)O)_n(CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_pCF_2$ 이며, 약 650의 분자량을 가지며,

R_{f2} 는 퍼플루오르알킬 C_1-C_3 인 것을 메탄을 대신 넣는 것을 제외하고는 실시예 1이 반복되었다.

표면장력은, 25°C에서 상기의 계면활성제의 ASTM D1331-89기준에 따라, 물에서 35(0.01g/ℓ의 농도에서)와 25(1g/ℓ의 농도에서)의 값[다인(dine)/cm]을 가진다.

그 결과는 표 1에 기재되어 있다.

표 1.

	실시예 1 (비교예)	실시예 2 (비교예) *	실시예 3 (비교예)	실시예 4 (비교예)	실시예 4 실시예 6
반응시간(분)	435		405	320	315 285
R _p (중합체 g/분)	5.6		6.0	7.4	7.7 8.4
총 TCAP 용액(mℓ)	202		174.5	132	137.5 89
티터 TCAP 용액 (TCPAG/mℓ)	0.104		0.118	0.126	0.096 0.126
TCAP(전체양)(g)	21.0		20.6	16.7	13.2 11.2
중합 수 득: R _p /TCPA(중합 체g/분TCPAG)	0.27		0.29	0.44	0.58 0.75
누적%	2.2	26	2.4	5.7	4.1 2.9
확산 미립자 크기					
>0.42mm ASTM #40(%)	89.3	74.4	98.6	95.8	96.9 97.2
0.21 ÷ 0.42mm ASTM #70(%)	5.1	5.0	1.1	2.4	0.6 0.8
미립자(<0.21mm ASTM #70)(%)	5.6	20.6	0.3	1.8	2.5 2.0
MFI(g/10')	12.3		6.9	11.5	11.2 8
300°C에서의 열 안정성					
1° 변화(s)	300			0	600 600
2° 변화(s)	600		0	300	1200 1200

1°변화: 분해 시작 및/또는 변색 시작

2°변화: 전체 분해

(*)"빠른" 중합

발명의 효과

본 발명에 의해, 수소를 함유하는 플루오르화된 중합체들의 중합에서, 미립자와 누적양을, 고온에서 압출된 생성물에서의 상술한 변색 과정 및/또는 분해의 시작을 일으키지 않고, 최소한으로 줄인수 있다는 우수성이 있다. 더욱이, 본 발명인 비-이온 계면활성제는, 원하기만 한다면, 계면활성제의 크라우드 점(cloud point)을 기초로 하며 중합 단계로부터 계면활성제를 회복할 수 있는 우수성이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서, 수소를 함유하는 플루오르중합체의 제조에 사용하는 다음과 같은 화학식을 갖는 계면활성제.:

Rf-[L-(OCHR₁-CHR₂)_m-OZ)]_i,

여기에서: i는 1또는 2이며;

m은 4 내지 60사이로 구성되는 정수이며;

L은 $-(CFY-CO-O)_pR'$ 및 $-(CFY-CO-NH)_pR'$ 로부터 선택될 수 있으며, 여기에서 p는 0 또는 1과 동일한 정수이며;

Y는 F, CF_3 이며; R'는 선형 또는 가능하다면 가지형이 가능한 알킬 C_1-C_5 ; R_1, R_2 는 둘 다 H가 될 수 있거나 또는 전자는 H 그리고 후자는 CH_3 가 될 수 있으며; Z는 H, 선형 또는 가능하다면 가지형이 _ 알킬 C_1-C_3 ; 또는 1 내지 6의 정수 n을 가진 $(CH_2)_nOH$ 될 수 있으며; R_f 는 250과 1500사이로 구성된 평균분자량을 가지는 퍼플루오르알킬 라디컬 또는 퍼플루오르폴리에테르 라디컬이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R_f 라디컬은 퍼플루오르폴리에테르 타입이며 구성이:

(CF_2CF_2O) , X가 F 또는 CF_3 인 $(CFXO)$, (C_3F_6O) , z가 2 또는 3의 정수인 $(CF_2(CF_2)_zO)$, R_f' 가 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 인 $(CF_2CF(OR_f')O)$, $(CF(OR_f')O)$ 로부터 선택된 중합체 사슬을 따라서 통계학적으로 분포되어 있는 반복단위들을 포함하는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_f 가 일가(monovalent)일 때, 퍼플루오르폴리에테르 라디カル의 T 말단이 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $ClCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3CFClCF_2-$, $ClCF_2CF_2-$, $ClCF_2-$ 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 4.

제3항에 있어서, T는 퍼플루오르알킬 말단인 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르 R_f 는:

(a) $T-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; a와 b는 분자량이 상기의 범위내로 구성되기 위한 정수이며; a/b는 10과 100사이로 구성되며;

또는 (a)에서 상기 반복단위들은 이가의 R_f 를 형성하기 위해:

$-O(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-O-CF_2(R_f')_xCF_2-O-(CF_2CF(CF_3)O)_a(CFXO)_b-$

같이 연결되어 지며, 여기에서 R_f' 는 1 내지 4 탄소원자들을 가지는 플루오르알킬렌 그룹이며;

(b) $T-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_h-$ 와,

여기에서 c, d, 및 h는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 수이며; c/d는 0.1과 10사이로 구성되며; h/(c+d)는 0과 0.05사이로 구성되며, z는 상술한 값을 가지며,

(b') $-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_h-$ 와,

여기에서 c, d 및 h는 분자량이 상기의 범위 내에 있는 수이며; c/d는 0.1과 10사이로 구성되며; h/(c+d)는 0과 0.05사이로 구성되며, z는 상술한 값을 가지며,

(c) $T-O(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; e, f, g는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 수이며; e/(f+g)는 0.1과 10사이로 구성되며, f/g는 2와 10사이로 구성되며,

(c') $-O(CF_2CF(CF_3)O)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-$ 와,

여기에서 X는 F 또는 CF_3 이며; e, f, g는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위한 수이며; e/(f+g)는 0.1과 10사이로 구성되며, f/g는 2와 10사이로 구성되며,

(d) $T-O(CF_2O)_j(CF_2CF(OR_{f'})O)_k(CF(OR_{f'})O)_l-$ 와,

여기에서 $R_{f'}$ 는 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이며; j, k, l은 분자량이 상기의 범위에 있는 수이며; k+l과 j+k+l는 적어도 2와 동일하며, k/(j+l)은 0.01과 1000사이로 구성되며, l/j는 0.01과 100사이로 구성되며;

(e) $T-O(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_s-$ 와,

여기에서 s는 상기의 분자량을 가지기 위한 정수이며, z는 상술한 의미이며;

(e') $-O(CF_2(CF_2)_zCF_2O)_s-$ 와,

여기에서 s는 상기의 분자량을 가지기 위한 정수이며, z는 상술한 의미이며,

(f) $T-O(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{j'}-$ 및,

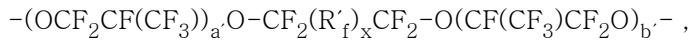
여기에서 R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 또는 다를 수 있으며 H, Cl 또는 1 내지 4 탄소원자를 가진 페플루오르알킬로부터 선택되며; j' 는 분자량이 상기의 수가 되기 위한 정수이며; 상기의 단위는 이가 라디컬을 가지기 위해 플루오르폴리옥실알킨 사슬 내부에서:

$-(OCR_4R_5CF_2CF_2)_p-O-R'_f-O-(CR_4R_5CF_2CF_2O)_{q'}-$,

와 같이 서로 연결되어 지며, 여기에서 R'_f 는 예를 들면 1 내지 4 탄소원자를 가지는 플루오르알킬렌 그룹이며, p'과 q'는 0 내지 200의 정수이며, 그리고 p'+q'는 분자량이 상기의 범위 내에 있기 위해 적어도 1이며;

(g) $T-O(CF(CF_3)CF_2O)_{j''}-$,

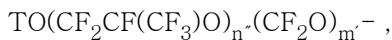
여기에서 j'' 는 분자량이 상기와 같이 되기 위한 정수이며; 상기의 단위는 플루오르폴리옥실알킨 사슬 내부에서:



와 같은 서로 연결되어지며, 여기에서 R'_f 는 상기의 의미이며, x 는 0또는 1이며, a' 및 b' 는 정수이며 그리고 $a'+b'$ 는 적어도 1이며 분자량은 상기와 같은 것들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 6.

제5항에 있어서, 퍼플루오르폴리에테르 라디컬의 구조는:



여기에서 n'/m' 비율은 20 내지 40의 범위를 가지며, n' 와 m' 는 분자량이 상기의 범위를 가지기 위한 정수인 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 7.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 배지(kg)당 계면활성제의 양(g)의 범위가 0.01에서 10g/kg사이를 구성하는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 8.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성특성을 가지고 수소를 함유하는 열가소성 플루오르중합체는, 수소화된 플루오르올레핀의 단독중합 또는 (퍼)플루오르화된 모노머를 가지고 후자를 공중합 하는 것에 의해, 또는 완전하게 수소화된 올레핀을 가지고 퍼(할로)플루오르올레핀의 공중합에 의해 획득될 수 있으며 열가소성을 가지며; 하나이상의 플루오르화된 코모노머는 0.1과 10몰%로 구성된 변형체로 선택적으로 존재할 수 있는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 9.

제8항에 있어서, 수소를 포함하는 플루오르중합체들은 :

(1) TFE 또는 클로로트리플루오르에틸렌(CTFE)같은 퍼(할로)플루오르올레핀 C_2-C_8 와 완전히 수소화된 올레핀 C_2-C_8 사이에서의 공중합체 :

여기에서 완전히 수소화된 올레핀과 퍼(할로)플루오르올레핀사이의 몰 비가 40:60과 60:40으로 구성되며, 상기 공중합체는 $CX_2=CFR_{f0}$ 의 화학식을 가지는 합성물사이에서 선택된 하나이상의 플루오르화된 코모노머들의 일반적으로 0.1과 10몰%사이로 구성된 적은 양을 선택적으로 포함하며, 여기서 X는 H 또는 F이며, R_{f0} 는 하나 이상의 에테르 그룹을 선택적으로 가지는 플루오르알킬 C_2-C_{10} 이며, ; 또한 상기의 플루오르화된 코모노머들은 퍼플루오르디옥솔들 중에서 선택되는 것; 및

(2) 비닐플루오라이드, 클로로트리플루오르에틸렌, 헥사플루오르프로펜, 테트라플루오르에틸렌, 트리플루오르에틸렌 같은 하나이상의 플루오르화된 코모노머들의 일반적으로 0.1과 10몰%사이로 구성된 적은 양으로 변형된 폴리비닐리덴플루오라이드 또는 폴리비닐플루오라이드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서 사용하는 계면활성제.

청구항 10.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R_f 가 퍼플루오르폴리에테르 라디컬인 계면활성제.

청구항 11.

제1항에 있어서, i는 1인 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서, 수소를 함유하는 플루오르중합체의 제조에 사용하는 다음과 같은 화학식을 갖는 계면활성제.

청구항 12.

제1항에 있어서, mdms 8 내지 30사이로 구성되는 정수인 플루오르화된 모노머들의 서스펜션에서의 중합에서, 수소를 함유하는 플루오르중합체의 제조에 사용하는 다음과 같은 화학식을 갖는 계면활성제.