



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월04일
 (11) 등록번호 10-0791504
 (24) 등록일자 2007년12월27일

(51) Int. Cl.

C07C 43/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0021145
 (22) 출원일자 2001년04월19일
 심사청구일자 2006년01월31일
 (65) 공개번호 10-2001-0098748
 (43) 공개일자 2001년11월08일
 (30) 우선권주장 MI2000A000902 2000년04월21일 이탈리아(IT)
 (56) 선행기술조사문헌 W01999048939 A1

(73) 특허권자

오시몬트 에스.페.아.

이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자

나바리니월터

이탈리아공화국밀라노보팔로라티치노비아알도모로 46/48

(74) 대리인

조의제

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이준혁

(54) 플루오로비닐에테르 및 그것으로부터 얻을 수 있는 중합체

(57) 요약

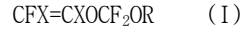
식 $CFX=CXOCF_2OR$ (여기서 R은 C_2-C_6 선형, 분지형 또는 C_5-C_6 사이클릭(피)플루오로알킬기, 또는 1 - 3 산소원자들을 함유하는 C_2-C_6 선형, 분지형 (피)플루오로옥시알킬기이고; R이 상기 규정된 대로의 플루오로알킬 또는 플루오로옥시알킬기일 때, 그것은 H, Cl, Br, I에서 선택되는 동일하거나 다른 1 내지 2 원자들을 함유할 수 있고; X = F, H)을 갖는 플루오로비닐에테르; 상기 플루오로비닐에테르를 적어도 또 하나의 중합가능한 단량체로 중합하여 얻을 수 있는 동중합체 또는 중합체.

특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1을 갖는 플루오로비닐에테르:

(화학식 1)



여기서,

- 1) R은 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기, C₅-C₆ 사이클릭퍼플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기이고;
- 2) 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기의 두 개까지의 불소 원자는 H, Cl, Br 및 I에서 선택된 원자로 치환될 수 있고;
- 3) X = H.

청구항 2

제1항에 있어서, R이 CF₂CF₂Y 이고 Y가 F 또는 OCF₃인 플루오로비닐에테르.

청구항 3

제2항에 있어서, 각각의 X가 F인 플루오로비닐에테르.

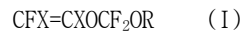
청구항 4

제3항에 있어서, Y가 F인 플루오로비닐에테르.

청구항 5

적어도 하나의 중합가능한 이중결합 C=C을 갖는 플루오르화 화합물인 적어도 하나의 중합가능한 공단량체를, 다음 화학식 1을 갖는 플루오로비닐에테르:

(화학식 1)



여기서,

- 1) R은 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기, C₅-C₆ 사이클릭퍼플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기이고;
 - 2) 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기의 두 개까지의 불소 원자는 H, Cl, Br 및 I에서 선택된 원자로 치환될 수 있고;
 - 3) X = F 또는 H
- 와 중합시켜 얻어지는 중합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 플루오르화 화합물이 수소, 염소, 브롬, 요오드 및 산소로 구성된 그룹으로부터 선택되는 최소한 하나의 원자를 추가로 포함하는 중합체.

청구항 7

제5항에 있어서, 플루오로비닐에테르가 C₂-C₈ 비-플루오르화 올레핀인 하나 이상의 공단량체와 공중합되는 중합

체.

청구항 8

제5항에 있어서, 플루오로비닐에테르가 다음으로부터 선택되는 하나 이상의 중합가능한 공단량체와 공중합되는 중합체:

- 1) C₂-C₈ 퍼플루오로올레핀;
- 2) C₂-C₈ 수소화 플루오로올레핀;
- 3) C₂-C₈ 클로로플루오로올레핀, C₂-C₈ 브로모플루오로올레핀, 및 C₂-C₈ 요오드플루오로올레핀;
- 4) CF₂=CFOR_f² 구조식을 갖는 퍼플루오로알킬비닐에테르(PAVE), 여기서 R_f²는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬기;
- 5) 구조식 CF₂=CFOX^a의 퍼플루오로-옥시알킬비닐에테르, 여기서 X^a는 C₁-C₁₂ 알킬기, C₁-C₁₂ 옥시알킬기, 또는 하나 이상의 에테르기들을 갖는 C₁-C₁₂ 퍼플루오로옥시알킬기;
- 6) 구조식 CF₂=CFOX^bSO₂F를 갖는 설포단량체, 여기서 X^b = CF₂CF₂, CF₂CF₂CF₂ 또는 CF₂CF(CF₂X^c)(여기서 X^c = F, Cl 또는 Br로부터 선택됨).

청구항 9

제 5항에 있어서, 플라스틱용 중합체인 중합체.

청구항 10

제 5항에 있어서, 엘라스토머 중합체인 중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 중합되는 비닐에테르의 양은 15-20몰% 범위 내인 중합체.

청구항 12

다음 화학식 1을 갖는 플루오로비닐에테르:

(화학식 1)

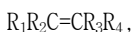


여기서,

- 1) R은 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기, C₅-C₆ 사이클릭퍼플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기이고;
- 2) 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기의 두 개까지의 불소 원자는 H, Cl, Br 및 I에서 선택된 원자로 치환될 수 있고;
- 3) X = F 또는 H

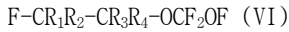
를 제조하기 위한 방법으로서,

- a) 하이포플루오라이트, CF₂(OF)₂ 를 구조식



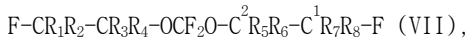
식 중 R₁ 및 R₄는 동일하거나 다르고, H 및 F로부터 선택되고 R₂ 및 R₃는 동일하거나 다르고 H 및 Cl로부터 선택됨,

의 제 1 올레핀과 접촉시켜 구조식



의 제 1 중간체 하이포플루오라이트를 형성하고,

b) 제 1 중간체 하이포플루오라이트 (VI)를 구조식 $R_5R_6C^2=C^1R_7R_8$ 의 제 2 올레핀과 접촉시켜 제 2 중간체 하이포플루오라이트



를 형성하고,

여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 F; 또는 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 하나는 C_1-C_4 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이고 R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 나머지는 F; 또는 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 하나는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C_1-C_4 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기이고 R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 나머지는 F; 또는 R_5 및 R_7 의 쌍 또는 R_6 및 R_8 의 쌍은, 이들이 결합된 탄소원자와 함께 결합하여 퍼플루오로화 C_5-C_6 시클로알킬기를 형성하고, R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 결합되지 않은 나머지는 F; 및

c) R_2 및 R_3 가 모두 Cl일 때, 제 2 중간체 (VII)를 할로젠이탈 반응시키거나, 또는 R_2 및 R_3 중의 하나가 H일 때, 제 2 중간체 (VII)를 할로젠수소이탈 반응시키는 단계를 포함하고,

단, R_5, R_6, R_7 및 R_8 중 하나가 C_2-C_4 선형 또는 분지형 플루오로알킬기 또는 1 내지 3 산소원자들을 함유하는 C_2-C_4 선형 또는 분지형 플루오로옥시알킬기일 때; R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 남은 세 개 중 하나 또는 두 개가 F이고, R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 나머지 하나 또는 두 개가 H, Cl, Br 및 I로부터 선택되고; 단 상기 R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 남은 세 개 중 단지 하나만이 F일 때, R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 나머지 두 개는 동일한 탄소원자에 결합하고; 또한 R_5 및 R_7 이 하나 또는 두 개의 탄소 원자와 함께, 또는 R_6 및 R_8 이 하나 또는 두 개의 탄소 원자와 함께 결합하여 C_5-C_6 시클로플루오로알킬을 형성할 때, R_5, R_6, R_7 및 R_8 의 나머지 두 개 중 하나는 F이고, 나머지 하나는 H, Cl, Br 및 I로부터 선택됨

인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 접촉은 연속 공정이고, 여기서 접촉된 하이포플루오라이트의 몰량은 접촉된 제 1 올레핀 $R_1R_2C=CR_3R_4$ 의 몰량과 같거나 크고, 반응기에서의 체재시간은 백분의 수 초에서 120초의 범위이고, 반응온도는 -40 내지 -150°C 이고, 하이포플루오라이트와 제 1 올레핀의 반응의 제 1 중간체 하이포플루오라이트는 제 2 올레핀과 연속적으로 반응하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 제 2 올레핀 $R_5R_6C^2=C^1R_7R_8$ 의 농도는 일정하고 0.01M 초과이고, 반응온도는 -20 내지 -100°C 인 방법.

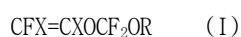
청구항 15

제12항에 있어서, 제 2 올레핀의 농도는 3M 이상인 방법.

청구항 16

다음 화학식 1을 갖는 플루오로비닐에테르:

(화학식 1)



여기서,

1) R은 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기, C₅-C₆ 사이클릭퍼플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₂-C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기이고;

2) 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로옥시알킬기의 두 개까지의 불소 원자는 H, Cl, Br 및 I에서 선택된 원자로 치환될 수 있고;

3) X = F 또는 H

의 제조방법으로서,

제 1 플루오로알켄을 하이포플루오라이트와 접촉시켜 제 1 중간체를 형성하고, 제 1 중간체를 제 2 플루오로알켄과 접촉시켜 제 2 중간체를 형성하고, 이후 제 2 중간체 (VII)를 할로겐이탈 또는 할로겐수소이탈 반응시키는 단계를 포함하고, 여기서

1) 하이포플루오라이트는 X₁X₂C(OF)₂, 여기서 X₁ 및 X₂는 같거나 다르고 F 및 CF₃로부터 선택됨, 의 구조를 갖고; 및

2) 제 1 및 제 2 플루오로알켄은 같거나 다를 수 있고, R^A₁R^A₂C=CR^A₃R^A₄ 및 R^A₅R^A₆C=CR^A₇R^A₈ (여기서, R^A₁, R^A₂, R^A₃, R^A₄, R^A₅, R^A₆, R^A₇ 및 R^A₈의 각각은 서로 같거나 다를 수 있고, F, H, Cl, Br, I, -CF₂OSO₂F, -SO₂F, -COF, C₁-C₅ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 또는 선형 또는 분지형 옥시퍼플루오로알킬기로 구성된 그룹으로부터 선택됨)로부터 선택되는 방법.

청구항 17

제 8항에 있어서, 퍼플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로펜(HEP) 및 헥사플루오로이소부텐으로부터 선택되는 중합체.

청구항 18

제 8항에 있어서, 플루오로올레핀은 비닐플루오라이드(VF), 비닐리덴플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 브로모트리플루오로에틸렌, 및 구조식 CH₂=CH-R²_f (여기서, R²_f는 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬기임)의 플루오로올레핀으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 중합체.

청구항 19

제 8항에 있어서, R²_f는 트리플루오로메틸기, 브로모디플루오로메틸기 또는 헵타플루오로프로필기로부터 선택되는 중합체.

청구항 20

제 8항에 있어서, 퍼플루오로옥시알킬기는 퍼플루오로-2-프로폭시-프로필기인 중합체.

청구항 21

제 12항에 있어서, 제 2 올레핀은 제 1 올레핀 대신에 하이포플루오라이트와 반응하고, 제 1 중간체 하이포플루오라이트는 이후 제 1 올레핀과 반응하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 플루오로비닐에테르, 그것의 제조공정 및 그것으로부터 얻을 수 있는 중합체에 관한 것이다.
- <2> 퍼플루오로알킬비닐에테르가 올레핀공중합체, 특히 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜을 위한 단량체로서 사용되는 것은 널리 알려져 있다. 플라스틱중합체에 소량의 퍼플루오로알킬비닐에테르를 도입하면, 중합체 가공성(processability)이 높아지고 고온에서의 기계적 성질들이 향상된다. 가교 플루오르중합체에 다량의 퍼플루오로비닐에테르를 도입하면, 플루오르화고무가 저온에서 엘라스토머적 성질을 나타낸다.
- <3> 플루오르화 중합체 재료분야에서는, 고온에서 양호한 성질을 갖는 플라스틱 및 저온에서 향상된 성질을 갖는 엘라스토머를 모두 제조할 필요성이 있었다.
- <4> 저온에서의 이런 성질들은 일반적으로 유리전이온도 Tg에 의해 표현된다.
- <5> 더욱이, 저함량의 COF 말단기들을 갖는 이용가능한 무정형 또는 결정질의 (공)중합체를 가질 필요가 있었다. COF 말단기들의 함량이 낮을수록, 더 높은 열적 안정성을 갖는 중합체를 얻을 수 있다. Tg가 낮으면, 저온에서 사용될 수 있는 중합체를 갖을 수 있어, 더 광범위한 범위의 이용가능한 엘라스토머를 얻을 수 있다.
- <6> 상술한 성질들의 조합을 얻기 위해서, 플루오로비닐에테르는 플라스틱 및 엘라스토머적 플루오로폴리머에서 공단량체로서 사용되기 위한 높은 반응성 뿐만 아니라 주성질들(backbone properties)을 변경시키기 위한 높은 단일성(unitary capability)도 갖고 있어야 한다. 제한된 수의 단계를 갖는 단순공정들에 의해 얻을 수 있는 이용가능한 비닐에테르가 바람직하였다. 가급적이면, 상기 비닐에테르를 제조하기 위한 이용가능한 연속공정들을 갖는 것이 바람직할 것이다.
- <7> 상기 기술문제들을 해결하기 위해, 다른 구조적 성질을 갖는 플루오비닐에테르가 종래기술분야에서 제안되어 있다. 그러나, 이하에서 설명되는 종래 기술로는 해결될 수 없는 여러가지 문제들이, 퍼플루오비닐에테르 합성 및 전술한 성질들의 조합을 갖는 대응 중합체의 제조에 존재한다.
- <8> USP 3,132,123은 퍼플루오로알킬비닐에테르의 제조, TFE와 대응 동중합체 및 공중합체의 제조에 대해 설명한다. 동중합체는, 4,000 내지 18,000 atm의 중합압력을 이용하여 극단적인 실험조건들하에서 얻어진다. 퍼플루오로메틸비닐에테르(PMVE)동중합체는 엘라스토머이다: Tg는 보고되어 있지 않다.
- <9> 설명된 비닐에테르의 일반식은 다음과 같다:



<11> 여기서, R_F⁰는 바람직하게 1 내지 5 탄소원자들의 퍼플루오로알킬라디칼이다. 이들 비닐에테르를 제조하기 위한 공정은 USP 3,291,843에 설명되어 있는데, 여기서 출발 아실플루오로라이드는 염화되고 용매들의 존재하에서도 탄화물로 열분해된다. 이 공정에 의해 바람직하지 않은 수소화된 부산물이 얻어진다.

<12> USP 3,450,684는 다음 식을 갖는 비닐에테르에 관한 것이다:



<14> 여기서, X⁰ = F, Cl, CF₃, H이고 n'는 1 내지 20 범위일 수 있다.

<15> 또한 UV중합에 의해 얻어진 동중합체가 보고되어 있다. 예시된 공중합체는 저온에서의 그들의 성질들에 의해 특징화되지는 않는다.

<16> USP 3,635,926은, -COF 아실플루오라이드 말단기들이 존재하면 중합체를 불안정하게 만든다는 것을 나타내는 TFE와 퍼플루오로비닐에테르의 에멀션공중합에 관한 것이다. 동일한 현상이 용매에서의 퍼플루오비닐에테르 중합계에서 USP 3,085,083에 이미 보고되어 있다.

<17> USP 3,817,960은 다음 식을 갖는 퍼플루오로비닐에테르의 제조 및 중합에 관한 것이다.



<19> 여기서, n"은 1 내지 5의 범위일 수 있다. 화합물합성은 복잡하고, 그것은 3단계를 요구한다. 출발화합물 CF₃O(CF₂O)_n·CF₂C(O)F의 제조는 U.V.방사의 존재하에서 저온에서 산화에 의해 수행되고; 그외

HFPO(Hexafluoropropenoxide)와의 응축 및 연속하는 알칼리열분해가 필요하다. 상기 지적된 성질들에 대한 특성데이터는 보고되지 않았다. 이것에 관해서 특허출원 USP 5,910,552를 참조할 수 있다.

<20> USP 3,896,179는, 덜 안정한 대응 "제2"이성질체 $CF_3(CF_3)CFOCF=CF_2$ 로부터 예를 들어 $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ 와 같은 퍼플루오로비닐에테르의 "제1"이성질체의 분리에 관한 것이다. 후자는 중합체제조 및 얻어진 중합체의 열등한 성질 양자에 대해 바람직하지 않은 생성물이다.

<21> USP 4,340,750은 다음 식을 갖는 퍼플루오로비닐에테르의 제조에 관한 것이다.



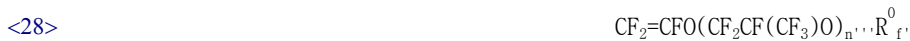
<23> 여기서, R_f^0 은 산소를 선택적으로 함유하는 C_1-C_{20} 퍼플루오로알킬이고, $X^1=H, Cl, Br, F, COOR^0, COONR^0R'$, 여기서 R^0 는 C_1-C_{10} 알킬기이고 R' 은 H 또는 C_1-C_{10} 알킬기를 나타낸다. 이들 화합물의 제조에서, 수율을 저하시키며 탈요오드퍼플루오르화반응에 의해 퍼플루오르-프로펜에폭사이드로부터 나온 아실플루오로라이드 열분해의 최종단계를 피하기 위해, 요오드 및 테트라플루오로에틸렌과 함께 아실플루오라이드가 사용된다.

<24> USP 4,487,903은 다음 식을 갖는 퍼플루오로비닐에테르를 이용하는 플루오로엘라스토머 공중합체의 제조에 관한 것이다:



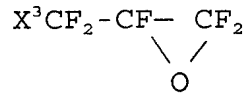
<26> 여기서 n^0 은 1 내지 4의 범위이고; $Y^0=F, Cl, CF_3, H$; X^2 는 C_1-C_3 퍼플루오로알킬기, C_1-C_3 ω-히드로퍼플루오로알킬기, C_1-C_3 ω-클로로퍼플루오로알킬기일 수 있다. 중합체는 15 내지 50몰% 범위의 플루오로비닐에테르단위 함량을 갖는다. 이들 비닐에테르는, 저온에서 상술한 퍼플루오르프로필비닐에테르 PVE(perfluoropropylvinylether) 및 MVE 형 보다 나은 성질을 갖는 공중합체를 제공한다. 그 특허에는 저온에서 좋은 성질들을 갖기 위해, 이중결합에 인접한 측쇄에 적어도 2개의 에테르결합이 존재할 필요가 있다는 것이 개시되어 있다. 더욱이, 그 특허에서는 4이상의 n^0 값을 위해 단량체를 정제하는 것이 어렵고 중합체 Tg의 감소에 대한 효과가 저하된다는 결과로 나타났다. 그 외, 상술한 비닐에테르의 반응성이 매우 낮고, 양호한 엘라스토머성질들을 제공할 수 있는 고분자량을 갖는 중합체를 얻기 어렵다. $-32^\circ C$ 의 Tg를 갖는 TFE/퍼플루오로비닐에테르 공중합체($n^0=2$) 73/27몰%가 예시된다. 그러나, 중합체가 얻어지는 데는 매우 긴 반응시간이 필요하다(96시간의 중합).

<27> EP 130,052에는 -15 내지 $-100^\circ C$ 범위의 Tg를 갖는 무정형 퍼플루오르중합체에 이르는 퍼플루오로비닐폴리에테르(PVPE)중합이 설명되어 있다. 설명된 중합체는 $-76^\circ C$ 에 이르는 Tg값을 가지며; 더욱 Tg 감소는 가스제로서 퍼플루오르폴리에테르를 이용하여 얻어진다. 그 특허에서는 다음 식을 갖는 비닐에테르(PVPE)과 TFE 및 MVE의 공중합체 및 터폴리머(terpolymers)이 설명되어 있다:



<29> 여기서 n''' 은 3 내지 30 범위내이고, R_f^0 은 퍼플루오로알킬기이다. 정제의 어려움 때문에, 사용된 비닐에테르는 다른 n''' 값을 갖는 비닐에테르혼합물이다. 상기 특허에 따른 Tg저하에 대한 가장 명백한 효과는 n''' 가 3 이상, 바람직하게는 4 보다 클 때 나타난다. 상기 특허에서 설명된 중합실시예들에 따라 중합체의 최종 물질(mass)은 고열 및 진공처리이외에, 그런 다음 모든 미반응된 단량체(PVPE)를 제거하기 위해 프레온(freon^R)TF로 세척되어야 한다. 실시예들로부터 모든 설명된 단량체(PVPE)의 반응성이 낮다는 결과로 나타난다.

<30> USP 4,515,989는 플루오로비닐에테르합성을 위한 새로운 중간체의 제조에 관한 것이다. 그 특허에 따라 비닐에테르합성은 보다 용이하게 카르복시기이탈반응을 할 수 있는 중간체를 이용하여 향상된다. 그 제조를 위해, 다음 식의 플루오로에폭사이드가 사용된다:

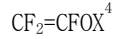


<31>

<32> 여기서 $X^3 = Cl, Br$

<33> USP 4,619,983은, 다음 식을 갖는 비닐에테르와 VDF의 공중합을 설명한다.

<34>



<35> 여기서, X^4 는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₃-C₉ 옥시퍼플루오로알킬 라디칼이다. 얻어진 중합체는 퍼플루오르화 중합체가 아니고, 알콜에 대해 낮은 안정성을 나타낸다.

<36> USP 4,766,190은 얻어진 중합체의 기계적 특성을 향상시키기 위해 TFE 및 낮은 퍼플루오로프로펜 백분율을 갖는 USP 4,487,903의 것과 유사한 퍼플루오로비닐폴리에테르(PVPE)의 중합에 관한 것이다.

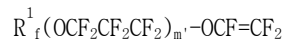
<37> EP 338,755는 부분적으로 플루오르화된 공중합체의 직접 플루오르화를 이용하여 퍼플루오르화된 공중합체의 제조에 관한 것이다. 보다 반응성이 있는 부분 플루오르화 단량체가 사용되고, 얻어진 중합체가 불소원소로 플루오르화된다. 이 단계에서 산화성이 높은 가스인 불소원소가 사용되는 것 이외에, 플루오르화단계는 그 사용과 관련된 당연한 주의를 포함하는 추가공정유닛이 요구된다. 그외 그 특허에는 그 발명의 공정을 이용하는 플루오르화반응 및 얻어진 중합체의 성질을 손상시키지 않기 위해서 중합체에서의 공단량체의 백분율이 50몰%를 초과할 수 없다고 기재되어 있다.

<38> USP 5,268,405는, 퍼플루오르화 고무들의 가소제로서 높은 점성의 퍼플루오로폴리에테르를 이용하는 낮은 Tg를 갖는 퍼플루오르화 고무들(TFE/MVE 동중합체)의 제조에 대해 보고한다. 그러나, 퍼플루오로폴리에테르를 사용하는 동안 유출(bleed)이 일어난다. 이것은 저분자량(낮은 점성)을 갖는 PFPE에 대해 특히 사실이다: 그러므로 상기 특허에서 높은 점성도의 PFPE 사용이 제한되고, 그러므로 낮은 점성 PFPEs는 이전에 제거되어야 한다.

<39> USP 5,350,497은, 히드로플루오로클로로에테르의 불소원소에 의한 플루오르화 및 연속하는 탈염소화에 의한 퍼플루오로알킬비닐에테르의 제조에 관한 것이다.

<40> USP 5,401,818은 다음 식 퍼플루오로비닐에테르:

<41>



<42> (여기서 R^1 는 C₁-C₃ 퍼플루오로알킬 라디칼이고, m'은 1 내지 4의 범위의 정수이다) 및 저온에서 향상된 성질을 갖는 대응 공중합체의 제조에 관한 것이다. 상기 퍼플루오로비닐에테르의 제조는 7개의 단계에 의해 수행되고, 그들 중 몇몇은 매우 낮은 수율을 갖고, F₂원소에 의한 플루오르화도 포함한다. 상기 퍼플루오로비닐에테르의 반응성은 여하튼 낮다.

<43> 상기 보고된 종래기술에 나타난 바와 같이, 퍼플루오로비닐에테르합성은, 바람직하지 않은 이성질체들(USP 3,896,179)을 제거하기 위한 부가적 정제와 함께 일반적으로 저수율을 갖는 다단계공정(USP 3,132,123, USP 3,450,684)과 관련되고, 바람직하지 않은 수소화된 부산물(USP 3,291,843)을 제어할 필요가 있다. 대안적으로, 합성에서 적절하게 제조되고, 상기 단점들을 제거할 수 있는 중간체들로서 작용하는 물질이 사용된다(USP 4,340,750, USP 4,515,989).

<44> 더욱이 몇몇 경우에서 비닐에테르제조는 부분적으로 플루오르화된 중간체의 불소원소들에 의한 플루오르화가 요구되고(USP 5,350,497); 또는, 퍼플루오로비닐에테르의 합성 및 낮은 반응성의 문제를 회피하기 위해, 부분적으로 플루오르화된 중합체(EP 338,755)의 플루오르화가 제안된다.

<45> 종래기술에 나타난 다른 문제들은, 반응생성물로부터 미반응된 단량체의 회수를 필요하게 하는 퍼플루오로비닐에테르의 낮은 반응성(UK 1,514,700) 및 -C(O)F 말단기들을 갖는 중합체에 대한 안정성문제(USP 3,635,926)에 관한 것이다. 마지막으로 든 것들은 플루오르화된 중합체의 안정성을 증가시키기 위해 적절한 반응물에 의해 더 변형될 수 있다(EP 178,935).

<46> 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르는, 저온에서 양호한 성질의 플루오르화 고무를 제공하고 더욱 상세하게는 공중합

체 유리전이온도를 낮추기 위해 사용된다.

- <47> 겔사슬 퍼플루오로옥시알킬치환기를 형성하는 퍼플루오로옥시알킬단위들의 증가에 의해, 얻을 수 있는 대응 무정형 공중합체의 Tg는 저하되나, 동시에 비닐에테르반응성이 급격히 감소하여, 중합생성물 또는 중합체 자체로부터의 미반응단량체 회수를 위해 이전에 나타난 문제들을 보다 명백하게 한다(USP 4,487,903 - EP 130,052). 단량체가 진공하에서 단순 스트리핑에 의해 완전히 제거될 수 없는 몇몇 경우에는, 그런 다음 중합체물질로부터 미반응된 비닐에테르를 완전히 제거하기 위해 플루오르화 용매들로 추가세척이 행해진다.
- <48> 퍼플루오로메틸비닐에테르(MVE)는 고농도에서 플라스틱머 플루오르중합체에서 또한 엘라스토머 플루오르중합체에서 단량체로서 사용된다. 특히, EP 633,257 및 EP 633,274에서 MVE는 향상된 탄력성수명(flex life)을 갖는 중합체를 얻기 위해서 소량의 PVE 또는 디옥솔의 존재하에 TFE와 중합된다.
- <49> 퍼플루오로메틸비닐에테르와 TFE의 무정형 공중합체는 약 0°C 또는 약간 낮은 Tg를 갖는다(Maskornik, M. et al. "ECD-006 Fluoroelastomer - A high performance engineering material". Soc. Plat Eng. Tech. Pao. (1974), 20, 675-7).
- <50> MVE 동중합체의 외삽법에 의한 Tg값은 약 -5°C이다(J. Macromol. Sci.- Phys., B1(4), 815-830, Dec. 1967).
- <51> USP 5,296,617 및 5,235,074에는, 불포화된 생성물에 대한 하이포플루오라이트 CF₂(OF)₂ 반응성이 설명되어 있는데, 동시에 디옥솔란유도체의 형성 및 올레핀 그 자체의 플루오르화 화합물을 초래한다. EP 683,181에는, 대칭디엔의 제조를 위한 하나의 하이포플루오라이트분자와 동일올레핀의 2개의 분자들 사이의 선형반응화합물의 형성을 초래하는 올레핀에 대한 CF₂(OF)₂ 반응성이 설명되어 있다.

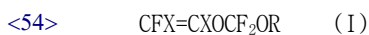
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <52> 출원인은, 더욱이 연속공정에 의해 용이하게 합성할 수 있고 얻을 수 있는 특정 플루오로비닐에테르를 이용하여 이하에서 설명된 대로 상기 기술적 문제를 해결할 수 있다는 것을 놀랍게도 기대치 않게 발견하였다.

발명의 구성 및 작용

- <53> 본 발명의 목적은 다음 화학식 1의 플루오로비닐에테르를 제공하는 것이다:

화학식 1



- <55> 여기서, R은 C₂-C₆ 선형, 분지형 또는 C₆-C₆ 시클로(퍼)플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₂-C₆ 선형, 분지형 (퍼)플루오로옥시알킬기; R이 상기 규정된 대로 플루오로알킬 또는 플루오로옥시알킬기일 때, 그것은 H, Cl, Br, I에서 선택되는 서로 동일하거나 다른 1 내지 2원자들은 함유할 수 있고; X = F, H.

- <56> 다음의 화학식 2의 플루오로비닐에테르가 화학식 1의 화합물 중 바람직하다:

화학식 2



- <58> 여기서 Y= F, OCF₃; X는 상기 규정된 바와 같음.

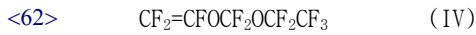
- <59> 다음 화학식 3의 퍼플루오로비닐에테르는 더욱 바람직하다:

화학식 3



- <61> 여기서 Y는 상기 규정된 바와 같음. 예를 들어, 다음 화학식 4를 갖는 퍼플루오로비닐에테르가 언급될 수 있다:

화학식 4



<63> 놀랍게도, 본 발명에 따른 비닐에테르는 알려진 비닐에테르에 비해 이하에 기재된 장점들을 나타낸다.

<64> 얻을 수 있는 장점들은 에틸렌불포화에 직접적으로 결합된 $-OCF_2O-$ 단위에 기인될 수 있다.

<65> 본 발명의 비닐에테르로 얻어진 Tg 저하는 불포화에 직접 결합된 $(-OCF_2O-)$ 단위의 존재와 관련되어 있다. Tg 저하는 놀랍게도 매우 명확하여 제1효과로 규정된다.

<66> 사실 만약 2개의 산소원자들과 본 발명의 비닐에테르가 사용된다면:



<68> Tg 저하는 PVE:



<70> 및 동일한 식을 갖지만, 다른 위치에서 제2산소원자를 갖고 특징적 단위 $(-OCF_2O)$ 를 나타내지 않는 비닐에테르에 대해 명백하게 크다.



<72> 다음 식 MVE:



<74> 에 대해 β -PDE 비닐에테르는 Tg에 관해서 어떤 장점도 제공하지 않는다는 사실을 아는 것은 놀라운 것이다

<75> 반대로 $(-OCF_2O-)$ 단위의 제1효과는 본 발명의 비닐에테르(MOVE)로 매우 명백하게 된다.

<76> 그 외에, 본 발명의 비닐에테르의 에틸렌불포화에 결합된 $(-OCF_2O-)$ 단위는 불안정성을 초래하는 COF로의 전위 (rearrangements)를 급격하게 감소시키면서 비닐에테르반응성을 증가시킨다는 것이 발견되었다.

<77> 본 발명의 중합체의 장점들은 이하와 같이 요약될 수 있다:

<78> - 새로운 단량체의 반응성에 의해 매우 낮은 함량의 카르복실기를 또는 $-C(O)F$, $-COO-$ 와 같은 그들의 유도체들로 높은 MW(분자량)을 갖는 공중합체를 제조할 수 있다. TFE와 공중합체에서 카르복실기의 함량은, 동일 조건 하이나 플루오로비닐에테르 대신에 퍼플루오로프로필비닐에테르(PVE)를 이용하여 제조된 공중합체의 함량보다 약 10배 낮은 결과로 나타났다(실시예들 참조). 상술한 바와 같이, 카르복실기들 또는 대응 유도체들(아미드, 에스테르, 등)의 저함량의 존재로 더욱 안정된 중합체를 얻을 수 있다.

<79> - 본 발명의 단량체의 반응성은 의외로 높다(동중합 실시예들 참조)

<80> - 본 발명의 플루오로비닐에테르는 플라스틱머 (피)플루오르중합체(결정성 구역(crystalline domains) 함유) 및 엘라스토머 (피)플루오르중합체 모두에서 공단량체로 사용될 수 있다. 플라스틱머중합체를 얻기 위해, 본 발명의 비닐에테르의 양은 결정성 구역의 형성을 초래할 정도, 일반적으로 10몰% 보다 작아야 한다. 무정형 중합체를 얻기 위해 본 발명의 비닐에테르의 양은 결정구역이 소실할 정도여야 한다. 본 분야의 숙련자는 상기 결과들을 얻기 위해 필요한 본 발명의 비닐에테르의 양을 용이하게 찾을 수 있다.

<81> 일반적으로 무정형 중합체를 얻기 위한 비닐에테르의 양은 10몰% 보다 높고, 바람직하게는 약 15-20몰% 범위가거나, 그 이상이다. 비닐에테르 단량체의 높은 함량을 갖는 공중합체의 경우, 본 발명의 중합체의 저온에서의 성질(Tg)은, 동일 MVE함량을 갖는 공중합체(실시예들 참조), 그리고 또한 의외로 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ (β -PDE)의 경우와 같이 산소원자들이 동일한 퍼플루오로비닐에테르가 불포화에 직접 결합된 $-OCF_2O-$ 기를 나타내지 않는 공중합체 양자에 비해(실시예들 참조) 명백하게 더 나은 결과로 나타난다.

<82> - 플루오로올레핀과의 중합반응에서 그들을 사용하면, 다음의 종래기술의 두개의 중요한 단점들을 본질적으로 그리고 동시에 감소시킬 수 있다: 미반응된 비닐에테르의 회수 및 카르복실 말단기들의 존재에 기인한 중합체 불안정성.

<83> - 이하에서 설명되는 바와 같이, 본 발명의 플루오로비닐에테르의 추가 장점은, 그들의 제조가 한정된 수의 단

계에 의해 연속설비에서 수행된다는 것이다. 더욱이 사용된 원료들은 싸다. 예로서 다음과 같은 것들이 언급될 수 있다:

- <84> $CF_2(OF)_2$, $CF_2=CF_2$, $CF_2=CFOCF_3$, $CHCl=CFC1$, $CFC1=CFC1$, $CF_2=CFC1$, $CF_2=CFH$, $CF_2=CH_2$, $CHCl=CHCl$ 및 다른 올레핀.
- <85> 이들 반응물의 용도는 본 발명의 비닐에테르의 합성공정에서 상술된다.
- <86> 중합체, 동중합체, 공중합체는, 적어도 또 하나의 단량체와 일반식 (I)-(IV)의 플루오로비닐에테르의 중합에 의해 얻을 수 있다.
- <87> 공중합체는, 본 발명의 비닐에테르 및 하나 이상의 공단량체를 함유하는 중합체를 의미한다.
- <88> 공단량체는, 적어도 하나의 중합가능한 이중결합 C=C를 갖고, 선택적으로 분자에 수소 및/또는 염소 및/또는 브롬 및/또는 요오드 및/또는 산소를 함유하는 플루오르화 화합물을 바람직하게 의미한다.
- <89> 공중합될 수 있는 선택공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌과 같은 비-플루오로화된 C_2-C_8 올레핀이다.
- <90> 사용가능한 공단량체 중에서 다음이 언급될 수 있다:
- <91> - 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로펜(HEP), 헥사플루오로이소부텐과 같은 C_2-C_8 퍼플루오로올레핀;
- <92> - 비닐플루오라이드(VF), 비닐리텐플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌, $CH_2=CH-R_1^2$ 퍼플루오로알킬에틸렌(여기서 R_1^2 는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬)과 같은 C_2-C_8 수소화된 퍼플루오로올레핀;
- <93> - 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 브로모트리플루오로에틸렌과 같은 C_2-C_8 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오드-플루오로올레핀;
- <94> - $CF_2=CFOR_1^2$ (퍼)플루오로알킬비닐에테르(PAVE), 여기서 R_1^2 는 트리플루오로메틸, 브로모디플루오로메틸 또는 헥사플루오로프로필과 같은 C_1-C_6 (퍼)플루오로알킬;
- <95> - $CF_2=CFOX^a$ (퍼)플루오로-옥시알킬비닐에테르, 여기서 X^a 는 C_1-C_{12} 알킬, 또는 C_1-C_{12} 옥시알킬, 또는 예를 들어 퍼플루오로-2-프로폭시-프로필과 같은 하나 이상의 에테르기들을 갖는 C_2-C_{12} (퍼)플루오로옥시알킬.
- <96> - 구조 $CF_2=CFOX^bSO_2F$ 를 갖는 설포단량체, 여기서 $X^b = CF_2CF_2$, $CF_2CF_2CF_2$, $CF_2CF(CF_2X^c)$, 여기서 $X^c = F, Cl, Br$.
- <97> 본 발명에 따른 플루오르화 중합체를 제조하는 공정은, 여기서 참고문헌으로 결합된 USP 4,864,006 및 5,182,342에 설명된 대로 유기용매에서 중합에 의해 수행될 수 있다. 유기용매는 클로로플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르, 히드로플루오로카본 및 히드로플루오로에테르에서 선택된다.
- <98> 본 발명의 중합체의 제조공정은, 라디칼개시제의 존재하에서 종래기술에서 주지된 방법들에 따라 수용성에멀션에서의 중합에 의해서도 수행될 수 있다. 이것은 예를 들어 다음에서 선택될 수 있다: 선택적으로 철, 동 또는 은염 또는 다른 용이하게 산화가능한 금속과 결합하여 무기과산화물(예를 들어, 알카리금속 또는 과황산암모늄, 과인산염, 과붕산염 또는 과탄산염); 유기과산화물(예를 들어, 디숙시닐퍼옥사이드, 터부틸히드로퍼옥사이드, 디터부틸퍼옥사이드); 아조화합물(여기서 참고문헌으로 결합된 USP 2,515,628 및 USP 2,520,338 참조). 또한, 과황산염암모늄/아황산나트륨, 과산화수소/아미노이미노메탄설피산.
- <99> 또한, 반응배지에 다양한 형태의 계면활성제들이 항상 존재하고, 그 중 다음 식의 플루오르화 계면활성제들이 특히 바람직하다:
- <100> $R_1^3-X^- M^+$
- <101> 여기서, R_1^3 는 (퍼)플루오로알킬사슬 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬사슬이고, X^- 는 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 이고, M^+ 은 H^+ , NH_4^+ , 알카리금속이온에서 선택된다. 가장 일반적으로 사용되는 것 중, 암모늄퍼플루오로옥타노에이트, 하나 이상의 카르복실기로 끝나는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 등이 언급될 수 있다.

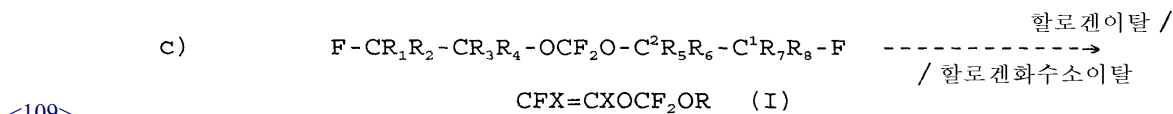
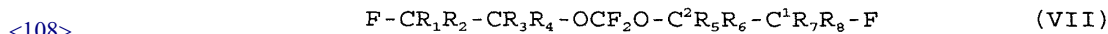
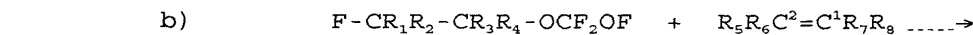
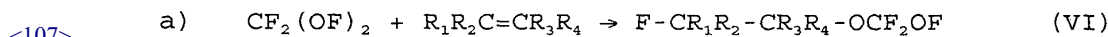
<102> 중합동안, 공지의 요오드화된 연쇄전달제가 반응배지에 첨가될 수 있다. 또한, 여기서 참고문헌으로 결합된 USP 5,173,553에 따라 연쇄전달제로서 알카리 또는 알카리토금속 요오드화물 및/또는 브롬화물을 사용할 수 있다.

<103> 다른 연쇄전달제들은 여기에 참고문헌으로 결합된 USP 4,766,190이 언급될 수 있다.

<104> 본 발명의 무정형 중합체의 가교공정은 종래기술에서 주지된 방법에 따라 수행될 수 있다. 예를 들어, 공단량체 중 하나는 비닐리덴플루오라이드 또는 비닐플루오라이드일 때, 경화는 USP 3,876,654, USP 4,259,463에 설명된 대로 적절한 촉매(촉진제)의 존재하에서 폴리아민 또는 방향족폴리올로 수행될 수 있다; 단량체가 퍼플루오르화된 때, 일반적으로 예를 들어 Br, I, CN, OC₆F₅, COOR^a(여기서 R^a은 1 내지 5 탄소원자들의 알킬), 또는 USP 5,268,405에서 설명된 대로의 이중결합들에 의해 형성된 반응자리(reactive site)를 갖는 공단량체 3%이하의 양으로의 첨가를 이용할 수 있고; 중합체가 Br 또는 I를 함유할 때, 그것은 USP 4,948,852, USP 4,948,853, USP 4,983,697, EP 683,149에 설명된 대로 과산화물 또는 다불포화 화합물의 존재하에서 경화된다.

<105> 본 발명의 다른 목적은, 중간체 하이포플루오라이드 F-CR₁R₂-CR₃R₄-OCF₂OF를 제공하기 위한 식 R₁R₂C=CR₃R₄의 플루오르화 올레핀과의 하이포플루오라이드의 반응, 할로겐이탈 또는 할로겐화수소이탈에 의해 새로운 퍼플루오로비닐에테르를 초래하는 중간체 F-CR₁R₂-CR₃R₄-OCF₂O-CR₅R₆-CR₇R₈-F를 제공하기 위한 식 R₅R₆C=CR₇R₈의 제2플루오르화 올레핀과의 상기 화합물의 연속반응을 포함하는 새로운 (퍼)플루오로비닐에테르의 합성공정으로 구성된다.

<106> 합성의 일반개요는 다음과 같다:



<109> 이 합성개요에서:
 <110> 이 합성개요에서:

<111> - 화합물 (VII)의 식에 관해:

<112> - 동일하거나 다른 R₁, R₄는 H, F이고; 동일하거나 다른 R₂, R₃는 다음 조건하에서 H, Cl이고: (1) 최종 반응이 할로겐이탈반응일 때 R₂, R₃ = Cl, (2) 최종반응이 할로겐화수소이탈반응일 때, 2개의 치환기 R₂, R₃ 중 하나는 H이고 나머지는 Cl이고;

<113> - R₅, R₆, R₇, R₈은 다음과 같다:

<114> - F 또는 그들 중 하나는, C₁-C₄ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기, 또는 1 내지 3의 산소원자들을 함유하는 C₁-C₄ 선형 또는 분지형 퍼플루오로옥시알킬기, 또는 R₅ 및 R₇ 또는 R₆ 및 R₈은 C² 및 C¹로 C₅-C₆ 시클로퍼플루오로알킬기를 형성하기 위해 서로 결합되어 있고;

<115> - R₅ 내지 R₈ 라디칼 중 하나가 C₂-C₄ 선형 또는 분지형 플루오로알킬, 또는 1 내지 3 산소원자들을 함유하는 C₂-C₄ 선형 또는 분지형 플루오로옥시알킬기일 때, R₅ 내지 R₈에서 다른 것 중 하나 또는 두개가 F이고, 서로 동일하거나 다른, 나머지에서 하나 또는 두개가 H, Cl, Br, 요오드에서 선택되고; H, Cl, Br, 요오드에서 선택되는 치환기들이 2일 때, 그들은 동일한 탄소원자에 모두 결합되고; R₅ 및 R₇ 또는 R₆ 및 R₈ 이, C² 및 C¹로 C₅-C₆ 시클로퍼플루오로알킬기를 형성하기 위해 서로 결합되어 있을 때, 두개의 자유치환기 R₆, R₈ 또는 R₅, R₇ 중 하나는 F이고 나머지는 H, Cl, Br, 요오드에서 선택된다.

<116> - 반응 a)에서 사용된 플루오로알켄은 연속반응 b)의 것으로 치환될 수 있고; 이 경우, 중간물질 화합물(VII)의 사슬상에서 -OCF₂O-에 대해 두개의 기들 R₁-R₄ 및 R₅-R₈ 각각의 각 라디칼의 위치가, 만약 합성이 상기 기재된 개

요에 따라 일어나고 두개의 올레핀 각각이 추정된 단계들에서 반응을 했다면 차지한 것과 동일하다는 전제하에, R₁-R₄기 및 R₅-R₈ 각각의 치환기들에 대해 규정된 의미는 서로 교환될 수 있다.

- <117> 상술한 개요의 제1반응 a)에서, 불활성유체로 적절하게 희석된 하이포플루오라이트 가스흐름 CF₂(OF)₂은, 출구를 구비한 적절한 반응기에서, 동일한(제1반응기)저면에서, 선택적으로 불활성유체로 희석된 R₁R₂C=CR₃R₄ 올레핀의 흐름과 접촉하게 되어, 중간체 하이포플루오라이트(VI)의 형성과 화학반응 a)를 할 수 있게 된다. 반응을 화학량론적으로 하기 위해, 반응물은 반응기에 대략 단일 몰비로, 또는 CF₂(OF)₂ 이 초과적으로 도입되어야 한다. 반응기에서의 혼합물 체제시간은 올레핀의 반응성, 반응온도 및 선택적 반응용매들의 존재에 따라 백분의 수 초(few hundredths)에서 약 120초의 범위일 수 있다.
- <118> 반응온도는 -40℃ 내지 -150℃의 범위일 수 있고, 바람직하게는 -80℃ 내지 -130℃의 범위이다.
- <119> 화합물 (VI)는 항상 반응생성물로부터 분리되는 것이 아니고, 단계 b)에서 설명된 연속반응에 연속방식(continuous way)으로 이동된다.
- <120> 제1반응기에서 나온 생성물의 혼합물은 제2반응기로 공급되기 전에 실온에서 가열될 수 있다.
- <121> 제2반응 b)에서 제2올레핀 R₅R₆C=CR₇R₈ 순수 또는 용액에서, 화합물 (VII)의 형성으로 제1반응에서 얻어진 생성물과 반응한다.
- <122> 올레핀은 연속방식으로 공급될 수 있어, 반응기에서 농도항상성을 유지할 수 있다. 반응 b)의 온도는 -20℃ 내지 -130℃의 범위일 수 있고, 바람직하게는 -50℃ 내지 -100℃의 범위일 수 있다. 올레핀 농도는 0.01M 이상이고, 바람직하게는 농도가 3M을 넘고, 더욱 바람직하게는 순수한 화합물도 사용될 수 있다.
- <123> 단계 a) 및 b)에서 사용된 용매들은, 퍼플루오르화 또는 클로로히드로플루오르화 용매 또는 히드로플루오로카본이다. 상기 용매들의 예들에는 CFC₂, CFC₃, CF₃CFH₂, CF₃CF₂CF₃, CF₃CCl₂H, CF₃CF₂Cl이 있다.
- <124> 반응 c)에서, 반응산물로부터의 증류후 단계 a) 및 b)에서 사용된 올레핀에 따라 화합물 (VII)에는, 화학식 1의 비닐에테르를 얻기 위해 탈염소 또는 탈염화수소화가 행해진다. 이 마지막 단계는 선행기술에서 광범위하게 설명된 반응들을 이용하여 수행될 수 있다. 합성에서 사용된 2개의 올레핀에서 치환기 R₁ 내지 R₈의 적절한 선택으로 본 발명의 비닐에테르를 얻을 수 있다.
- <125> 본 발명의 다른 목적은, 식 X₁X₂C(OF)₂(여기서, 서로 동일하거나 다른 X₁ 및 X₂는 F, CF₃)의 하이포플라이트와 각각의 식 R^A₁R^A₂C=CR^A₃R^A₄ 및 R^A₅R^A₆C=CR^A₇R^A₈(여기서, 서로 동일하거나 다른 R^A₁-R^A₈은 F, H, Cl, Br, I, -CF₂OSO₂F, -SO₂F, COF, C₁-C₅ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 또는 옥시퍼플루오로알킬기임)의 2개의 플루오로알켄이, 할로겐이탈 또는 할로겐화수소이탈 단계를 제외하고 단계 a) 및 b)에 따라 반응되어, 일반식 (VIII)의 화합물을 얻는 공정을 제공하는 것이다.
- <126> F-CR^A₁R^A₂-CR^A₃R^A₄-OCF₂O-CR^A₅R^A₆-CR^A₇R^A₈-F
- <127> 다음 실시예들은 본 발명의 설명하기 위한 목적으로 기재되어 있고, 그것들로 발명의 범위가 제한되지는 않는다.
- <128> 실시예들에서 열무게측정분석 TGA가 10℃/min 비율로 수행된다.
- <129> 실시예 1
- <130> CF₃CF₂OCF₂OCFC₁CF₂Cl 퍼플루오로-1-2, 디클로로-3,5-디옥사헵탄의 합성
- <131> 사용된 반응기는 전체부피가 300ml인 원통형이고, 자력드래깅(magnetic dragging) 기계교반기, 반응기 상부로부터 20cm에 위치한 반응가스의 재순환을 위한 터빈, 내부열전대, 그 단부가 터빈으로부터 약 1mm에 있는 반응물 공급을 위한 2개의 내부 동파이프 및 저면으로부터의 생성물출구가 구비되어 있다. 반응기에, 온도가 -114℃로 유지되는 내부로, CF₂(OF)₂ 1.1 l/h(litres/hour) 및 He 3.3 l/h가 2개의 입구파이프 중 하나를 통해 도입되고; CF₂=CF₂ 1.1 l/h 및 He 0.7 l/h 의 흐름이 제2입구파이프를 통해 유지된다. 공급은 6.6시간동안 계속된다.
- <132> 반응기에서 2개의 공급파이프들의 출구 및 배출파이프의 입구 사이에 포함된 반응구역에서의 수송가스 체제시간

은 약 4초이다.

- <133> 반응기 저면상에서 반응생성물이 실온으로 되면, 가스크로마토그래피에 의해 모니터된 기체혼합물의 흐름은, 기계적 교반하에 제2반응기로 연속방식으로 공급되는데, 제2반응기는 -70℃의 온도에서 유지되고 부피가 250ml이고, 기계교반기, 열전대, 반응혼합물을 위한 디핑입구(dipping inlet), 불활성가스의 근원(head)으로의 출구가 구비되어 있다. 반응기는 디클로로디플루오로에틸렌 CFC1=CFC1 72.6g을 함유한다.
- <134> 제2반응기로의 반응가스들의 첨가말기에, 반응원료는 대기압에서 플레이트컬럼에 의해 증류되어, 원하는 생성물(끓는 점 91℃) 41.5g을 수집한다.
- <135> CF₂(OF)₂에 대해 계산된 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5-디옥사헥탄의 수율은 36%이다.
- <136> 퍼플루오로 1,2-디클로로-3,5-디옥사헥탄의 특성
- <137> 대기압에서의 끓는점: 91℃.
- <138> p.p.m.으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=0에 대해):
- <139> -51.3/-53.0(2F, O-CF₂-O); -70.6/-72.6(2F, C-CF₂C1);
- <140> -78.0/-78.4(1F, O-CFC1-C); -87.8(3F, CF₃-C);
- <141> -90.2/-91.8(2F, C-CF₂-O).
- <142> 질량스펙트럼(E.I. 전자충격), 메인피크 및 각 강도:
- <143> 69(48.6%); 119(84.3%); 151(76.8%); 153(69.8%); 185(100%).
- <144> IR스펙트럼(cm⁻¹) 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <145> 1407.3(w); 1235.8(vs); 1177.7(vs); 1097.5(vs); 1032.2(s); 929.3(w); 847(m).
- <146> 실시예 2
- <147> CF₂OCF₂CF₂OCF₂OCFC1CF₂C1 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,8-트리옥사노난(이성질체 A) 및
CF₂OCF(CF₃)OCF₂OCFC1CF₂C1 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄(이성질체 B)의 합성
- <148> 실시예 1에서 사용된 것과 동일하고, -114℃의 동일온도가 유지된 반응기에, CF₂(OF)₂ 1.55 l/h 및 He 4.5 l/h가 2개의 입구파이프들 중 하나를 통해 도입되고; 제2입구파이프를 통해 CF₂=CF-OCF₃ 1.4 l/h 및 He 0.7 l/h가 4.5 시간동안 도입된다.
- <149> 반응기 출구 및 2개의 공급파이프의 말단 사이에 포함된 반응구역에서의 수송가스 체제시간은 약 3초이다.
- <150> 반응기 저면상에서 반응생성물이 실온으로 되면, 가스크로마토그래피에 의해 모니터된 기체혼합물의 흐름은, 기계적 교반하에 제1실시예에서의 동일 단계에서 사용된 것과 동일한 제2반응기로 연속방식으로 공급된다. -70℃의 온도가 유지되는 내부에는, 디클로로플루오로에틸렌 CFC1=CFC1 51g이 있다.
- <151> 제2반응기로의 반응가스의 첨가말기에, 반응원료는 250mmHg의 감소된 압력에서 플레이트컬럼에 의해 증류된다. 2개의 이성질체들, 각각 이성질체 A) 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,8-트리옥사노난 및 이성질체 B) 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄에 의해 형성된 혼합물 50g이 수집된다. 혼합물조성은 가스크로마토그래피에 의해 측정되고 다음과 같다: 이성질체 A 79%, 이성질체 B 21%. 사용된 CF₂(OF)₂에 대해 A+B의 몰수율은 38%이다. 사용된 퍼플루오로메틸비닐에테르에 대해 A+B의 몰수율은 42%이다. 이성질체들은 예비가스크로마토그래피(preparative gaschromatography)에 의해 분리된다.
- <152> 생성물 A 및 B의 특성
- <153> 250mmHg의 감소된 압력에서의 혼합물의 끓는점(A 79%, B 21%): 82℃.
- <154> 이성질체 A의 p.p.m.으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=0에 대해):

- <155> -50.6/-52.4(2F, O-CF₂-O); -70.0/-71.8(2F, C-CF₂Cl);
- <156> -77.7(1F, O-CFC1-C); -55.3/-55.6(3F, CF₃-OC);
- <157> -90.7/-91.1(2F, C-OCF₂-C); -90.2/-90.6(2F, C-OC-CF₂OCOC).
- <158> 이성질체 B의 p.p.m으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=O에 대해):
- <159> -50.0/-52.1(2F, O-CF₂-O); -70.0/-71.8(2F, C-CF₂Cl);
- <160> -77.9(1F, O-CFC1-C); -54.6/-54.9(3F, CF₃OC);
- <161> -85.7/-86.1(3F, OC(CF₃)O); -100.3/-101.0(1F, OCF(C)O).
- <162> 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도:
- <163> 생성물 A: 69(50); 119(100); 151(50); 185(42); 251(38);
- <164> 생성물 B: 69(96); 97(50); 135(42); 151(92); 185(100).
- <165> A 79%, B 21%의 혼합물의 IR스펙트럼(cm⁻¹), 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <166> 1388(w); 1288(vs); 1233(vs); 1151(vs); 1104(vs); 1032(s); 846(m); 685(w).
- <167> 실시예 3
- <168> CF₃OCF₂CF₂OCF₂OCHC1CHFC1 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,8-트리옥사노난(이성질체 C) 및 CF₃OCF(CF₃)OCF₂OCHC1CHFC1 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄(이성질체 D)의 합성
- <169> 실시예 1에서 사용된 것과 동일하고, -112℃의 온도로 유지된 반응기에, CF₂(OF)₂ 1.55 l/h 및 He 4.5 l/h가 2개의 입구파이프 중 하나를 통해 도입되고; 제2입구파이프를 통해 CF₂=CF-OCF₃ 1.4 l/h 및 He 0.7 l/h이 5시간 동안 도입된다.
- <170> 반응기 출구 및 2개의 공급파이프의 말단 사이에 포함된 반응구역에서의 수송가스 체제시간은 약 3초이다.
- <171> 반응기 저면상에서 반응생성물이 실온으로 되며, 가스크로마토그래피에 의해 모니터된 기체혼합물의 흐름이, 기계적 교반하에 제1실시예의 동일 단계에서 사용된 것과 동일한 제2반응기로 연속방식으로 공급된다. -70℃의 온도가 유지되는 내부에는, 1,2-디클로로에틸렌 CClH=CClH 50g과 CFC₄ 50g이 있다.
- <172> 제2반응기로의 반응가스들의 첨가말기에, 실내압력에서 용매 증류후, 반응원료는 100mmHg의 감소된 압력에서 플레이트컬럼에 의해 증류된다. 원하는 생성물의 혼합물 43.5g(가스크로마토그래피에 의해 측정된 이성질체 C 78%, 이성질체 D 22%)이 수집된다. 사용된 CF₂(OF)₂에 대해 C+D의 몰수율은 33%이다. 이성질체들은 예비가스 크로마토그래피에 의해 분리된다.
- <173> 생성물 C 및 D의 특성
- <174> 100mmHg의 감소된 압력에서의 혼합물의 끓는점(C 78%, D 22%): 71℃.
- <175> 이성질체 C 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,8-트리옥사노난의 p.p.m으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=O에 대해):
- <176> -56.0/-57.2(2F, O-CF₂-O); -143.2/-146.0(1F, C-CHFC1);
- <177> -55.8(3F, CF₃-OC); -91.0/-91.4(2F, C-OCF₂-C);
- <178> -90.3/-90.5(2F, C-OC-CF₂OCOC).

- <179> 이성질체 D 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄의 p.p.m으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=O에 대해):
- <180> -56.0/-57.2(2F, O-CF₂-O); -143.2/-146.0(1F, C-CHFC1);
- <181> -54.9/-55.1(3F, CF₃-OC); -86.2/-86.3(3F, OC(CF₃)O);
- <182> -100.5/-101.0(1F, OCF(C)O).
- <183> 이성질체 C 및 D의 p.p.m으로 ¹H 스펙트럼(TMS에 대해): 6.28/6.05(1H-CHFC1); 6.02/5.95(1H-CHC1-)
- <184> 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도 %:
- <185> 69(84); 119(100); 185(51.1); 251(84); 281(15.8); 283(4.8); 347(5.7); 349(1.7).
- <186> IR스펙트럼(cm⁻¹) 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <187> 3001.0(w); 2920.9(w); 2850.9(w); 1286.3(vs);
- <188> 1233.7(vs); 1125.5(vs); 1081.8(s); 1047.9(s); 815.9(m); 766.3(m).
- <189> 실시예 4
- <190> 퍼플루오로 1,2-디클로로-3,5-디옥사헵탄의 할로젠이탈
- <191> 기계적 교반기, 열전대, 적하깔대기, 물냉각제가 장착된 증류칼럼 및 -78℃가 유지되고 기계적 진공펌프에 연결된 수집트랩이 구비된 25ml의 3-목 플라스크에, DMF 150ml 및 Zn분말 15g, K₂CO₃ 0.5g 및 I₂ 100mg이 도입된다. 내부온도가 80℃에 이르고 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5-디옥사헵탄 50g이 방울방울 첨가된다. 첨가가 종료된 때, 혼합물은 약 30분 동안 반응된다. 마침내 내부압력이 처음 760mmHg에서 점진적으로 300mmHg까지 된다. 약 20분 후, 퍼플루오로-3,5-디옥사-1-헵텐(MOVE 1) 34.2g을 함유하는 수집트랩이 단절된다.
- <192> 할로젠이탈 수율은 85%이다.
- <193> 퍼플루오로 3,5-디옥사-1-헵텐(MOVE 1)의 특성
- <194> 대기압에서의 끓는점: 41.9℃.
- <195> CFC1₃=O에 대해 p.p.m으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼:
- <196> -56.8(2F, O-CF₂-O); -87.2(3F, CF₃-C);
- <197> -90.6(2F, C-CF₂-O); -114(1F, O-C=C-F);
- <198> -121.8(1F, O-C=CF); -137(1F, O-C-F=C);
- <199> 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도:
- <200> 69(66.5%); 119(100%); 147(83.4%); 185(89.4%); 216(67.3%); 282(8.2%).
- <201> IR스펙트럼(cm⁻¹) 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <202> 1839.5(m); 1407.6(w); 1307.4(vs); 1245.8(vs); 1117.4(vs); 907.2(m); 846.0(m).
- <203> 실시예 5
- <204> 실시예 2에서 얻어진 이성질체 혼합물 A+B(퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,8-트리옥사노난 CF₃OCF₂CF₂CF₂OCFC1CF₂C1 + 퍼플루오로-1,2-디클로로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄 CFCOCF(CF₃)OCF₂OCFC1CF₂C1)의 할로젠이탈
- <205> 이전의 실시예 4에서 설명된 바와 같이 구비된 250ml의 플라스크에, DMF 110ml 및 Zn분말 10g, Br₂ 0.3ml가 도입된다. 내부온도가 75℃에 이르고 이전의 실시예 2에서 분리된 2 혼합물 A+B 30.3g이 방울방울 첨가된다. 첨가가 종료된 때, 혼합물은 약 3시간 동안 반응된다. 마침내 내부압력이 점진적으로 760mmHg에서 200mmHg까지

저하된다. 약 30분 후, 수집트랩이 단절된다. 물로 세척된 해당 내용물이 회수된다. 마침내 퍼플루오로-3,5,8-트리옥사-1-노넨(MOVE 2) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (이성질체 A') 79%(가스 크로마토그래피 측정) 및 퍼플루오로-3,5,7-트리옥사-6,메틸-1옥텐(MOVE 2a) $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (이성질체 B') 21%로 형성된 혼합물 24.0g이 얻어지고, 그런 다음 예비가스 크로마토그래피에 의해 분리된다.

- <206> 생성물 A' 및 B'의 특성
- <207> 대기압에서 이성질체 혼합물의 끓는점 범위: 72.5-74.5°C.
- <208> 이성질체 A'의 p.p.m.으로 ^{19}F -NMR스펙트럼($\text{CFCl}_3=0$ 에 대해):
- <209> -55.9(3F, CF_3-0); -56.9(2F, $0-\text{CF}_2-0$); -90.8(2F, $\text{C}-\text{CF}_2-0$);
- <210> -91.2(2F, $0-\text{CF}_2-\text{C}$); -114(1F, $0-\text{C}=\text{C}-\text{F}$); -121.8(1F, $-0-\text{C}=\text{CF}$);
- <211> -137(1F, $0-\text{CF}=\text{C}$).
- <212> 이성질체 B'의 p.p.m.으로 ^{19}F -NMR스펙트럼($\text{CFCl}_3=0$ 에 대해):
- <213> -55.9(3F, CF_3-0); -56.2(2F, $0-\text{CF}_2-0$); -86.4(3F, CF_3-C);
- <214> -100.9(1F, CF); -114(1F, $0-\text{C}=\text{C}-\text{F}$); -122(1F, $0-\text{C}=\text{CF}$);
- <215> -137(1F, $0-\text{CF}=\text{C}$).
- <216> A'의 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도:
- <217> 69(74); 81(18); 119(100); 147(59); 185(26); 251(21);
- <218> B'의 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도:
- <219> 69(80); 81(37); 97(47); 119(36); 147(100); 185(19).
- <220> IR스펙트럼(cm^{-1}), 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <221> 1839(m); 1343(s); 1248(vs); 1145(vs); 918(m); 889(m).
- <222> 실시예 6
- <223> 실시예 3에서 얻어진 이성질체 C+D의 혼합물($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCHCICHFCI}$ 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,8-트리옥사노넨(이성질체 C) + $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCHCICHFCI}$ 퍼플루오로-1,2-디클로로-1,2-디히드로-3,5,7-트리옥사-6-메틸옥탄(이성질체 D))의 할로젠이탈
- <224> 기계적 교반기, 열전대, 적하깔대기, 물냉각제가 장착된 증류칼럼 및 -78°C로 유지되는 수집트랩이 구비된 500ml의 3-목 플라스크에, DMF 250ml 및 Zn분말 30g, 및 I_2 300mg이 도입된다.
- <225> 온도가 100°C에 이르고 실시예 3에서 얻어진 이성질체 혼합물 56.9g이 방울방울 첨가된다.
- <226> 첨가가 종료된 때, 반응기 내부온도는 120°C에 이르고 교반이 24시간동안 유지된다. 마침내 용매의 흔적양을 함유하고 -78°C로 유지된 트랩에서 수집된 반응생성물이 증류된다. 물로 세척한 후, 퍼플루오로-1,2-디히드로-3-5-8-트리옥사-1-노넨(이성질체 C', 79몰%) 및 퍼플루오로-1,2-디히드로-3-5-7-트리옥사-5-메틸-1-옥텐(이성질체 D', 21몰%)의 혼합물 35g이 회수된다. 이성질체들은 예비가스 크로마토그래피에 의해 분리된다.
- <227> 할로젠이탈반응 수율은 76%이다.
- <228> 생성물 C' 및 D'의 특성
- <229> 대기압에서 이성질체 C' 79%, D' 21%의 혼합물의 끓는점 범위: 90.0-92.0°C.
- <230> 이성질체 C' 퍼플루오로-1,2-디히드로-3,5,8-트리옥사-1-노넨의 p.p.m.으로 ^{19}F -NMR스펙트럼($\text{CFCl}_3=0$ 에 대해):

- <231> -55.7(3F, CF₃-O); -57.3(2F, O-CF₂-O);
- <232> -90.9(2F, C-CF₂-O); -91.2(2F, O-CF₂-C);
- <233> -149.3/-150.0(1F, O-C=C-F).
- <234> 이성질체 D' 퍼플루오로-1,2-디히드로-3,5,7-트리옥사-6-메틸-1-옥텐의 p.p.m으로 ¹⁹F-NMR스펙트럼(CFC1₃=O에 대해):
- <235> -55.0(3F, CF₃-O); -56.9(2F, O-CF₂-O);
- <236> -86.2(3F, CF₃-C); -101.0(1F, CF);
- <237> -149.3/-150.0(1F, O-C=C-F).
- <238> 질량스펙트럼(전자충격), 메인피크 및 각 강도 %:
- <239> 69(82); 119(100); 185(29); 246(25); 251(20); 312(43).
- <240> 이성질체혼합물(C' 79%, D' 21%)의 IR스펙트럼(cm⁻¹), 강도 : (w)=약함, (m)=중간, (s)=강함, (vs)=매우 강함:
- <241> 3140(w); 1722(w); 1695(w); 1402(m); 1281(vs); 1237(vs);
- <242> 1147(vs); 1106(vs); 1030(m).
- <243> 실시예 7
- <244> 퍼플루오로-3,5-디옥사-1-헵텐(MOVE 1)의 동중합체
- <245> 자력교반기 및 반응물공급 및 배출을 위한 입구가 구비된 중합을 위한 20ml부피의 유리반응기에, CFC1₂CF₂C1에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 60 μ l 및 MOVE 1 3g이 연속하여 도입된다. 이렇게 채워진 반응기는 -196 $^{\circ}$ C의 온도가 되고, 비워지고, 실온으로 모두 2회 걸쳐 된다. 가스제거조작 말기에, 반응기는 30 $^{\circ}$ C로 온도가 일정하게 유지되고 혼합물은 자력교반기하에서 2일 동안 이들 조건들하에서 반응하게 된다.
- <246> 최종 회수된 반응원료는 약간 점성이고, 투명, 무색 및 균질용액인 것으로 나타난다.
- <247> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150 $^{\circ}$ C, 진공하에서 연속 스트리핑(striping) 후, 중합체 180mg이 분리된다.
- <248> 얻어진 중합체의 IR 분석은, 스펙트럼에서 플루오르화 이중결합들의 영역에서 흡수밴드가 없다는 것을 나타낸다.
- <249> C₆F₆에 용해된 중합체상에 행해진 ¹⁹F-NMR 분석은 분자량 50,000을 갖는 동중합체구조와 일치한다. 분석은 미반응 단량체의 존재를 나타내지 않는다.
- <250> DSC 그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않는데, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 중합체 Tg는 -35.4 $^{\circ}$ C이다. 열무게측정분석(TGA)은 332 $^{\circ}$ C에서 2% 및 383 $^{\circ}$ C에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <251> 실시예 8
- <252> 퍼플루오로-3,5,8-트리옥사-1-노넨 CF₃OCF₂CF₂OCF₂OCF=CF₂ (MOVE 2)와 퍼플루오로-3,5,7-트리옥사-6, 메틸-1-옥텐 CF₃OCF(CF₃)OCF₂O-CF=CF₂(MOVE 2a)간의 공중합체
- <253> 실시예 7에서 설명된 바와 동일한 특징을 갖는 반응기에, CFC1₂CF₂C1에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 150 μ l 및 실시예 5의 공정에 따라 제조되고 MOVE 2 83% 및 MOVE 2a 17%를 함유하는 혼합물 3.2g이 도입된다. 그런 다음, 반응기는 비워지고, 냉각되고, 연속반응이 이전의 실시예 7에서 설명된 대로 수행된다.
- <254> 반응원료는 약간 점성이고, 투명, 무색 및 균질용액인 것으로 나타난다. 미반응 단량체는 증류되고 3시간동안 150 $^{\circ}$ C 진공하에서 스트리핑이 연속하여 수행된다. 최종적으로, 중합체 350mg이 분리된다.

- <255> IR 분석은, 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합들의 영역에서 흡수밴드가 없다는 것을 나타낸다.
- <256> ¹⁹F-NMR분석은, 35,000 평균분자량 및 반응혼합물의 백분율과 동일한 MOVE 2/ MOVE 2a 함량을 갖는 공중합체구조와 일치하고; 미반응 단량체는 명백하지 않다.
- <257> DSC 그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않는데, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 중합체 Tg는 -52.6℃이다. 열무게측정분석(TGA)은 280℃에서 2% 및 327℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <258> 실시예 9
- <259> MOVE 1와 TFE간의 결정질 공중합체
- <260> 650rpm으로 작동하는 교반기를 갖는 5l 스틸 AISI-316 오토클레이브(autoclave)가 사용된다. 진공이 달성된 후, 탈염된 물 3l, MOVE 1 15.70g 및 USP 4,864,006에서 설명된 과정에 따라 제조된 마이크로에멀션이 연속하여 도입되어, 계면활성제 2g/물 1의 농도를 갖는다.
- <261> 오토클레이브는 75℃까지 가열되고 그런 다음 에탄 0.32바가 도입된다. 54.55 TFE/MOVE 1의 볼비의 가스혼합물이, 오토클레이브 내부압력이 21절대바를 갖을 때까지 압축기에 의해 펌프된다.
- <262> 오토클레이브의 상부에 존재하는 기체혼합물의 조성은 가스크로마토그래피에 의해 분석된다.
- <263> 반응시작전에, 기체상은 반응물의 다음 몰백분율에 의해 형성되는 결과가 된다: 93.1% TFE, 5.5% MOVE 1 및 1.4% 에탄. 반응은 88ml/h 흐름속도로 과황산칼륨 0.0031몰용액을 계량펌프(metering pump)에 의해 연속방식공급에 의해 시작된다.
- <264> 압력은 단량체혼합물을 공급하여 일정하게 유지된다. 중합체합성은 혼합물 742g은 전체로 공급된 후 정지된다.
- <265> 반응기는 실온에서 냉각되고, 에멀션은 배출되고 응고는 HN(65%)첨가에 의해 도입된다.
- <266> 중합체는 분리되고, 물로 세척되고 220℃에서 건조된다.
- <267> IR분석은 카르복실영역에서 매우 작은 흡수밴드들의 존재를 나타내고, 그 강도는 실시예 3에 따라 제조된 동일 두께를 갖는 TFE/PVE 동중합체막으로부터 얻어진 것의 반으로 된다. ASTM D 1238-52T에 따라 MFI는 4.4였다. 그러므로, 중합체는 열적으로 더욱 안정되게 나타난다(이하 비교예 참조).
- <268> 실시예 10
- <269> MOVE 1과 TFE간의 무정형 공중합체
- <270> 자력교반기, 압력변환기 및 반응물 공급 및 배출을 위한 입구가 구비된 40ml의 AISI-316 중합반응기에, CFC1₂CF₂Cl에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 250μl, MOVE 1 9.8밀리몰 및 테트라플루오로에틸렌 18밀리몰이 도입된다.
- <271> 반응기는 -196℃온도로 냉각되고, 비워지고, 그런 다음 실온으로 되고, 모두 2회 다시 냉각된다.
- <272> 가스제거조작의 말기에, 반응기는 30℃로 온도가 일정하게 유지되고, 반응혼합물은 자력교반하에서 유지된다. 내부압력이 6.4atm에서 4.7atm으로 약 8시간동안(반응시간) 감소된다.
- <273> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150℃ 진공하에서 중합체 스트립핑 후, 중합체 1,100mg이 회수되고, 투명하고 무색고무로 나타난다.
- <274> C₆F₆에서 가열하면서 용해된 중합체의 ¹⁹F-NMR분석에 의해, 중합체에서의 MOVE 1 몰백분율이 24%로 측정된다.
- <275> IR 분석은 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합들의 영역에서 흡수밴드를 나타내지 않고, 카르복실 신호들의 영역에서 매우 작은 흡수밴드의 존재를 나타낸다. 이들 신호들의 강도는, 비교예 1의 중합체로 얻어진 동일 두께를 갖는 막으로 얻어진 유사한 것과 비교해서 이들 후자의 약 1/10이다.
- <276> DSC 그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -21.4℃이다.
- <277> TGA는, 450℃에서 2%, 477℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다. 그러므로, 중합체는 비교예(이하)에 대해 열적으

로 보다 안정하게 된다(이하 비교예 참조).

- <278> Fluorinert^R FC-75에서 30℃에서 측정된 중합체 고유점성도는 35.5ml/g이다.
- <279> 실시예 11
- <280> MOVE 1과 TFE간의 무정형 공중합체
- <281> 이전 실시예 10에서 설명된 것과 동일한 AISI-316 중합반응기에, CFC1₂CF₂Cl에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐 퍼옥사이드 250μl, MOVE 1 9.75밀리몰 및 테트라플루오로에틸렌 9밀리몰이 연속적으로 도입된다.
- <282> 이전 실시예 10에서 이미 설명된 과정을, 자력교반하 30℃온도에서의 항온단계까지 따른다. 반응동안(약 8시간), 내부압력이 3.4atm에서 2.9atm으로 감소된다.
- <283> 미반응 단량체가 증류되고, 중합체는 3시간동안 150℃ 진공하에서 스트립된다.
- <284> 중합체 480mg이 분리된다.
- <285> C₆F₆에서 용해된 중합체에 대해 수행된 ¹⁹F-NMR분석에 의해, 중합체에서의 MOVE 1 몰백분율이 39%로 측정된다.
- <286> IR 분석은, 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합들의 영역에서 흡수밴드가 없다는 것을 나타낸다.
- <287> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -29.8℃이다.
- <288> TGA는 435℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <289> 실시예 12
- <290> MOVE 1과 CF₂=CH₂ 간의 무정형 공중합체
- <291> 이전 실시예 10에서 설명된 것과 동일한 중합반응기에, CFC1₂CF₂Cl에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 250μl, MOVE 1 10밀리몰 및 VDF 18밀리몰이 연속적으로 도입된다.
- <292> 이전 실시예 10에서 이미 설명된 과정을, 자력교반하 30℃온도에서의 항온단계까지 따른다. 반응동안(약 8시간), 내부압력이 6.8atm에서 5.0atm으로 감소된다.
- <293> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150℃ 진공하에서 연속 중합체스트립핑 후, 중합체 1,600mg이 분리되는데, 투명하고 무색인 고무로 나타난다.
- <294> C₆F₆에서 용해된 중합체에 대해 수행된 ¹⁹F-NMR분석에 의해, 중합체에서의 MOVE 1 몰백분율이 40%로 측정된다.
- <295> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -47℃이다.
- <296> TGA는 428℃에서 2% 및 455℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <297> 실시예 13
- <298> 무정형 터폴리머 MOVE 2/MOVE 2a/TFE
- <299> 이전 실시예 10에서 설명된 것과 동일한 중합반응기에서, CFC1₂CF₂Cl에서 6중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 100μl, 실시예 5의 공정에 따라 합성된 MOVE 2 (83%) 및 MOVE 2a(17%) 혼합물 10밀리몰, 그리고 테트라플루오로에틸렌(TFE) 18밀리몰이 연속적으로 도입된다.
- <300> 그런 다음, 이전 실시예 10에서 이미 설명된 과정을, 자력교반하 30℃온도에서의 항온단계까지 따른다. 반응동안(약 8시간), 내부압력이 6.1atm에서 3.9atm으로 감소된다.
- <301> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150℃ 진공하에서 중합체스트립핑 후, 중합체가 1,131mg이 분리된다.
- <302> C₆F₆에 용해된 중합체에 대해 수행된 ¹⁹F-NMR분석에 의해, 중합체에서의 MOVE 2 + MOVE 2a의 전체몰백분율이 22%이고; 중합체에서 MOVE 2/MOVE 2a 몰비는 83/17로, 처음에 공급된 혼합물의 몰비와 동일한 결과를 나타낸다.

- <303> 미반응 단량체의 존재는 명백하지 않다.
- <304> IR분석은, 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합의 영역에서 흡수밴드를 나타내지 않고, 카르복실신호들의 영역에서 매우 작은 흡수밴드의 존재를 나타낸다. 이들 신호들의 강도는, 비교예 1의 중합체로 얻어진 동일 두께를 갖는 막으로부터 얻어진 유사한 것과 비교해서 후자의 약 1/10이다.
- <305> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -37.5℃이다.
- <306> TGA는 473℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <307> Fluorinert^R FC-75에서 30℃에서 측정된 중합체 고유점성도는 40.0ml/g이다.
- <308> 실시예 14
- <309> 무정형 터폴리머 MOVE 2/MOVE 2a/TFE
- <310> 실시예 10에서 설명된 것과 동일한 중합반응기에, CFC₁₂CF₂Cl에서 6중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 100 μl, 실시예 5의 공정에 따라 합성된 MOVE 2 (83%) 및 MOVE 2a(17%) 혼합물 9.7밀리몰, 그리고 테트라플루오로에틸렌(TFE) 10밀리몰이 연속적으로 도입된다.
- <311> 그런 다음, 이전 실시예 10에서 이미 설명된 과정을, 자력교반하 30℃온도에서의 항온단계까지 따른다. 반응과정동안(약 8시간), 내부압력이 3.6atm에서 2.7atm으로 감소된다.
- <312> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150℃ 진공하에서 중합체스트립핑 후, 중합체 652mg이 분리된다.
- <313> C₆F₆에서 용해된 중합체에 대해 수행된 ¹⁹F-NMR분석에 의해, 중합체에서의 MOVE 2 + MOVE 2a 퍼플루오로비닐에테르의 전체몰백분율이 37%이고; 중합체에서 MOVE 2/MOVE 2a 몰비가 83/17로, 처음에 공급된 혼합물의 몰비와 동일한 결과로 나타난다.
- <314> 미반응 단량체의 존재는 명백하지 않다.
- <315> 중합체스펙트럼에서 IR분석은 플루오르화 이중결합의 영역에서 흡수밴드를 나타내지 않는다.
- <316> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -44.5℃이다.
- <317> TGA는 451℃에서 10%의 중량손실을 나타낸다.
- <318> Fluorinert^R FC-75에서 30℃에서 측정된 중합체 고유점성도는 16.7ml/g이다.
- <319> 실시예 15
- <320> 88/12 몰비의 퍼플루오로-1,2-디히드로-3,5,8-트리옥사-1-노넨(H-MOVE 2) 및 퍼플루오로-1,2-디히드로-3,5,7-트리옥사-6-메틸-1-옥텐(H-MOVE 2a)간의 무정형공중합체
- <321> 실시예 7에서 설명된 것과 동일한 반응기에, CFC₁₂-CF₂Cl에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 200μl 및 H-MOVE 2/H-MOVE 2a 88/12 혼합물 3.1g이 도입된다.
- <322> 실시예 7에서 설명된 과정에 따른다.
- <323> 회수된 반응원료는 약간 점성이고, 투명, 무색 및 균일용액으로 나타난다.
- <324> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150℃ 진공하에서 연속하는 스트립핑 후, 중합체 120mg이 분리된다.
- <325> 얻어진 중합체의 IR분석은, 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합들의 영역에서 흡수밴드가 없다는 것을 나타낸다.
- <326> ¹⁹F-NMR분석은 반응혼합물에서의 H-MOVE 2 및 H-MOVE 2a 백분율과 동일한 단량체 H-MOVE 2 및 H-MOVE 2a 함량을 갖는 공중합체구조와 일치한다. 분석은 미반응된 단량체의 존재를 나타내지 않는다.
- <327> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는

-58.0°C이다. 열무게측정분석(TGA)는 307°C에서 10%의 중량손실을 나타낸다.

<328> 실시예 16

<329> 터폴리머 H-MOVE 2/H-MOVE 2a/TFE

<330> 실시예 10에서 설명된 것과 유사한 중합반응기에, $\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 에서 6중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 $100\mu\text{l}$, H-MOVE 2(88%) 및 H-MOVE 2a(12%) 혼합물 5밀리몰, 그리고 테트라플루오로에틸렌 18밀리몰이 도입된다.

<331> 실시예 10에서 설명된 동일과정에 따른다.

<332> 가스제거 말기에, 반응기는 자력교반하 30°C로 온도가 일정하게 유지된다. 내부압력이 약 6시간동안(반응시간) 6.8atm에서 6.5atm으로 감소된다.

<333> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150°C 진공하에서 중합체스트립핑 후, 중합체 300mg이 분리된다.

<334> C_6F_6 에서 가열하면서 용해된 중합체의 ^{19}F -NMR분석에 의해, 중합체에 함유된 퍼플루오로비닐에테르(H-MOVE 2 + H-MOVE 2a)의 몰백분율은 33%로 계산된다. 중합체에서의 H-MOVE 2 / H-MOVE 2a 몰비는 공급된 혼합물의 H-MOVE 2 / H-MOVE 2a 몰비와 동일하다. 미반응 단량체의 존재는 명백하지 않다.

<335> IR분석은, 중합체스펙트럼에서 플루오르화 이중결합의 영역에 흡수밴드를 나타내지 않는다.

<336> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는 -44.5°C이다.

<337> TGA는 450°C에서 10%의 중량손실을 나타낸다.

<338> 비교예 1

<339> 공중합체 PVE/TFE

<340> 실시예 10에 설명된 것과 동일한 중합반응기에, $\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 $250\mu\text{l}$, PVE 9.8밀리몰 및 테트라플루오로에틸렌 18밀리몰이 연속해서 도입된다.

<341> 이전의 실시예 10에서 이미 설명된 과정을, 자력교반하에서 30°C로 온도가 일정해질 때까지 따른다. 반응시간은 8시간이다.

<342> 미반응 단량체의 증류 및 3시간동안 150°C 진공하 중합체 스트립핑 후, 중합체 540mg이 회수된다.

<343> C_6F_6 에 용해된 중합체에 대해 수행된 ^{19}F -NMR분석에 의해, 중합체에서의 PVE 몰백분율이 23%로 계산된다.

<344> IR 분석은, 중합체스펙트럼에서 카르복실영역에서 흡수밴드가 있는데, 그 강도는 실시예 10에 따라 제조되고 동일두께를 갖는 MOVE 1/TFE 공중합체막으로 얻어진 것보다 10배 높다.

<345> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. TGA는 427°C에서 2% 및 463°C에서 10%의 중량손실을 나타낸다. DSC에 의해 측정된 Tg는 +15°C이다.

<346> Fluorinert^R FC-75에서 30°C에서 측정된 중합체 고유점성도는 51ml/g이다.

<347> 비교예 2

<348> 공중합체 β -PDE($\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)/TFE

<349> 실시예 10에 설명된 것과 동일한 중합반응기에, $\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 에서 3중량%의 퍼플루오로프로피오닐퍼옥사이드 $250\mu\text{l}$, β -PDE 10밀리몰 및 테트라플루오로에틸렌 18밀리몰이 연속하여 도입된다.

<350> 이전 실시예 10에서 설명된 과정을, 자력교반하에서 30°C로 온도가 일정해질 때까지 따른다.

<351> 이전 실시예들에서 설명된 공정에 의해 단량체로부터 정제된 중합체에 대해 수행된 ^{19}F -NMR분석에 의해, 중합체에서의 β -PDE 몰백분율이 23%로 계산된다.

<352> DSC그래프는 어떤 용융흡열곡선도 나타내지 않고, 이런 이유로 중합체는 무정형이다. DSC에 의해 측정된 Tg는

-4.8℃이다.

<353> 이 Tg 값은 본 발명의 비닐에테르로 얻어진 것 보다 명백하게 높다(상기 실시예들 참조).

<354> 비교예 3

<355> PVE/TFE(PFA) 결정질 공중합체

<356> 실시예 9와 동일한 MFI을 갖는 동중합체를 얻기 위해 퍼플루오로프로필비닐에테르(PVE)가 α-PDE 대신에 사용되는 것을 제외하고 실시예 9와 동일하게 조작된다.

<357> IR분석은 카르복실영역에서 흡수밴드를 나타내고, 그 강도는 실시예 9에 따라 제조된 동일 두께를 갖는 TFE/MOVE 1 동중합체로 얻어진 것의 2배이다.

발명의 효과

<358> 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 새로운 단량체의 반응성에 의해 매우 낮은 함량의 카르복실기를 또는 -C(O)F, -COO-와 같은 그들의 유도체들을 갖는 공중합체를 제조할 수 있다. TFE와 공중합체에서 카르복실기의 함량은, 동일 조건하이나 플루오로비닐에테르 대신에 PVE를 이용하여 제조된 공중합체의 함량보다 약 10배 낮은 결과로 나타났다(실시예들 참조). 상술한 바와 같이, 카르복실기 또는 대응 유도체(아미드, 에스테르, 등)의 저함량의 존재로 더욱 안정된 중합체를 얻을 수 있다.

<359> 본 발명의 플루오로비닐에테르는 플라스틱머 (퍼)플루오르중합체(결정성 구역 (crystalline domains)을 함유하는) 및 엘라스토머 (퍼)플루오르중합체 모두에서 공단량체로 사용될 수 있다.

<360> 플루오로올레핀과의 중합반응에서 그들을 사용하면, 다음의 종래기술의 두개의 중요한 단점들을 본질적으로 그리고 동시에 감소시킬 수 있다: 미반응된 비닐에테르의 회수 및 카르복실 말단기들의 존재에 기인한 중합체 불안정성.

<361> 본 발명의 중합체의 저온에서의 성질(Tg)은, 동일 MVE함량을 갖는 공중합체(실시예들 참조), 그리고 또한 의외로 CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃(β-PDE)의 경우와 같이 산소원자들이 동일한 퍼플루오로비닐에테르가 불포화에 직접 결합된 -OCF₂O-를 나타내지 않는 공중합체 양자에 비해(실시예들 참조) 명백하게 더 나은 결과로 나타났다.

<362> 또한, 본 발명의 플루오로비닐에테르(I)의 추가 장점은, 그들의 제조가 한정된 수의 단계에 의해 연속설비에서 수행되며, 사용된 원료들은 싸다는 것이다.