(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 14/18

(45) 공고일자 2002년06월20일
(11) 등록번호 10-0314981
(24) 등록일자 2001년11월06일

(21) 출원번호 10-1994-0010836
(22) 출원일자 1994년05월17일

(65) 공개번호 특1994-0025852
(43) 공개일자 1994년12월08일

(30) 우선권주장 MI93A001008 1993년05월18일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자
오시몬트 에스.페.아.
오틸리오 마세롤리; 카를로 코그리아티
이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자
줄리오에이.아부슬레메
이탈리아공화국바레세사로노비아베르가모5
파트리지아마코네
이탈리아공화국밀라노비아팔마노바24

(74) 대리인
이준구
특허법인코리아나

심사관 : 김장강

(54) 수성에멀션에서의플루오르화올레핀계단량체의라디칼(공)중합방법

요약

플루오르화 올레핀계 단량체를 임의적으로 비플루오르화 올레핀과 함께 친수성 용매, 및 수소화된 말단기 및/또는 수소화된 반복단위를 갖는 플루오로 폴리옥시알킬렌의 존재하에, 수성에멀션에서 (공) 중합 시킨다.

이 방법으로 친수성 용매 및 클로로플루오로카본을 사용하여 얻을 수 있는 수율과 비슷한, 높은 수율을 수득하는 것이 가능하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플루오르화 올레핀계 단량체를 수성 에멀션에서 (공)중합 시키는 방법에 관한 것이다.

하나는 친수성이고 다른 하나는 소수성인, 한쌍의 용매를 반응 매질에 첨가시키어, 반응 매질에서 단량체의 용해도를 증가시키고, 반응 속도를 증가시키는 수성 에멀션에서의 플루오르화 올레핀계 단량체의 공중합 방법은 공지되어있다. 일반적으로 알콜은 친수성 용매로, 클로로플루오로카본 (CFC)는 소수성용매로 사용된다.

미합중국 특허 제 4,426,501 호의 예를들면, 친수성 용매 터부틸알콜 및 소수성 용매 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄 (CFC 113) 기 존재하에 수성 에멀션에서 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌을 공중합시킨다.

소수성 용매로 CFC를 사용하는 것은 그것이 단량체의 플루오르화 부분과 높은 친화성을 갖는 제품이어서, 적절히 선택된다면 보통의 중합 조건에서 사슬 전이제로 작용하지 않기 때문에 특히 이롭다. 그러나, 공지된 바와같이 CFC 는 대기권의 오존층을 파괴하기 때문에 수년내에 낮은 ODP (오존 고갈 잠재성) 를 지닌 제품으로 완전히 대치 될 것이다.

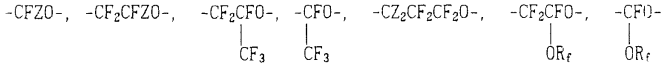
본 출원인은, 수성 에멀션에서의 플루오르화 올레핀계 단량체의 공중합공정에서, 소수성 용매로 수소화 말단기 및/또는 수소화 반복 단위를 갖는 매우 낮은 ODP 의 플루오로폴리옥시알킬렌을 사용함으로써, 환경 오염 문제를 발생시키지 않고, CFC 로 얻을 수 있는 것과 비슷한, 높은 수율을 수득할 수 있는놀라운 방법을 발견하였다.

출원인이 수행한 실험에 기초하여 볼 때, CFC 대신에 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 사용하는 경우에는, 용매쌍을 첨가하지 않은 동일 조건 하에서 수득할 수 있는 수율에 비해 근소하게 높은, 불만족한 낮은 수율의 결과가 나왔기 때문에, 본 실험 결과가 놀라운 것이다.

또한, 하기에 기재되는 수소화 말단기 및/또는 수소화 반복 단위를 갖는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌은, 높은 중합 온도 (50 100℃) 또는 예를들면, 통상적으로 10 20℃ 에서 중합반응을 일으키는 HALAR (R) (에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체)의 제법과 같이 낮은 온도에서 조작하는 경우에도 원하지 않는 사슬 전이 효과를 야기하지 않는다.

그러므로, 본 발명의 목적은 하나 이상의 플루오르화 올레핀계 단량체를 임의적으로 하나 이상의 비-플루오르화 올레핀계 단량체와 라디칼 (공)중합 시키는 방법을 제공하는 것이며, 이 방법에서 상기 단량체는 친수성 용매, 및 수소화 말단기 및/또는 수소화 반복 단위를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌의 존재하에 수성 에멀션에서 (공)증합 된다.

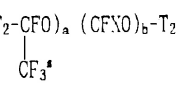
이러한 플루오로폴리옥시알킬렌은 사슬을 따라 무질서하게 분포된 :



로부터 선택되는 반복 단위 ; 및 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$ 및 $-CFH-OR_f$로부터 선택되는 수소화 말단기, 또는 $-CF_3$, $-C_2F_5$ 및 $-C_3F_7$로루터 선택되는 퍼플루오르화 말단기로 구성되며,이 말단기중 하나 이상은 수소화 된 것이고 상기 식중에서, Z 는 H또는 F 이고, R_f는 $-CF_3$, $-C_2F_5$ 또는 $-C_3F_7$ 이다.

평균 분자량은 일반적으로 300 내지 4000 이고, 바람직하게는 400 내지 1500 이다.

특히 이러한 플루오로폴리옥시알킬렌은 하기 부류로부터 선택할 수 있다.



상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_1 및 T_2 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CFH$, $-CF_3$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며; X 는 -F 또는 $-CF_3$ 이고 ; a, b 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, a/b는 5 내지 15 이다 ;

(b) $T_3-O(CF_2CF_2O)_c(CF_2O)_d-T_4$

상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_3 및 T_4 는 수소화기 $-CF_2H$ 또는 $-CF_2-CF_2H$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$ 이고 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; c, d 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, c/d 는 0.3 내지 5 이다 ;

(c) $T_5-O(CF_2-CFO)_a(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-T_6$
$\quad\quad\quad

상기 식중에서 :

R_f는 $-CF_3$, $-C_2F_5$, 또는 $-C_3F_7$이고 : 서로 동일하거나 상이한, T_{11} 및 T_{12} 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-OR_f$또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 : j, k, l 은 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, k+1 및 j+k+l 이 2 이상 이고, k/(j+l) 이 10^{-2} 내지 10^3이고 1/j 는 10^{-2} 내지 10^2이다 ;

(g) $T_{13}-O(CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}O)_m(CFXO)_n(CFHO)_o(CF_2CFHO)_p-T_{14}$

상기 식중에서:

서로 동일하거나 상이한, T_{13} 및 T_{14} 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CFH-CF_3$, 또는 퍼플루오프화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; X는 -F 또는 $-CF_3$이고 ; m, n, o, p 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, m/n 은 5 내지 40 이고, m/(o+p) 는 2 내지 50 이며, o+p 는 3 이상이고, o 는 p 보다 작다 :

(h) $T_{15}-O(CF_2CF_2O)_q(CF_2O)_r(CFHO)_s(CF_2CFHO)_t-T_{16}$

상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_{15} 및 T_{16} 은 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2-CF_2H$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 : q, r, s, t 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, q/r 는 0.5 내지 2 이고, (q+r)/(s+t) 는 3 내지 40 이며, s+t 는 3 이상이고, s 는 t 보다 작다 ;

(i) $T_{17}-O(CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}O)_u(CF_2CF_2O)_v(CFXO)_w(CFHO)_x(CF_2CFHO)_y-T_{18}$

상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_{17} 및 T_{18} 은 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$ 또는퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 : X 는 -F 또는 $-CF_3$이고 : u, v, w, x, y 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, (u+v)/w 는 5 내지 40 이고, (u+v)/(x+y) 는 2 내지 50 이며, x+y 는 3 이상 이고, x 는 y 보다 작다.

이것들은 예를들어 유럽특허 제 154,297호, 미합중국 특허 제 4,451,646호 및 미합중국 특허 제 5,091,589호에 기재된 바와같이, 대응하는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌에 존재하는 -COF 기의 가수분해 및 이어서 일어나는 탈카르복실화 반응으로 수득할 수 있는 제품이다.

-COF 말단기를 포함하는 출발 퍼플루오로폴리에테르는, 예를들어, 영국특허 제 1,104,482호 (부류 (a)), 미합중국 특허 제3,715,378호 (부류 (b)), 미합중국 특허 제3,242,218호 (부류 (c)), 미합중국 특허 제3,242,218호 (부류(d)), 유럽특허 제148,482호 (부류 (e)), 유럽특허 제445,738호 (부류 (f)), 유럽특허 제244,839호 및, 유럽특허 제337,346호 (부류 (g), (h), (i)) 에 기재되어있다.

" 친수성 용매" 는, 중합 반응 온도에서 물에 용해될 수 있는 용매를 의미하고, 바람직하게는 5 중량% 이상의 용매를 함유하는 수용액을 형성할 수 있는 것을 말한다. 이러한 용매는 메탄올, 이소프로판올, 터부탄올, 피나콜 등과 같은 C_{1-8} 개인 지방족 알콜의 부류로부터 선택되어질 수 있다.

본 발명의 방법 목적에서 사용된 플루오로폴리옥시알킬렌 및 친수성 용매의 총량은 반응 매질에 존재하는 물의 총량에 대하여 일반적으로는 15 중량% 이하이며, 바람직하게는 2 내지 10중량% 이다.

당 기술 분야에서 공지된 것처됨, (공)중합 반응은 무기 퍼옥시드류 (예를들면, 암모늄 또는 알칼리 금속퍼술페이트), 유기 퍼옥시드류 (예를들면, 디숙시닐퍼옥시드, 터부틸-히드로퍼옥시드, 디터부틸-퍼옥시드) 또는 아조 화합물류 (미합중국 특허 제2,515,628호 및 미합중국 특허 제 2,520,338호) 등과 같은 적당한 개시제의 존재하에 발생한다. 또한 암모늄 퍼술페이트/아황산 나트륨, 과산화수소/아미노이미노메탄술핀산과 같은 유기 또는 무기 산화환원계를 사용할 수있다. 플루오르화 올레핀 단량체 (공)중합반응에서 통상적으로 사용되는 라디칼 개시제의 양은, (공)중합 단량체의 총량에 대하여 일반적으로 0.003 내지 2 중량% 이다.

공지된 것처럼, 유화 기술에는 또한 계면 활성제가 필요하다. 본 발명의 방법 목적에서 사용할 수 있는 계면 활성제의 각종 형태중에서, 특별히 하기구조식의 제품을 예로든다 :

$$R_f-X^-M^+$$

상기 식중에서, R_f는 (퍼)플루오로알킬 사슬 C_{5-16} 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌 사슬이고, X^- 는 $-COO^-$ 또는 $-SO_3^-$ 이고, M^+ 은 H^+, NH_4^+, 알칼리 금속이온으로부터 선택된다. 예로든 것 중에서, 가장 일반적으로 사용되는 것은; 암모늄 퍼플루오로-옥타노에이트, 하나 이상의 카르복실기 등을 가지고 말단에 캡을 씌운 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌이다.

반응 혼합물에 또한 사슬 전이제, 예를 들어, 수소 : 탄화수소 또는 플루오로히드로카본류 (예를들면, 메탄 또는 에탄) ; 에틸 아세테이트 ; 디에틸말로네이트 ; 요오드화 및/또는 브롬화 사슬 전이제, 예를들면 구조식 ($R_f(I)x(Br)_y$) (식중에서 R_f는 (퍼)플루오로알킬 또는 $C_{1\sim8}$ 의 (퍼)플루오로클로로알킬이고, x 및 y는 $1 \leq x + y \leq 2$를 만족시키는, 0 내지 2 이다) 의 화합물을 첨가할수있다. 또한 본 출원인의 이름으로 출원된 이태리 공화국 특허출원 제 MI/93/000551호에 기재된 것처럼 사슬 전이제로서 수소 또는 지방족 탄화수소 또는 플루오로 히드로카본을 분지쇄 지방족 알콜과 결합시켜 사용할 수 있다.

반응 온도는 넓은 범위 내에서 다양할 수 있으며, 일반적으로는 10 내지 100℃ 이고, 바람직하게는 50 내지 80℃ 이며, 압력은 일반적으로 10 내지 100 bar 이고, 바람직하게는 15 내지 40 bar 이다.

본 발명의 방법 목적은 수성 에멀션 내에서 라디칼 개시제와의 반응에 의해 (공)중합제로 될 수 있는 임의적으로 수소 및/또는 염소 및/또는 브롬 및/또는 요오드 및/또는 산소를 포함하는 또든 종류의 플루오르화 올레핀계 단량체에 사용될 수 있어야 한다는 것이다. 예를들면 : 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로펜 (HFP), 헥사플루오로이소부텐등과 같은 퍼플루오로올레핀류 $C_{2\sim8}$; 비닐플루오리드 (VF), 비닐리덴플루오리드 (VDF), 트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬에틸렌 $CH_2=CH-R_f$(여기에서 R_f는 퍼플루오로알킬 $C_{1\sim6}$ 이다)와 같은 수소화플루오로올레핀류 C_{2-8}, 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 및 브로모트리플루오로에틸렌과 같은 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-플루오로올레핀류 $C_{2\sim8}$; (퍼)플루오로비닐에테르류 $CF_2=CFOX$ (여기에서 X는(퍼)플루오로알킬 C_1-C_6, 예를들면, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로프로필, 브로모디플루오로메틸, 또는 하나 이상의 에테르기를 갖는 퍼플루오로옥시알킬 C_1-C_9 (예를들면, 퍼플루오로-2-프로폭시프로필이다.) 이다.) ; 퍼플루오로디옥솔류가 있다.

또한 플루오로올레핀을 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌과 같은 비플루오르화 올레핀 $C_{2\sim8}$ 와 공중합 반응시킬 수 있다.

본 발명의 방법 목적은 바람직하게는 부분적인 플루오르화 올레핀계 단량체를 라디칼 (공)중합 시키거나, 또는 퍼플루오르화 올레핀계 단량체를 비플루오르화 올레핀과 공중합 시키는 것이다.

본 발명의 방법 목적에 적용될 수 있는 중합체에는 특별히 하기와 같은 것이 있다 :

(a) 하나 이상의 공단량체를 소량, 일반적으로는 0.1 내지 3 mol %, 바람직하게는 0.5 mol % 이하로 함유하는 " 변형된" 폴리테트라플루오로에틸렌 (예를들면: 퍼플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬비닐에테르, 비닐리덴플루오리드, 헥사플루오로이소부텐, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬에틸렌) ;

(b) 알킬이 C_{1-6} 인 1 종 이상의 퍼플루오로알킬비닐에테르를 0.5 내지 8 mol % 로 함유하는 TFE 열가소성 중합체 (예를들면, TFE/퍼플루오로프로필비닐에테르, TFE/퍼플루오로메틸비닐에테르, TFE/퍼플루오로알킬에틸렌공중합체) ;

(c) 비닐에테르 구조를 갖는 기타 공단량체 (예를들면, 미합중국 특허 제 4,675,380호 참조) 를 갖는 기타 공단량체를 소량 (5 mol% 이하) 첨가할 수 있는 퍼플루오로올레핀 C_3 - C_8 을 2 내지 20 mol% 를 포함하는 TFE 열가소성 중합체 (예를들면, FEP (TFE/HFF 공중합체)) :

(d) 0.1 내지 10 mol % 의 양으로 3차 플루오르화 공단량체를 임의로 포함하는, 에틸렌, 프로필렌 또는 이소부틸렌을 갖는 TFE 또는 CTFE 공중합체 (예를들면, 미합중국 특허 제 3,624,250호 및 제 4,513,129호 참조) ;

(e) " 경화-부위" 단량체 소량 이외에, 프로필렌 또는 에틸렌을 임의로 포함하는, 퍼플루오로알킬비닐에테르 또는 퍼플루오로옥시알킬비닐에테르를 갖는 TFE 엘라스토머 공중합체 (예를들면 미합중국 특히 제 3,467,635호 및 제 4,694,045호) ;

(f) VDF 60 내지 79 mol %, 트리플루오로에틸렌 18 내지 22 mol% 및 CTFE 3 내지 22 mol % 를 포함하는, 유전성의 특성을 갖는 중합체 (예를들면 미합중국 특허 제 5,087,679 호) ;

(g) VDF/HFP 공중합체 및 VDF/HFP/TFE 상원공중합체와 같은, VDF 엘라스토머 중합체 (예를들면, 영국특허 제 888.765호, 및 Kirk-Othmer, " Encyclopedia of Chemical Technology" , Vol.8,page.500-515-1979) : 이러한 중합체는 또한: 에틸렌 및 프로필렌과 같은 수소화 올레핀류 (예를들면 유럽 특허 제 518,073 호에 기재) : 퍼플루오로알킬비닐에테르 ; 상기 기재된 것과 같은, 브롬화 " 경화 - 부위" 공단량체 및/또는 말단 요오드 원자 (예를들면, 미합중국 특허 제 4,243,770호,제4,973,633호 및 유럽 특허 제 407,937호) 를 포함할 수 있다 ;

(h) 소량, 일반적으로 0.1 - 10 mol % 의, 헥사플로오로프로펜, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌과 같은 하나 이상의 플루오르화 공단량체를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 변형된 폴리비닐리덴.

상기 기재된 부류의 중합체, 및 특히 TFE에 기초한 중합체를 퍼플루오린화 디옥솔로 변형시킬수있다. (예를들면, 미합중국 특허 제 3,865,845호, 미합중국 특허 제 3,978,030 호, 유럽특허 제 73,087호, 유럽특허 제 76,581호, 유럽특허 제 80,187호 참조)

하기에 기재한 실시예의 목적은 본 발명을 단순히 설명하기 위한것이고, 본 발명의 범위를 한정하기 위한 것이 아니다.

실시예 1

회전 속도 570rpm 인 교반기가 장착된 5 1 AISI 316 스틸 크로뮴-도금 오토클레이브를 진공화하고, 차례로 탈무기질화될 물 3.2 1 ; Galden $^{(R)}$ 계면활성제 13.4g 구조식 $CF_3O-(CF_2-CF(CF_3)O)n(CF_2O)_m-CF_2COO^-NH_4^+$: n/m=10 및 평균 분자량 약 600) ; 터부탄올 120g 및 수소화된 말단기를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌 225g (구조식 $CF_2H-0(CF_2CF_2O)m(CF_2O)n-CF_2H$; m/n=0.95 및 평균 분자량 365) 을 도입시킨다.

이어서 오토클레이브의 반응 온도를 60℃ 로하고, 작업 압력 22 절대 bar 에서 기체상의 에틸렌/TFE 비 약 20/80 mol 을 수득할수 있는 양으로 에틸렌 및 TFE를 적재한다. 작업 압력에 도달하였을 경우, 암모늄 퍼술페이트(APS) 를 수용액 형태로 2 시간동안 유속 3×10^{-3} g/l · min 의 속도로 연속하여 공급한다.

252 분 후에 오토클레이브를 실온으로 냉각시키어 반응을 중지시킨다. 그리고 난후 수득한 라텍스를 배출시키고, 기계적 교반으로 응고시키고, H_2O로 세척 및 건조시킨다. 에틸렌/TFE 공중합체 908g 을 수득한다. 측정된 생산성 값(R_p)은 표 1 에 나타나있다.

실시예 2(비교예)

탈무기질화된 물 H_2O 3.5 1 를 사용하고 터부탄올 또는 수소화된 말단기를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌중 어느 하나를 첨가시키지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 을 동일한 조건하에서 반복시킨다.

149 분 후에 반응을 중지시키고 320g 의 에틸렌/TFE 공중합체를 수득한다. 측정된 생산성 값 (R_p)은 표 1 에 나타나 있다.

실시예 3(비교예)

수소화된 말단기를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌 대신에 $CCl_2F-CClF_2$ (CFC-113) 225g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1을 동일한 조건하에서 반복시킨다.

164 분 후에 반응을 중지시키고 930 g 의 에틸렌/TFE 공중합체를 수득한다. 측정전 생산성 값(R_p)은 표 1 에 나타나 있다.

실시예 4 (비교예)

수소화된 말단기를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌 대신에 Galden(R) DO2 (구조식 $CF_3O-(CF_2-CF(CF_3)O_n(CF_2O)_m-CF_3$ n/m=20 및 평균 분자량 450) 225g 을 사용한 실시예 1 을 동일한 조건하에서 반복시킨다. 340 분 후 반응을 중지시키고 842g 의 에틸렌/TFE 공증합체를 수득한다. 측정된 생산성값 (R_p) 은 표 1 예나타나 있다.

표 1

실시예	반응시간 (분)	수득한 중합체 (g)	R_p (g/l_{H20}/분)
1	252	908	1.03
2(*)	149	320	0.61
3(*)	164	930	1.62
4(*)	340	842	0.71

(*) 비교예

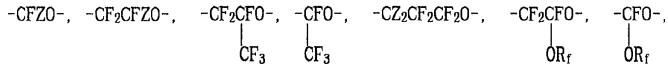
(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 올레핀계 플루오르화 단량체를 수성 에멀션에서 라디칼 (공)중합 시키는 방법으로, 상기 단량체를 친수성 용매 및, 수소화 말단기 및/또는 수소화 반복 단위를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌 또는 수소화말단기 및 수소화 반복 단위를 갖는 플루오로폴리옥시알킬렌 존재하에 수성 에멀션에서 (공)중합 시키는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 플루오로폴리옥시알킬렌이



로부터 선택되는 ,사슬을 따라 무질서하게 분포된 반복 단위 ; 및 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$, 및 $-CFH-OR_f$로부터 선택되는 수소화 말단기, 또는 $-CF_3$, $-C_2F_5$, 및 $-C_3F_7$로부터 선택되는 퍼플루오르화 말단기로 구성되며, 이말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이고, 상기의 Z 는 H 또는 F 이고, R_f는 $-CF_3$, $-C_2F_5$, 또는 $-C_3F_7$인 방법.

청구항 3.

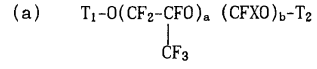
제 2 항에 있어서, 플루오로폴리옥시알킬렌의 평균 분자량이 300내지 4000 인 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 플루오로폴리옥시알킬렌의 평균 분자량이 400내지 1500 인 방법.

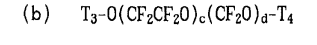
청구항 5.

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로폴리옥시알킬렌이 하기의 부류로부터 선택되는 방법 :



상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_1 및 T_2는 수소화기 $-CF_2H$, $-CFH-CF_3$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된것이며 ; X는 -F또는 $-CF_3$이고 ; a, b는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, a/b는 5내지 15이다 :



상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_3 및 T_4는 수소화기 $-CF_2H$ 또는 $-CF_2-CF_2H$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 , c, d 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, c/d 는 0.3 내지 5 이다 :

(c) $T_5-O(CF_2-CFO)_e(CF_2CF_2O)_f(CFXO)_g-T_6$
CF_3

상기 식중에서 :

서로 동일하거나 상이한, T_5 및 T_6 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$ 또는 $-CFH-CF_3$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중하나 이상은 수소화된 것이며 ; X는 -F또는 $-CF_3$ 이고 ; e, f, g는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, e/(f+g) 는 1 내지 10 이고, f/g 는 1내지 10이다 ;

(d) $T_7-O(CF_2-CFO)_h-T_8$
CF_3

상기 식중에서 :

T_7 및 T_8 은 수소화기 $-CFH-CF_3$, 또는 퍼플루오르화기 $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; h 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이다 ;

(e) $T_9-O(CZ_2CF_2CF_2O)_i-T_{10}$

상기 식중에서 :

Z는 F또는 H이고 ; 서로 동일하거나 상이한, T_9 및 T_{10} 은 수소화기 $-CF_2H$ 또는 $-CF_2-CF_2H$, 또는퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 : i 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이다 :

(f) $T_{11}-O(CF_2O)_j(CF_2CFO)_k(CFO)_l-T_{12}$
OR_f OR_f

상기 식중에서 :

R_f는 $-CF_3$, $-C_2F_5$, 또는 $-C_3F_7$ 이고 ; 서로 동일하거나 상이한, T_{11} 및 T_{12} 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-OR_f$또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; j, k, 1은 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, k+1 및 j+k+1 이 2 이상 이고, k/(j+1) 이 10^{-2} 내지 10^3 이고, l/j 는 10^{-2} 내지 10^2 이다. ;

(g) $T_{13}-O(CF_2-CFO)_n(CFXO)_n(CFHO)_o(CF_2CFHO)_p-T_{14}$
CF_3

상기 식중에서:

서로 동일하거나 상이한, T_{13} 및 T_{14} 는 수소화기 $-CF_2H$, $-CFH-CF_3$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; X는 -F 또는 $-CF_3$ 이고 : m, n, o, p 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, m/n은 5 내지 40 이고, m/(o+p) 는 2 내지 50 이며, o+p는 3이상이고, o 는 p 보다 작다 :

$$(h)\quad T_{15}-O(CF_2CF_2O)_q(CF_2O)_r(CFHO)_s(CF_2CFHO)_t-T_{16}$$

상기 식중에서:

서로 동일하거나 상이한, T_{15} 및 T_{16} 은 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2-CF_2H$, 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F5$ 이고, 이 말단기 중 하나 이상은 수소화된 것이며 ; q, r, s, t 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, q/r는 0.5 내지 2 이고, (q+r)/(s+t) 는 3 내지 40 이며, s+t 는 3 이상이고, s 는 t 보다작다 ;

$$(i)\quad T_{17}-O(CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}FO)_u(CF_2CF_2O)_v(CFXO)_w(CFHO)_x(CF_2CFHO)_y-T_{18}$$

상기 식중에서:

서로 동일하거나 상이한, T_{17} 및 T_{18} 은 수소화기 $-CF_2H$, $-CF_2CF_2H$, $-CFH-CF_3$ 또는 퍼플루오르화기 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 이고, 이 말단기 중하나 이상은 수소화된 것이며 ; X는 -F 또는 -CF3 이고 ; u, v, w, x, y 는 분자량이 상기 지시된 범위이기 위한 숫자이고, (u+v)/w 는 5 내지 40 이고, (u+v)/(x+y) 는 2 내지 50 이며, x+y는 3 이상 이고, x는 y보다 작다.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 친수성 용매가 C_{18} 의 지방족 알콜인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 부분적 플루오르화올레핀계 단량체, 또는 비-플루오르화 올레핀을 지닌 퍼플루오르화 올레핀계 단량체가 (공)중합 되는 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 비플루오르화 올레핀과 조합된 하나 이상의 올레핀계 플루오르화 단량체를 공중합시키는 방법.