



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0068991  
(43) 공개일자 2018년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 214/22 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)  
C08F 214/28 (2006.01) C08F 8/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 214/22 (2013.01)  
C08F 2/38 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7011815  
(22) 출원일자(국제) 2016년10월18일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2018년04월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/052686  
(87) 국제공개번호 WO 2017/068276  
국제공개일자 2017년04월27일  
(30) 우선권주장  
1559945 2015년10월19일 프랑스(FR)

(71) 출원인  
아르끄마 프랑스  
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스띠엔느  
도르브 420  
유니베르시테 드 몽펠리에  
프랑스 34090 몽펠리에 뤼 어거스트 브로우소네트  
163  
(뒷면에 계속)  
(72) 발명자  
안누젤, 티어리  
프랑스 69100 빌뢰르반 임팩스 밀리온 6  
아메두리, 브루노  
프랑스 34000 몬트펠리에 뤼 루이스 로우미에욱  
26  
아라아에드딘, 알리  
레바논 하데스-베이루트-리반 뷔르 420 4에메 에  
타제 디파트먼트 데 치미에 파칼트 데 사이언스 1  
유니버시티 리바나이스 캄페스 라피크 하리리  
(74) 대리인  
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 작용성화된 플루오르화 코폴리머

(57) 요약

본 발명은 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는, 하나 이상의 폴리머 사슬, 및 적어도 하나의 알코올, 아세테이트, 비닐, 아지드, 아민, 카복실산, (메트)아크릴레이트, 에폭사이드, 사이클로카보네이트, 알콕시실란 또는 비닐 에테르 작용부를 포함하는, 하나 이상의 작용성 말단기를 포함하는 플루오르화된 코폴리머에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 214/28* (2013.01)

*C08F 8/12* (2013.01)

(71) 출원인

에폴 나쇼날 쉬페리에르 드 시미에 드 몽펠리에

프랑스 에프-34296 몽펠리에 세텍스 5 뤼 드 레폴  
노르말 8

---

쥘리앵 나쇼날 드 라 르쉴르쉴 씨엥띠삐끄

프랑스 파리 세텍스 16 뤼 미셸-앙쥐 3 (우:75794)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 하나 이상의 폴리머 사슬; 및
- 적어도 하나의 알코올, 아세테이트, 비닐, 아지드, 아민, 카복실산, (메트)아크릴레이트, 에폭사이드, 사이클로카보네이트, 알콕시실란 또는 비닐 에테르 작용부를 포함하는 하나 이상의 작용성 말단기를 포함하는 코폴리머.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리머 사슬이 비닐리덴 플루오라이드 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 코폴리머.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리머 사슬이 통계적(statistical) 폴리머 사슬인 코폴리머.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 상기 폴리머 사슬이 500 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 100,000 g/mol 및 더욱 특히 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖는 코폴리머.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 작용성 말단기(들)가

- o  $-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,
- o  $-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2-\text{OAc}$ (여기서, OAc는 아세테이트 작용부를 나타냄),
- o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (여기서, m은 0 내지 10의 정수임),
- o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ (여기서, m은 0 내지 9의 정수임),
- o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (여기서, m은 0 내지 9의 정수임),
- o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ ,
- o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,
- o  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ,
- o  $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,
- o  $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,
- o  $-\text{Si}(\text{OR})_x(\text{CH}_3)_{3-x}$ (여기서, x는 1 내지 3의 정수이고, 각각의 R은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기를 나타냄);
- o  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -에폭사이드; 및
- o  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -사이클로카보네이트로부터 선택되는 코폴리머.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(I)  $R_f^1-A-X$ 의 선형 코폴리머이고, 여기서 X는 "작용성 말단기"이고, A는 "폴리머 사슬"이고,  $R_f^1$ 은 할로젠화된 말단기를 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,  $R_f^1$ 이 플루오로알킬 사슬  $F-(CF_2)_{2n}$ 을 나타내고, n은 1 내지 6의 정수를 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(II)  $X-A-R_f^2-A'-X$ 의 선형 코폴리머이고, 여기서 각각의 X는 "작용성 말단기"를 나타내고, A 및 A'는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고,  $R_f^2$ 는 할로젠화된 결합 기를 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,  $R_f^2$ 가 플루오로알킬렌 사슬  $(CF_2)_{2m}$ 을 나타내고, n은 1 내지 6의 정수를 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,  $R_f^2$ 가  $B-R_f'-B'$ 를 나타내고,  $R_f'$ 은 플루오로 알킬렌 사슬  $(CF_2)_{2m}$ 이고, n은 1 내지 6의 정수를 나타내고, B 및 B'는 각각 할로젠화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬을 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, B 및 B'가 각각 화학식  $CY_1Y_2=CY_3Y_4$ 의 하나 이상의 모노머로부터 유도된 할로젠화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬을 나타내고, 여기서  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  및  $Y_4$ 는 H, F, Cl, Br,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$  및  $C_3F_7$ 로부터 선택되고, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자인 코폴리머.

#### 청구항 12

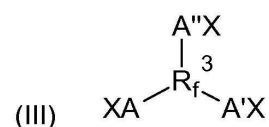
제10항 또는 제11항에 있어서, B 및 B'가 각각 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 클로로플루오로-1,1-에틸렌, 클로로플루오로-1,2-에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로펜, 브로모트리플루오로에틸렌 및 2H-펜타플루오로프로펜 모노머로부터 유도된 단위로부터 선택된 단위로 구성된 폴리머 사슬을 나타내는 코폴리머.

#### 청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, B 및 B'가 각각 500 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 100,000 g/mol 및 더욱 특히 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖는 코폴리머.

#### 청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식의 스타(star) 코폴리머인 코폴리머:

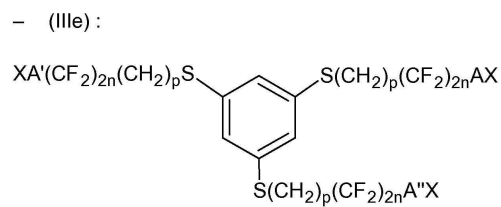
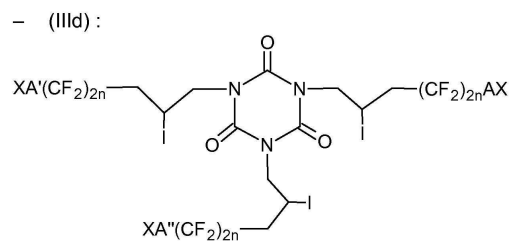
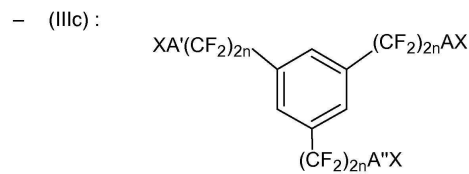
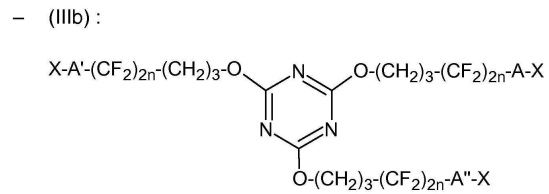
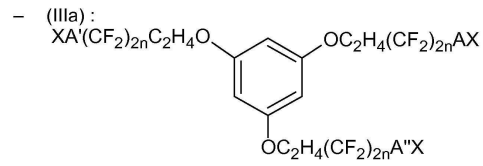


상기 식에서, 각각의 X는 "작용성 말단기"를 나타내고, A, A' 및 A''는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고,  $R_f^3$ 는 할

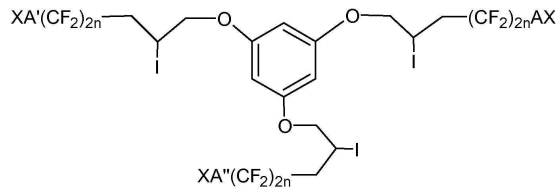
로 겹쳐진 결합 기를 나타낸다.

### 청구항 15

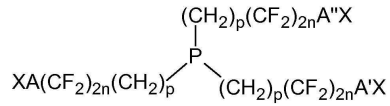
제14항에 있어서, 하기 화학식(IIIa) 내지 (IIIh) 중 어느 하나를 갖는 코폴리머인 코폴리머:



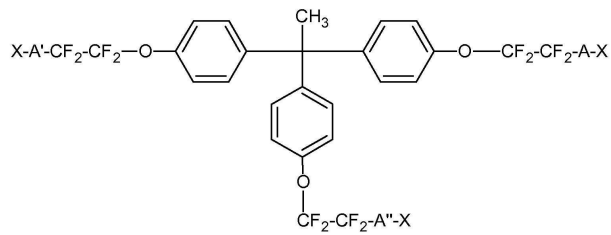
- (III f) :



- (III g) :



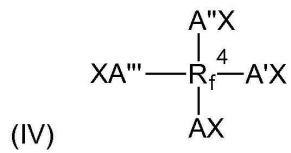
- (III h) :



상기 식에서, n은 1 내지 6의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다.

#### 청구항 16

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식의 스타 코폴리머인 코폴리머:

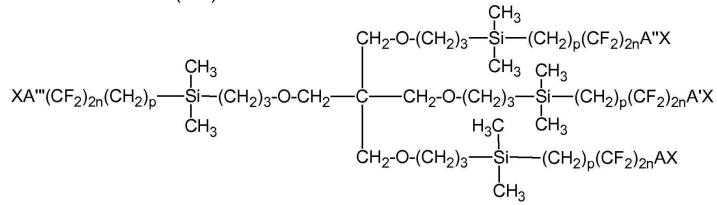


상기 식에서, 각각의 X는 "작용성 말단기"를 나타내고, A, A', A'' 및 A'''는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고, R<sub>f</sub><sup>4</sup>는 할로겐화된 결합 기를 나타낸다.

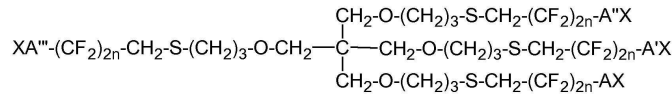
### 청구항 17

제16항에 있어서, 하기 화학식들 중 어느 하나를 갖는 코폴리머인 코폴리머:

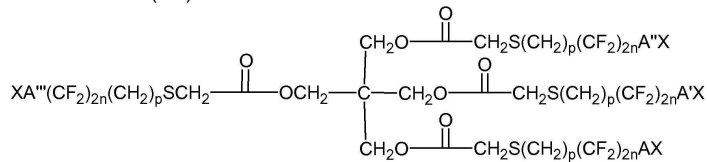
- (IVa) :



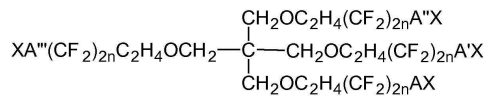
- (IVb) :



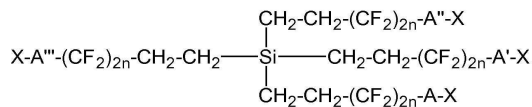
- (IVc) :



- (IVd) :



- (IVe) :



### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에서 청구된 코폴리머를 제조하는 방법으로서,

- 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 하나 이상의 폴리머 사슬, 및 또한 하나 이상의 아이오도 말단기를 포함하는 코폴리머를 제공하는 단계; 및
- 상기 하나 이상의 아이오도 말단기를 작용성화시키는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 19

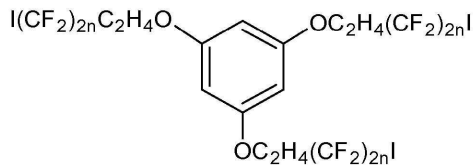
제18항에 있어서, 상기 제공 단계가 사슬 이동제로서 개시제 및 아이오도 화합물의 존재 하에서의, 비닐리덴 플루오라이드 모노머 및 테트라플루오로프로펜 모노머의 제어된 라디칼 공중합 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 20

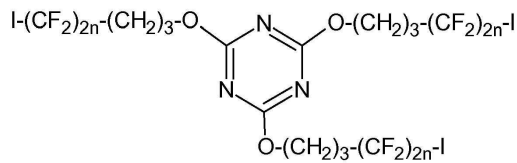
제19항에 있어서, 사슬 이동제가 하기 화학식들의 화합물들로부터 선택되는 방법:

- $\text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,
- $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

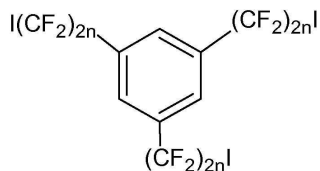
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,
- $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,
- $\text{I}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,
- $\text{I}-\text{B}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{B}'-\text{I}$  [여기서, B 및 B'는 각각 할로겐화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬, 바람직하게는 화학식  $\text{CY}_1\text{Y}_2=\text{CY}_3\text{Y}_4$ (여기서,  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$  및  $\text{Y}_4$ 는 H, F, Cl, Br,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$  및  $\text{C}_3\text{F}_7$ 로부터 선택되고, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자임)의 하나 이상의 모노머로부터 유도된 두 개의 할로겐화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬, 및 더욱 더 바람직하게는, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로펜, 브로모트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜 및 2H-펜타플루오로프로펜 단위로부터 선택된 단위로 구성된 폴리머 사슬을 나타냄],
- 화학식(IIIa')의 화합물:



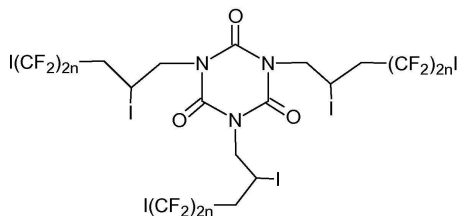
- 화학식(IIIb')의 화합물:



- 화학식(IIIc')의 화합물:

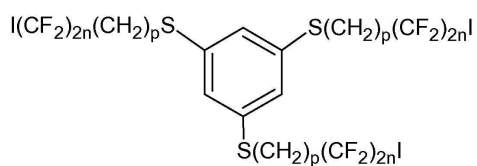


- 화학식(IIId')의 화합물:

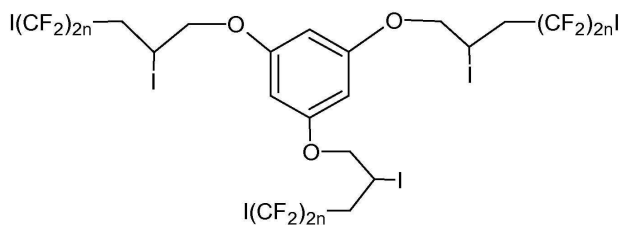




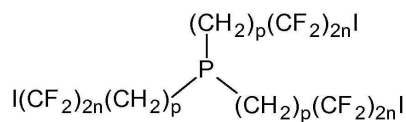
- 화학식(IIIe')의 화합물:



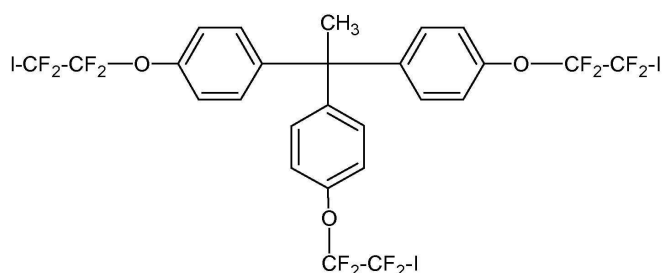
- 화학식(IIIf')의 화합물:



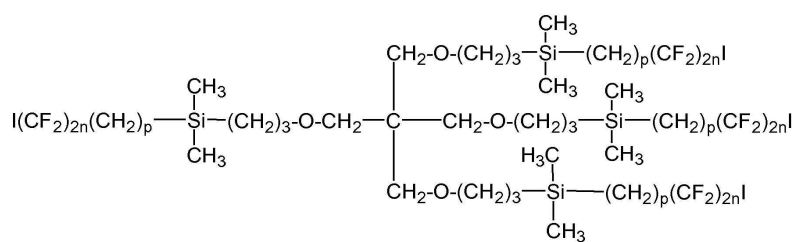
- 화학식(IIIg')의 화합물:



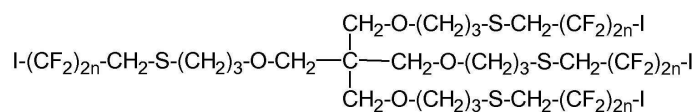
- 화학식(IIIh')의 화합물:



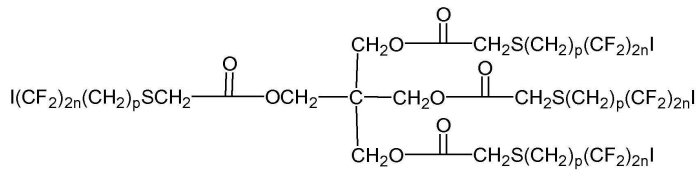
- 화학식(IVa')의 화합물:



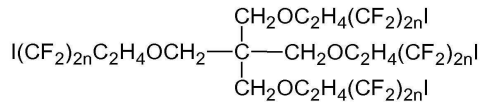
- 화학식(IVb')의 화합물:



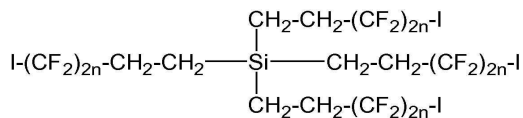
- 화학식(IVc')의 화합물:



- 화학식(IVd')의 화합물:



- 화학식(IVe')의 화합물:



상기 식에서, n은 1 내지 6의 정수를 나타내고, p는 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 발명의 분야

[0002] 본 발명은 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 테트라플루오로프로펜 모노머로부터 얻어지는 작용성 플루오로 코폴리머, 및 또한 이들 폴리머를 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 기술적 배경

[0004] 플루오로폴리머는 페인트 또는 특수 코팅에서 밀봉 조인트(sealing joint), 비아 옵틱스(via optics), 마이크로 일렉트로닉스, 리튬 이온 배터리용 세퍼레이터, 전극 바인더 및 전해질, 및 멤브레인 기술까지, 수 많은 응용에서 주목할만한 성질을 지닌 화합물 부류를 나타낸다. 이들 플루오로폴리머 중에서, 비닐리덴 플루오라이드-기반 코폴리머가 이들의 다양성(diversity), 이들의 형태, 이들의 예외적 성질 및 이들의 변통성(versatility)으로 인해 특히 유리하다.

[0005] US 3 085 996는 수성 에멀전 중합 공정을 통한, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(1234yf) 및 VDF 또는 여러 다른 플루오로 모노머를 기반으로 한 코폴리머의 제조를 기술하고 있다.

[0006] WO 2008/079986는 VDF, 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 2-클로로펜타플루오로프로펜, 헥사플루오로프로펜, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 3,3,3-트리플루오로-2-트리플루오로메틸프로펜으로부터 선택된 플루오로올레핀을 기반으로 한 코폴리머를 기술하고 있다. 특히, VDF 및 1234yf의 에멀전 공중합 반응의 예가 제시되어 있다.

[0007] WO 2013/160621는 트리플루오로에틸렌(TrFE)을 기반으로 하는, 제어된 라디칼 공중합에 의한 코폴리머의 제조를 기술하고 있다. 특히, 아이오도 또는 잔테이트 말단기를 갖는, PVDF 블록 및 VDF, TrFE 및 1234yf를 기반으로 하는 터폴리머 블록을 포함하는 블록 폴리머의 합성이 기술되고; VDF 및 TrFE의 코폴리머 블록 및 VDF, TrFE 및 1234yf를 기반으로 하는 터폴리머 블록을 포함하는 블록 폴리머의 합성이 또한 기술되어 있다.

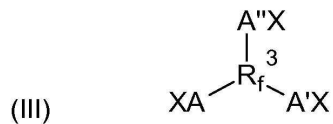
[0008] Boyer 등의 논문(Macromolecules, 43:3652-3663(2010))은 아이오딘-이동 라디칼 공중합에 의한 VDF 및 PMVE를 기반으로 한 코폴리머의 제조를 기술하고 있다. 모노아이오도(monoiodo) 및 디아이오도(diiodo) 사슬 이동제, 즉, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I, IC<sub>6</sub>F<sub>12</sub>I 및 IC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>I가 제안되었다. 이에 따라 얻어진 코폴리머는 아이오도 말단기를 지닌다.

- [0009] Kostov 등의 논문(Macromolecules, 45:7375-7387(2012))는 VDF 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE)의 디아이오도 코폴리머의 제조, 및 또한 이로부터의 디아크릴레이트 코폴리머의 제조를 기술하고 있다.
- [0010] US 2011/00153358 및 US 2011/00153359는 VDF 및 PMVE, 또는 VDF 및 헥사플루오로프로펜(HFP), 또는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 PMVE, 또는 TFE 및 에틸렌 또는 프로필렌 단위로 구성된, 디아크릴레이트 말단기를 지닌 코폴리머를 기술하고 있다. 상기 문헌은 또한 가교된 플루오로폴리머 네트워크를 형성하기 위한 이들 코폴리머의 용도를 기술하고 있다.
- [0011] US 8 138 274는 아이오도 올리고머 및 비닐 실란 화합물로부터 가교된 플루오로폴리머를 제조하는 공정에 관한 것이다.
- [0012] US 8 288 492는 VDF 또는 TFE 및 PMVE(및 임의로 HFP 및 플루오로비닐 에테르) 단위를 기반으로 한 이작용성 코폴리머를 기술하고 있다. 말단 작용부는 아이오딘 원자 또는 올레핀, 하이드록실, 카복실 또는  $-CF_3$  기일 수 있다.
- [0013] 그러나, 신규 플루오로 코폴리머를 개발하는 것이 여전히 필요하다. 후속 반응, 예를 들어 사슬 연장(블록 코폴리머에 대해), 그래프팅 또는 가교 반응을 구현할 수 있게 하는, 신규의 작용성화된 플루오로 코폴리머를 개발하는 것이 매우 특히 필요하다.

### 발명의 내용

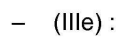
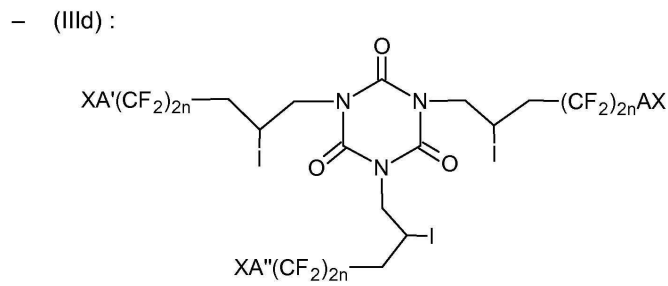
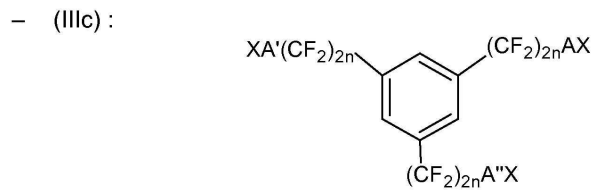
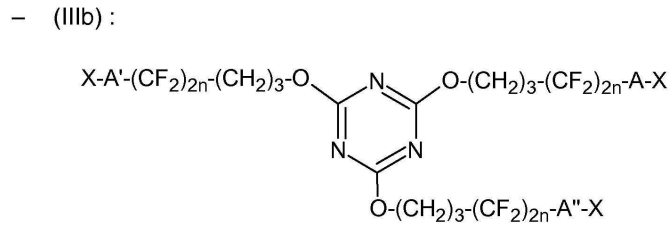
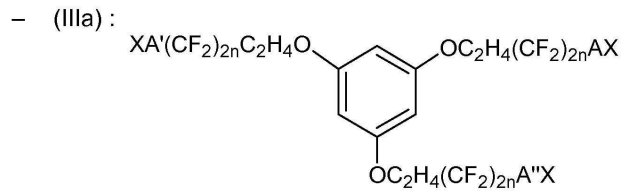
- [0014] 발명의 요약
- [0015] 본 발명은 먼저
- [0016] - 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 하나 이상의 폴리머 사슬; 및
- [0017] - 적어도 하나의 알코올, 아세테이트, 비닐, 아지드, 아민, 카복실산, (메트)아크릴레이트, 에폭사이드, 사이클로카보네이트, 알콕시실란 또는 비닐 에테르 작용부를 포함하는 하나 이상의 작용성 말단기를 포함하는 코폴리머에 관한 것이다.
- [0018] 일 구체예에 따르면, 상기 폴리머 사슬은 비닐리덴 플루오라이드 및 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 단위를 포함한다.
- [0019] 일 구체예에 따르면, 상기 폴리머 사슬은 통계적(statistical) 폴리머 사슬이다.
- [0020] 일 구체예에 따르면, 각각의 상기 폴리머 사슬은 500 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 100,000 g/mol 및 더욱 특히 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖는다.
- [0021] 일 구체예에 따르면, 작용성 말단기(들)는
- [0022] o  $-CH_2-CHI-CH_2-OH$ ,
- [0023] o  $-CH_2-CHI-CH_2-OAc$ (여기서, OAc는 아세테이트 작용부를 나타냄),
- [0024] o  $-CH_2-CH_2-(CH_2)_m-OH$ (여기서, m은 0 내지 10의 정수임),
- [0025] o  $-CH_2-CH_2-(CH_2)_m-O-C(=O)-CH=CH_2$ (여기서, m은 0 내지 9의 정수임),
- [0026] o  $-CH_2-CH_2-(CH_2)_m-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ (여기서, m은 0 내지 9의 정수임),
- [0027] o  $-CH_2-CH_2-N_3$ ,
- [0028] o  $-CH_2-CH_2-NH_2$ ,
- [0029] o  $-CH_2-COOH$ ,
- [0030] o  $-(CH_2)-CH=CH_2$ ,
- [0031] o  $-O-CH=CH_2$ ,

- [0032]  $\text{o-Si(OR)}_x(\text{CH}_3)_{3-x}$ (여기서,  $x$ 는 1 내지 3의 정수이고, 각각의  $R$ 은 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기를 나타냄);
- [0033]  $\text{o-O-CH}_2$ -에폭사이드; 및
- [0034]  $\text{o-O-CH}_2$ -사이클로카보네이트로부터 선택된다.
- [0035] 일 구체예에 따르면, 코폴리머는 화학식(I)  $R_f^1\text{-A-X}$ 의 선형 코폴리머이며, 여기서,  $X$ 는 "작용성 말단기"이고,  $A$ 는 "폴리머 사슬"이고,  $R_f^1$ 은 할로겐화된 말단기를 나타낸다.
- [0036] 일 구체예에 따르면,  $R_f^1$ 은 플루오로 알킬 사슬  $\text{F-(CF}_2\text{)}_{2n}$ 을 나타내고,  $n$ 은 1 내지 6의 정수를 나타낸다.
- [0037] 대안의 구체예에 따르면, 코폴리머는 화학식(II)  $X\text{-A-R}_f^2\text{-A'-X}$ 의 선형 코폴리머이고, 여기서, 각각의  $X$ 는 "작용성 말단기"를 나타내고,  $A$  및  $A'$ 는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고,  $R_f^2$ 는 할로겐화된 결합 기를 나타낸다.
- [0038] 일 구체예에 따르면,  $R_f^2$ 는 플루오로 알킬렌 사슬  $(\text{CF}_2)_{2n}$ 을 나타내고,  $n$ 은 1 내지 6의 정수를 나타낸다.
- [0039] 일 구체예에 따르면,  $R_f^2$ 는  $\text{B-R}_f'\text{-B'}$ 를 나타내고,  $R_f'$ 는 플루오로 알킬렌 사슬  $(\text{CF}_2)_{2n}$ 이고,  $n$ 은 1 내지 6의 정수를 나타내고,  $B$  및  $B'$ 는 각각 할로겐화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬을 나타낸다.
- [0040] 일 구체예에 따르면,  $B$  및  $B'$ 는 각각 화학식  $\text{CY}_1\text{Y}_2=\text{CY}_3\text{Y}_4$ 의 하나 이상의 모노머로부터 유도된 할로겐화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬을 나타내고, 여기서,  $Y_1, Y_2, Y_3$  및  $Y_4$ 는  $\text{H, F, Cl, Br, CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$  및  $\text{C}_3\text{F}_7$ 로부터 선택되고, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자이다.
- [0041] 일 구체예에 따르면,  $B$  및  $B'$ 는 각각 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 클로로플루오로-1,1-에틸렌, 클로로플루오로-1,2-에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로펜, 브로모트리플루오로에틸렌 및 2H-펜타플루오로프로펜 모노머로부터 유도된 단위로부터 선택된 단위로 구성된 폴리머 사슬을 나타낸다.
- [0042] 일 구체예에 따르면,  $B$  및  $B'$ 는 각각 500 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 100,000 g/mol 및 더욱 특히 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖는다.
- [0043] 대안의 구체예에 따르면, 코폴리머는 하기 화학식의 스타(star) 코폴리머이다:

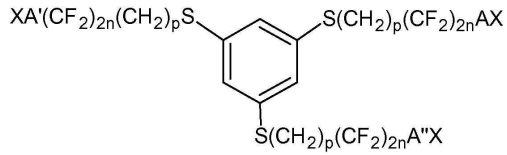


- [0044]
- [0045] 상기 식에서, 각각의  $X$ 는 "작용성 말단기"를 나타내고,  $A, A'$  및  $A''$ 는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고,  $R_f^3$ 는 할로겐화된 결합 기를 나타낸다.

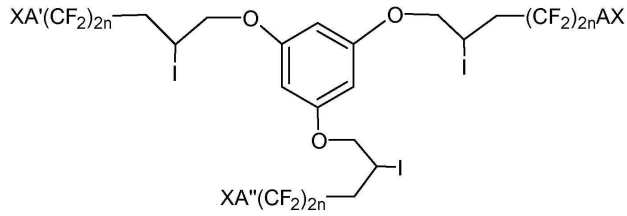
[0046] 일 구체예에 따르면, 코폴리머는 하기 화학식(IIIa) 내지 (IIIh) 중 어느 하나를 갖는 코폴리머이다:



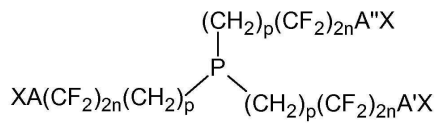
[0047]



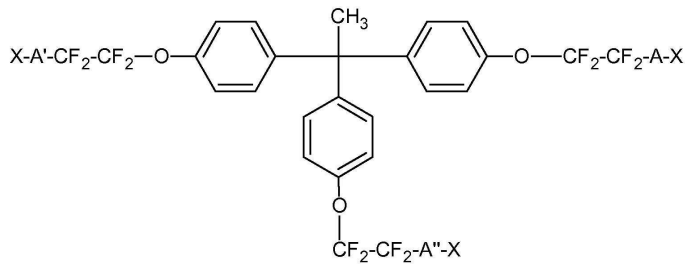
– (III f) :



– (III g) :



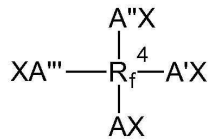
– (III h) :



[0048]

[0049] 상기 식에서, n은 1 내지 6의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다.

[0050] 대안의 구체예에 따르면, 코폴리머는 하기 화학식의 스타 코폴리머이다:



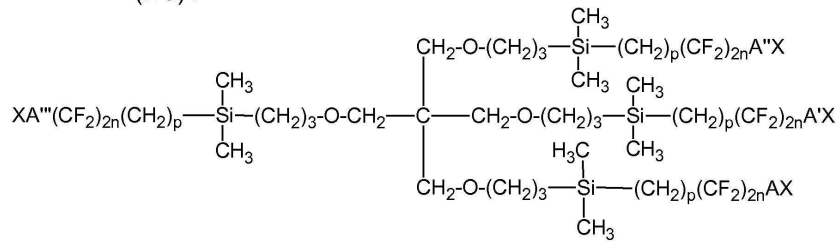
(IV)

[0051]

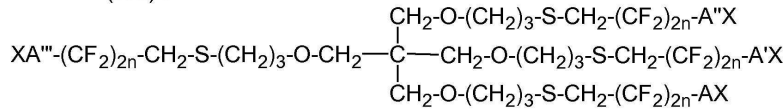
[0052] 상기 식에서, 각각의 X는 "작용성 말단기"를 나타내고, A, A', A'' 및 A'''는 각각 "폴리머 사슬"을 나타내고, R<sub>f</sub><sup>4</sup>는 할로젠화된 결합 기를 나타낸다.

[0053] 일 구체예에 따르면, 코폴리머는 하기 화학식들 중 어느 하나를 갖는 코폴리머이다:

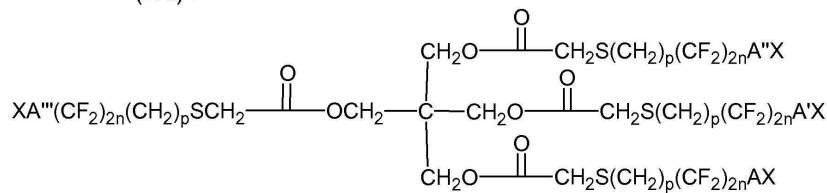
- (IVa) :



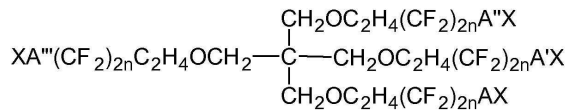
- (IVb) :



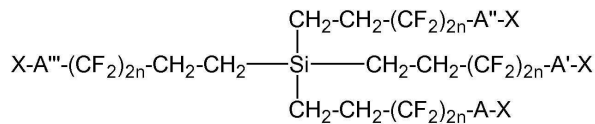
- (IVc) :



- (IVd) :



- (IVe) :



[0054]

[0055] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 코폴리머를 제조하는 방법으로서,

[0056] - 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 하나 이상의 폴리머 사슬, 및 또한 하나 이상의 아이오도 말단기를 포함하는 코폴리머를 제공하는 단계; 및

[0057] - 상기 아이오도 말단기 중 하나 이상을 작용성화시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0058] 일 구체예에 따르면, 상기 제공 단계는 개시제, 및 사슬 이동제로서 아이오도 화합물의 존재 하에서의 비닐리덴 플루오라이드 모노머와 테트라플루오로프로펜 모노머의 제어된 라디칼 공중합 단계를 포함한다.

[0059] 일 구체예에 따르면, 사슬 이동제는 하기 화학식의 화합물로부터 선택된다:

[0060] -  $\text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

[0061] -  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

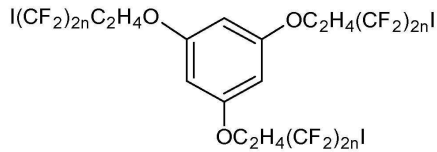
[0062] -  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

[0063] -  $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

[0064] -  $\text{I}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ ,

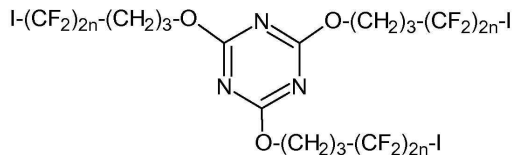
[0065] -  $I-B-(CF_2)_{2n}-B'-I$  [B 및 B'는 각각 할로젠화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬, 바람직하게는 화학식  $CY_1Y_2=CY_3Y_4$  (여기서,  $Y_1, Y_2, Y_3$  및  $Y_4$ 는 H, F, Cl, Br,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$  및  $C_3F_7$ 로부터 선택되며, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자임)의 하나 이상의 모노머로부터 유도된 두 개의 할로젠화된 단위로 구성된 코폴리머 사슬, 및 더욱 더 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로펜, 브로모트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜 및 2H-펜타플루오로프로펜 단위로부터 선택된 단위로 구성된 폴리머 사슬을 나타냄],

[0066] - 화학식(IIIa')의 화합물:



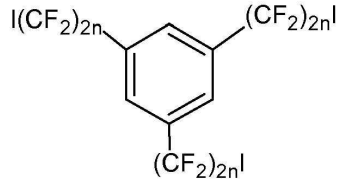
[0067]

[0068] - 화학식(IIIb')의 화합물:



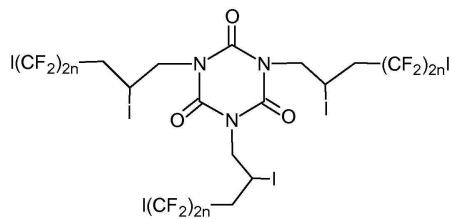
[0069]

[0070] - 화학식(IIIc')의 화합물:



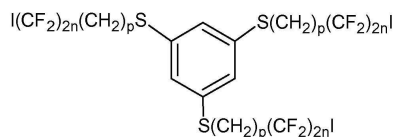
[0071]

[0072] - 화학식(IIId')의 화합물:



[0073]

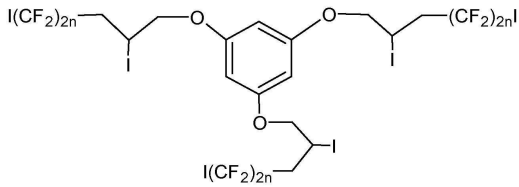
[0074] - 화학식(IIIe')의 화합물:



[0075]

[0076] - 화학식(IIIf')의 화합물:

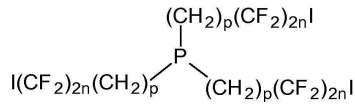




[0077]

[0078]

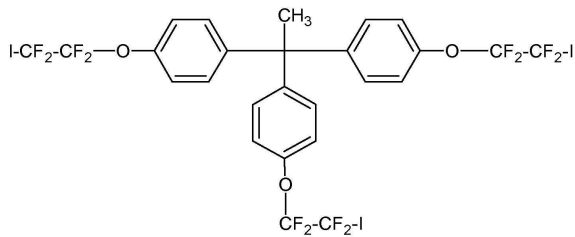
- 화학식(IIIg')의 화합물:



[0079]

[0080]

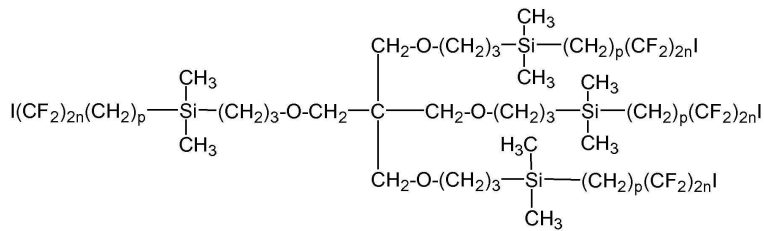
- 화학식(IIIh')의 화합물:



[0081]

[0082]

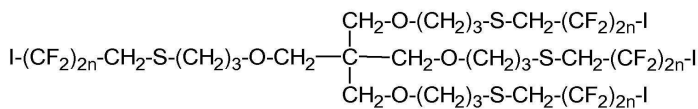
- 화학식(IVa')의 화합물:



[0083]

[0084]

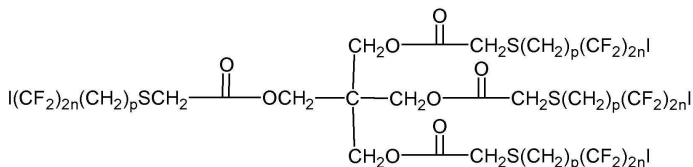
- 화학식(IVb')의 화합물:



[0085]

[0086]

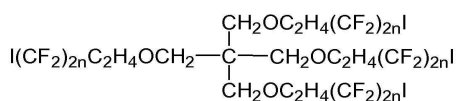
- 화학식(IVc')의 화합물:



[0087]

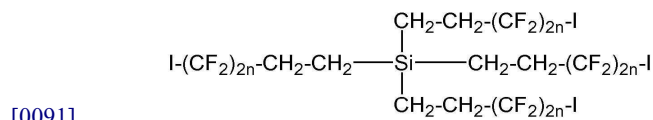
[0088]

- 화학식(IVd')의 화합물:



[0089]

[0090] - 화학식(IVe')의 화합물:



[0091]

[0092] (상기 식에서, n은 1 내지 6의 정수를 나타내고, p는 2 또는 3의 정수를 나타냄).

[0093]

본 발명은 상기에서 기재된 필요성을 충족시킨다. 더욱 특히, 작용성화되고, 이에 따라 후속 반응, 예를 들어, 사슬 연장(블록 코폴리머에 대해), 그래프팅(grafting) 또는 가교 반응을 구현할 수 있게 하는, 제어된 라디칼 공중합에 의해 얻어지는, 신규한 플루오로 코폴리머를 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

[0094]

도 1은 본 발명에 따른 다이아이드도 폴리(VDF-코-1234yf) 코폴리머의 예의  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼을 나타낸다(실시예 2 참조).

도 2는 발명에 따른 다이아이드도 폴리(VDF-코-1234yf) 코폴리머의 예의 IR 스펙트럼을 나타낸다(실시예 2 참조). 파장( $\text{cm}^{-1}$ )이 x-축에 표현되고, % 투과율이 y-축에 표현된다.

도 3은 발명에 따른 폴리(VDF-코-1234yf) 디올 코폴리머의 예의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 나타낸다(실시예 3 참조).

도 4는 발명에 따른 폴리(VDF-코-1234yf) 디올 코폴리머의 예의  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼을 나타낸다(실시예 3 참조).

도 5는 발명에 따른 폴리(VDF-코-1234yf) 디올 코폴리머의 예의 IR 스펙트럼을 나타낸다(실시예 3 참조). 파장( $\text{cm}^{-1}$ )이 x-축에 표현되고, % 투과율이 y-축에 표현된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0095]

발명의 구체예에 대한 설명

[0096]

본 발명은 이제 하기 설명에서 더욱 상세히, 그리고 비제한적인 방식으로 기술된다.

[0097]

달리 언급되지 않는 한, 표시된 모든 백분율은 몰 함량 또는 백분율에 해당한다.

[0098]

코폴리머의 일반적인 구조

[0099]

본 발명에 따른 코폴리머는 하나 이상의 작용성화된 말단기를 지닌, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 하나 이상의 폴리머 사슬을 포함한다.

[0100]

용어 "단위"는 각각 VDF 또는 테트라플루오로프로펜 모노머의 중합으로부터 유도된 단위를 의미한다. 바람직하게는, 상기 폴리머 사슬은 VDF 및 테트라플루오로프로펜 단위로 이루어진다. 그러나, 대안의 구체예에서, 바람직하게는 추가의 하이드로할로올레핀 모노머, 예컨대 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로올레핀, 하이드로브로모올레핀 또는 하이드로플루오로클로로올레핀 모노머로부터 유도된 적어도 하나의 추가 단위의 존재가 고려될 수 있다.

[0101]

예로서, 상기 적어도 하나의 추가 단위는 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 클로로플루오로-1,1-에틸렌, 클로로플루오로-1,2-에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로펜, 브로모트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜 및 2H-펜타플루오로프로펜 모노머로부터 유도된 단위로부터 선택될 수 있다.

[0102]

테트라플루오로프로펜 단위는 바람직하게는 1234yf 단위(즉, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1234yf 모노머로부터 유도된 단위)이다. 그러나, 대안적으로, 이들 단위가 하나 이상의 다른 테트라플루오로프로펜 이성질체, 및 특히 1234ze(1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1234ze 모노머로부터 유도된 단위)의 시스 형태, 또는 바람직하게는, 트랜스 형태로부터 유도되는 것이 고려될 수 있다. 또한, 다양한 이성질체로부터 유도된 테트라플루오로프로펜 단위의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0103] 본 발명에 따른 코폴리머는 적어도 두 단계의 제조 공정을 통해 제조될 수 있다:
- [0104] - 개시제 및 사슬 이동제의 존재 하에서의 VDF 및 테트라플루오로프로펜 모노머(및 임의로 추가의 모노머)의 제어된 라디칼 공중합 단계; 및
- [0105] - 작용성화 단계(functionalization step).
- [0106] 바람직한 구체예에 따르면, 사슬 이동제는 아이오도 화합물이고, 이 경우 제어된 라디칼 공중합 단계는 ITP(아이오딘 이동 중합) 단계이다.
- [0107] 아이오딘 이동 반응을 유도할 수 있는 아이오도 화합물에서의 아이오도 말단기의 수에 의거하여, 여러 타입의 코폴리머가 얻어진다. 하기 내용에서, 모노아이오도, 디아이오도, 트리아이오도 및 테트라아이오도 화합물, 즉, 아이오딘 이동 중합 반응을 유도할 수 있는, 각각, 하나, 두 개, 세 개, 또는 네 개의 아이오도 말단기를 포함하는 화합물의 예가 특히 제시된다.
- [0108] 모노아이오도 사슬 이동제의 사용
- [0109] 모노아이오도 사슬 이동제는 하기 일반식을 갖는다:
- [0110]  $(I') R_f^1-I$
- [0111] 상기 식에서,  $R_f^1$ 은 할로젠화된 말단기를 나타낸다. 바람직하게는,  $R_f^1$ 은 플루오로 기이다. 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 이후 하기 일반식을 갖는 코폴리머가 얻어진다:
- [0112]  $(I'') R_f^1-A-I$
- [0113] 상기 식에서,  $R_f^1$ 은 상기와 동일한 의미를 갖고, A는 상기 정의된 바와 같이, VDF 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 폴리머 사슬을 나타낸다.
- [0114] 이후, 상기 코폴리머는 작용성화 단계로 처리되어, 하기 일반식의 코폴리머를 제공한다:
- [0115]  $(I) R_f^1-A-X$
- [0116] 상기 식에서,  $R_f^1$  및 A는 상기와 동일한 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 설명되는 바와 같은, 작용성 말단기를 나타낸다.
- [0117] 특정 구체예에 따르면, 기  $R_f^1$ 은 부분적으로 또는 완전히 플루오로화된 알킬 사슬을 나타낸다.
- [0118] 따라서, 화학식  $(CF_2)_{2n}-I$ (여기서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수임)의 모노아이오도 화합물을 제공하는 것은 알려져 있는 관행이다. 이들 화합물은 상업적으로 입수가능하다.
- [0119] 또한, 화학식  $CH_2=CH-(CF_2)_{2n}-I$ (여기서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수임)의 모노아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:
- [0120] - 화학식  $I-(CF_2)_{2n}-I$ 의 디아이오도 화합물을 제공하고;
- [0121] - 이 화합물을 에틸렌과 반응시켜 화학식  $I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 의 화합물을 얻고;
- [0122] - 이 화합물을 수산화칼륨 또는 수산화나트륨의 존재 하에서 반응시켜 화합물  $CH_2=CH-(CF_2)_{2n}-I$ 을 얻는다.
- [0123] 제1 반응은 예를 들어 하기와 같이 수행될 수 있다: 유입구 및 유출구 밸브, 마노미터(manometer), 교반 앵커(stirring anchor) 및 파열판(rupture disk)이 구비된 가압 반응기에서, 시약( $I-(CF_2)_{2n}-I$ , 3차-부탄올 및 비스 사이클로헥실 퍼옥시디카보네이트)이 도입될 수 있고, 3회의 진공/질소 사이클 후, 반응기는 이후에  $-80^\circ\text{C}$ 로 냉각되고, 이어서 에틸렌을 그 안에 전달할 수 있다( $I-(CF_2)_{2n}-I$ 과 등몰 비율로). 반응은 반응기가 가열됨에 따라 압력을 점차적으로 증가시키면서  $60^\circ\text{C}$ 에서 8-10 시간 지속되고, 이어서 에틸렌의 소비와 관련된 하락이 따르고, 얻어진 디아이오도 유도체가 증류될 수 있다. 이는  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR 분광법에 의해 특징화될 수 있다. 이러한 제

1 반응은 Barthélemy 등의 논문(Org. Lett. 1:1689-1692(2000))에 상세히 기술되어 있다.

[0124] 제2 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다: 메탄올 중에 용해된  $I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 가 응축기가 구비된 2목 둥근 바닥 플라스크에 도입될 수 있다. 메탄올로 희석된 수산화나트륨 용액이 실온에서 적가될 수 있고, 이후, 혼합물이 60°C에서 2 시간 동안 가열된다. 용매를 증발시킨 후, 화합물  $CH_2=CH-(CF_2)_{2n}-I$ 가 증류될 수 있다.

[0125] 또한, 화학식  $CH_2=CH-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ (여기서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수임)의 모노아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0126] - 화학식  $I-(CF_2)_{2n}-I$ 의 디아이오도 화합물을 제공하고;

[0127] - 이 화합물을 알릴 아세테이트와 반응시켜, 화학식  $AcO-CH_2-CHI-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ (여기서, AcO는 아세테이트 기를 나타냄)의 일작용성 화합물을 얻고;

[0128] - 이 화합물을 아연의 존재 하에서 반응시켜 화합물  $CH_2=CH-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 를 얻는다.

[0129] 제1 반응은 예를 들어, 간행물(Cirkva et al., J. Fluorine Chem., 74:97-105(1995), Améduri et al., J. Fluorine Chem., 74:191-197(1995), Guyot et al., J. Fluorine Chem., 74:233-240(1995) 및 Manseri et al., J. Fluorine Chem., 73:151-158(1995))에 기술되어 있다.

[0130] 제2 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다: 아연(초음파에 의해 또는 촉매량의 브롬 또는 메탄올 중의 아세트산/아세트산 무수물로 활성화됨)이 먼저 2목 둥근 바닥 플라스크에 도입될 수 있고, 이것에 메탄올 중의 화합물  $AcO-CH_2-CHI-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 가 등몰량(아연에 대해)으로 적가될 수 있다. 반응 후, 반응 매질은 4시간 동안 메탄올의 비점에서 유지될 수 있다.

[0131] 따라서, 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 특히 하기 화학식에 해당하는 코폴리머가 얻어질 수 있다:

[0132] - (Ia")  $F(CF_2)_{2n}-A-I$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐);

[0133] - (Ib")  $CH_2=CH-(CF_2)_{2n}-A-I$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐);

[0134] - (Ic")  $CH_2=CH-CH_2-(CF_2)_{2n}-A-I$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐);.

[0135] 작용성화 단계 후, 특히 하기 화학식에 해당하는 코폴리머가 얻어진다:

[0136] - (Ia)  $F(CF_2)_{2n}-A-X$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐);

[0137] - (Ib)  $CH_2=CH-(CF_2)_{2n}-A-X$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐);

[0138] - (Ic)  $CH_2=CH-CH_2-(CF_2)_{2n}-A-X$ (여기서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A는 상기 의미를 가짐).

[0139] 디아이오도 사슬 이동제의 사용

[0140] 디아이오도 사슬 이동제는 하기 일반식을 갖는다:

[0141] (II')  $I-R_f^2-I$

[0142] 상기 식에서,  $R_f^2$ 는 할로젠화된 결합 기를 나타낸다. 바람직하게는,  $R_f^2$ 는 플루오로 기이다. 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 하기 일반식을 갖는 코폴리머가 이후 얻어진다:

[0143] (II'')  $I-A-R_f^2-A'-I$

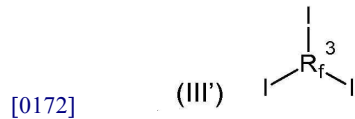
- [0144] 상기 식에서,  $R_f^2$ 는 상기와 동일한 의미를 갖고, A 및 A'는 각각 상기 정의된 바와 같이, VDF 및 1234 단위를 포함하는 폴리머 사슬을 나타낸다.
- [0145] 이 코폴리머가 이후, 작용성화 단계로 처리되어, 하기 일반식의 코폴리머를 제공한다:
- [0146] (II)  $X-A-R_f^2-A'-X$
- [0147] 상기 식에서,  $R_f^2$ , A 및 A'는 상기와 동일한 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 기술되는 바와 같이 작용성 말단기를 나타낸다.
- [0148] 특정 구체예에 따르면, 기  $R_f^2$ 는 부분적으로 또는 완전히 플루오로화된 알킬렌 사슬을 나타낸다.
- [0149] 따라서, 하기 화학식의 다이이오도 화합물을 제공하는 것을 알려져 있는 관행이다:
- [0150] (IIa')  $I-(CF_2)_{2n}-I$ ,
- [0151] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다.
- [0152] 따라서, 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 하기 화학식을 갖는 코폴리머가 얻어진다:
- [0153] (IIa'')  $I-A-(CF_2)_{2n}-A'-I$ ,
- [0154] 상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A 및 A'는 상기 의미를 갖는다.
- [0155] 이후, 작용성화 단계 후, 하기 화학식의 코폴리머가 얻어진다:
- [0156] (IIa)  $X-A-(CF_2)_{2n}-A'-X$ ,
- [0157] 상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A 및 A'는 상기 의미를 갖는다.
- [0158] 또한, 화학식  $I-(CF_2)_{2n}-I$ 의 다이이오도 화합물의 하나 이상의 할로올레핀 모노머와의 중합 또는 공중합의 예비 단계를 고려하는 것이 가능하다. 따라서, 하기 화학식의 다이이오도 화합물이 얻어진다:
- [0159] (IIb')  $I-B-(CF_2)_{2n}-B'-I$ ,
- [0160] 상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, B 및 B'는 각각 할로겐화된 단위(바람직하게는, B 및 B'는 동일한 할로겐화된 단위를 포함함)로 구성된 코폴리머 사슬을 나타낸다.
- [0161] 따라서, 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 하기 화학식을 갖는 코폴리머가 얻어진다:
- [0162] (IIb'')  $I-A-B-(CF_2)_{2n}-B'-A'-I$ ,
- [0163] 상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', B 및 B'는 상기 의미를 갖는다.
- [0164] 다음으로, 작용성화 단계 후, 하기 화학식의 코폴리머가 얻어진다:
- [0165] (IIb)  $X-A-B-(CF_2)_{2n}-B'-A'-X$ ,
- [0166] 상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', B 및 B'는 상기 의미를 갖는다.
- [0167] 일 구체예에 따르면, B 및 B'는 각각 단일 단위, 또는 두 개의 상이한 단위, 또는 세 개의 상이한 단위, 또는 세 개 초과 상이한 단위로 구성된 코폴리머성 폴리머 사슬을 나타내며, 상기 단위는 화학식  $CY_1Y_2=CY_3Y_4$ 의 모노머로부터 유도되고, 여기서  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4$ 는 H, F, Cl, Br,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$  및  $C_3F_7$ 로부터 선택되고, 이들 중 적어도 하나는 불소 원자이다.
- [0168] 사슬 B 및 B'의 상기 단위는 특히 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 2-클로로-1,1-디플루오로에틸렌, 클로로플루오로-1,1-에틸렌, 클로로플루오로-1,2-에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 2-브로모-1,1-디플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-클로로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-2-브로모프로펜, 1H-펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-클로로프로, 브로모트리플루오로에

틸렌 및 2H-펜타플루오로프로펜 모노머로부터 유도된 단위로부터 선택될 수 있다.

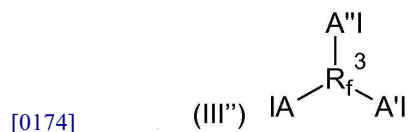
[0169] 폴리머 사슬 B 및 B'는 바람직하게는 통계적 폴리머 사슬이다. 이들 사슬은 각각 바람직하게는 500 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 내지 100,000 g/mol 및 더욱 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol의 수평균 몰 질량을 갖는다.

[0170] 트리아이오도 사슬 이동제의 사용

[0171] 트리아이오도 사슬 이동제는 하기 일반식을 갖는다:

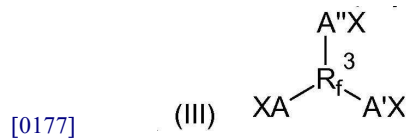


[0173] 상기 식에서,  $\text{R}_f^3$ 는 할로겐화된 결합 기를 나타낸다. 바람직하게는,  $\text{R}_f^3$ 는 지방족 또는 방향족 플루오로 기이다. 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 이후, 하기 일반식을 갖는 코폴리머가 얻어진다:



[0175] 상기 식에서,  $\text{R}_f^3$ 는 상기와 동일한 의미를 갖고, A, A' 및 A''는 각각 상기 정의된 바와 같은 VDF 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 폴리머 사슬을 나타낸다.

[0176] 이후, 이 코폴리머는 작용성화 단계로 처리되어 하기 일반식의 스타 코폴리머를 제공한다:



[0178] 상기 식에서,  $\text{R}_f^3$ , A, A' 및 A''는 상기와 동일한 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 기술되는 바와 같이, 작용성 말단기를 나타낸다.

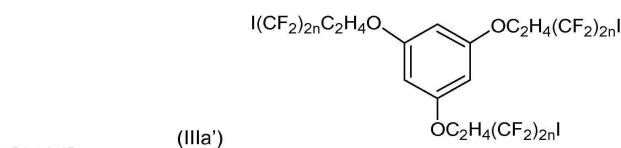
[0179] 특정 구체예에 따르면, 기  $\text{R}_f^3$ 는 벤젠 또는 트리아진 타입의 방향족 핵, 또는 이소시아누레이트 고리, 또는 인 원자를 포함한다.

[0180] 특정 구체예에 따르면, 트리아이오도 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



[0182] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, Z는 바람직하게는 치환되거나 비치환된, 포화된, 또는 방향족 고리를 포함하거나, 인 원자를 포함하는 결합 기이다.

[0183] 따라서, 하기 화학식의 트리아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



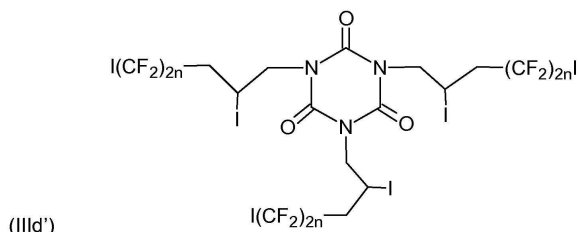
[0185] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수





딘, N,N,N'',N'',N''',N''''-헥사메틸트리에틸렌테트라민(HMTETA), N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA)의; 그리고 용매로서, 디메틸 설펡사이드(DMSO) 또는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)의 존재 하에서 수행될 수 있다. 예로서, Cu<sup>0</sup>, 2,2'-바이피리딘 및 DMF가 사용되는 경우, 양호한 초기 디아이오도 화합물/트리아이오도벤젠/리간드/금속/용매 몰 비율은 약 1/1/0.3/10/4이다. 온도는 약 50 내지 140℃, 보다 정확하게는 약 80 내지 130℃이고, 반응 시간은 약 12 내지 24 시간일 수 있다.

[0201] 또한, 하기 화학식의 트리아이오도 화합물(상기에서 정의된 의미에서)을 제공하는 것이 가능하다:



[0202]

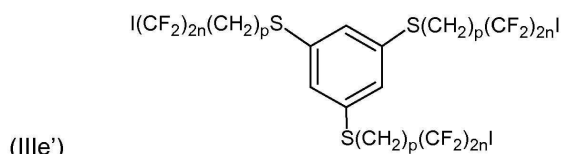
[0203] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0204] - 화학식 I-(CF<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>-I의 디아이오도 화합물을 제공하고;

[0205] - 이 화합물을 트리알릴 이소시아누레이드(TAIC)와 반응시킨다.

[0206] 이 반응은 예를 들어 하기와 같이 수행될 수 있다. 이 반응은 실온에서 광화학적으로, 또는 라디칼 개시제(예컨대 바람직하게는 80℃에서 AIBN, 바람직하게는 약 74℃에서 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 바람직하게는 약 65℃에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트, 또는 바람직하게는 약 60℃에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 이의 반감기가 바람직하게는 약 1 시간인 온도에서 그 밖의 퍼옥사이드), 또는 0 내지 60℃에서 전이 금속 염, 또는 소듐 디티오나이트/NaHCO<sub>3</sub>/물/아세트니트릴(문헌(Zhang et al., Chem. Soc. Rev., 41:4536-4559, 2012)에서 기술된 바와 같음), 또는 다르게는 실온에서 Et<sub>3</sub>B의 존재 하에 개시되는 라디칼 반응일 수 있다. TAIC는 아세트니트릴 중에 용해될 수 있고, 아세트니트릴 중에 용해된 디아이오도 유도체 I(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>I는, 요구되는 온도에서 적가된다. 반응 혼합물은 적어도 6 시간 동안 동일 온도에서 교반되게 둘 수 있고, 디아이오도 화합물이 사라질 때까지 가스 크로마토그래피에 의해 모니터링이 수행될 수 있다. 반응 후, 미정제 생성물은 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 요망하는 유도체를 얻을 수 있다.

[0207] 또한, 하기 화학식의 트리아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



[0208]

[0209] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, p는 1 또는 2 또는 3의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0210] - 화학식 CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>-I의 모노아이오도 화합물 또는 화학식 CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>2n</sub>-I의 모노아이오도 화합물(이는 이미 상기에서 기술되었음)을 제공하고;

[0211] - 이들 화합물 중 어느 하나 또는 다른 하나를 1,3,5-벤젠트리티올, 라디칼 개시제, BF<sub>3</sub>, 또는 UV 개시제와 반응시킨다.

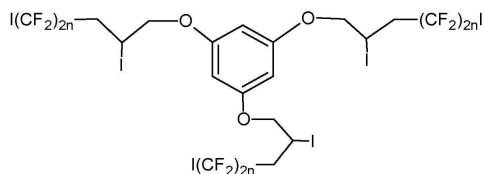
[0212] 이 반응은 예를 들어 하기와 같이 수행될 수 있다. 이 반응은 실온에서 광화학적으로, 또는 라디칼 개시제(예컨대, 바람직하게는 약 80℃에서 AIBN, 바람직하게는 약 74℃에서 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 바람직하게는 약 65℃에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트, 또는 바람직하게는 약 60℃에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 이의 반감기가 바람직하게는 약 1 시간인 온도에서 그 밖의 퍼옥사이드)의 존재 하에서 개시되는 라디칼 반응일 수 있다. 공정은 응축기가 구비되고, 아세트니트릴 중에 용해된 1,3,5-벤젠트리티올 및 과량의 디



아이오도 유도체(약 세배 과량)를 함유하는 2목 둥근 바닥 플라스크가 요구되는 온도가 되게 함으로써 수행될 수 있다. 이후, 반응 혼합물이 적어도 6 시간 동안 동일 온도에서 교반될 수 있고, 1,3,5-벤젠트리티올의 SH 기로 인한 약 2.2 ppm에서의 신호가 완전히 사라질 때까지  $^1\text{H}$  NMR 분광법에 의해 모니터링이 수행될 수 있다. 반응 후, 과잉의 아이오도 유도체는 플래시 크로마토그래피에 의해 제거될 수 있다.

[0213] 또한, 화학식의 트리아이오도 화합물(상기에서 정의된 의미에서)을 제공하는 것이 가능하다:

[0214] (III f)



[0215] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0216] - 1,3,5-트리플루오로벤젠을 3-프로펜올과 반응시켜, 1,3,5-트리알릴옥시벤젠을 얻고;

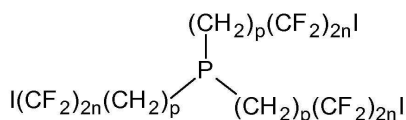
[0217] - 이 화합물을 라디칼 개시에 의해 화학식  $\text{I}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 의 디아이오도 화합물과 반응시킨다.

[0218] 제1 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 3-프로펜올이 무수 아세트니트릴 중에 용해될 수 있고, 이것에 NaH가 첨가될 수 있고, 혼합물이 약 2 시간 동안 질소 하에 교반될 수 있다. 이후, 1,3,5-트리플루오로벤젠(무수 아세트니트릴 중에 용해된, 3-프로펜올보다 3배 더 적은 비율로)이 실온에서 적가될 수 있다. 반응 혼합물은 40°C에서 가열된 후, 적어도 6 시간 동안 교반되면서 60°C로 가열될 수 있고, 약 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 OH 진동 주파수가 사라질 때까지 IR 분광법에 의해 모니터링이 수행될 수 있다.

[0219] 제2 반응은 앞서 기술된 1,3,5-트리알릴옥시벤젠으로의 1,6-디아이오도퍼플루오로헥산의 라디칼 첨가로 이루어지며; 이는 예를 들어, 실온에서 광화학적으로, 또는 라디칼 개시제(예컨대 바람직하게는 약 80°C에서 AIBN, 바람직하게는 약 74°C에서 3차-부틸 퍼옥사이드, 바람직하게는 약 65°C에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트, 또는 바람직하게는 약 60°C에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 바람직하게는 이의 반감기가 약 1 시간인 온도에서 그 밖의 퍼옥사이드)의 존재 하에 개시되는 라디칼 반응일 수 있다.

[0220] 또한, 하기 화학식의 트리아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:

[0221] (III g')



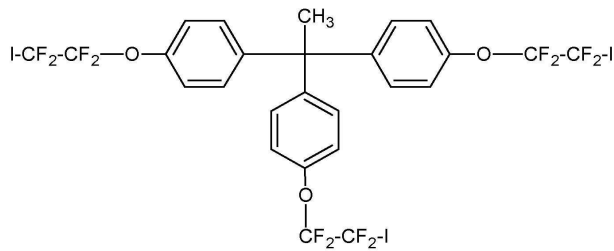
[0222] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0223] - 상기에서 이미 기술된, 화학식  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 의 모노아이오도 화합물 또는 화학식  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 이 모노아이오도 화합물을 제공하고;

[0224] - 이들 화합물 중 하나와 포스핀을 반응시킨다.

[0225] 이 반응은 예를 들어, 바람직하게는 약 80°C에서 AIBN 또는 바람직하게는 약 74°C에서 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 또는 바람직하게는 약 65°C에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트 또는 바람직하게는 약 60°C에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 또는 바람직하게는 이의 반감기가 약 1 시간인 온도에서, 그 밖의 퍼옥사이드의 존재 하에 적어도 4배 많은 플루오로아이오도 비닐 또는 알릴 유도체를 사용하여 수행될 수 있다.

[0226] 또한, 하기 화학식의 트리아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:

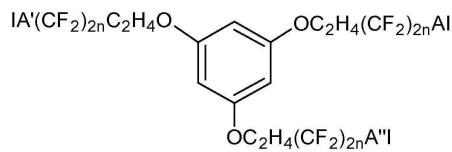


[0227]

[0228] 이 화합물은 American company Tetramers LLC에 의해 판매되는 상업적 제품인, 상응하는 트리보로 화합물(아이오딘 원자가 붕소 원자로 치환되어 있음)로부터 제조될 수 있다.

[0229] 따라서, 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 하기 화학식들에 상응하는 코폴리머가 얻어질 수 있다:

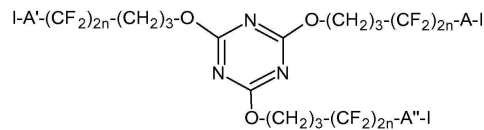
– (IIIa''):



[0230]

[0231] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A''는 상기 의미를 가짐);

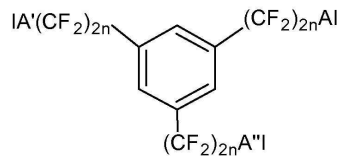
– (IIIb''):



[0232]

[0233] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A''는 상기 의미를 가짐);

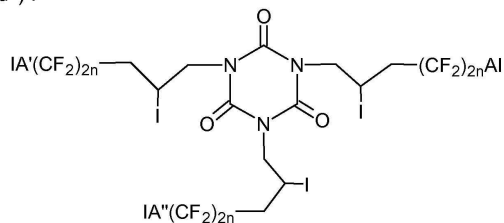
– (IIIc''):



[0234]

[0235] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A''는 상기 의미를 가짐)

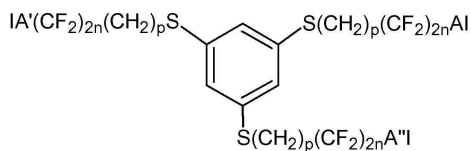
– (IIId''):



[0236]

[0237] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A''는 상기 의미를 가짐);

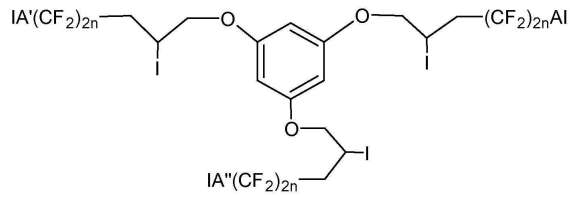
– (IIIe''):



[0238]

[0239] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

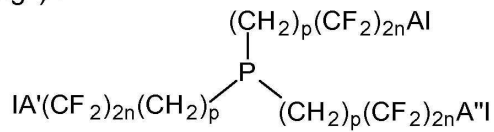
- (III f') :



[0240]

[0241] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

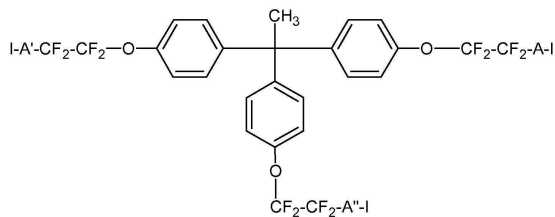
- (III g'') :



[0242]

[0243] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

- (III h'') :

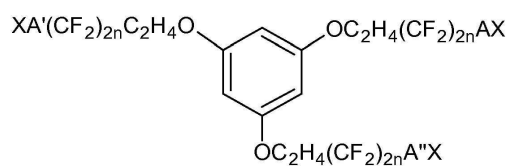


[0244]

[0245] (상기 식에서, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐).

[0246] 작용성화 단계 후, 하기 화학식들에 상응하는 코폴리머가 얻어진다:

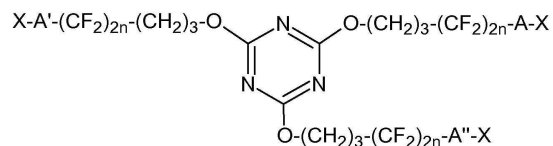
- (III a) :



[0247]

[0248] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

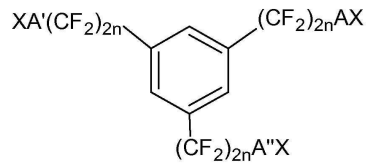
- (III b) :



[0249]

[0250] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

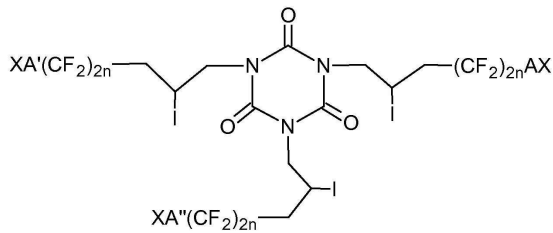
- (IIIc):



[0251]

[0252] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

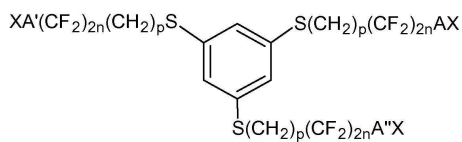
- (IIId):



[0253]

[0254] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

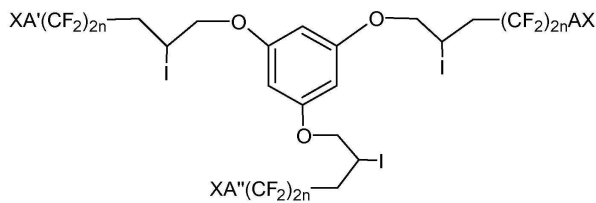
- (IIIe):



[0255]

[0256] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

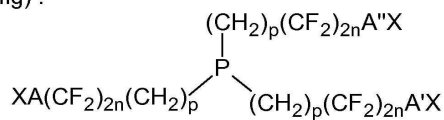
- (III f):



[0257]

[0258] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

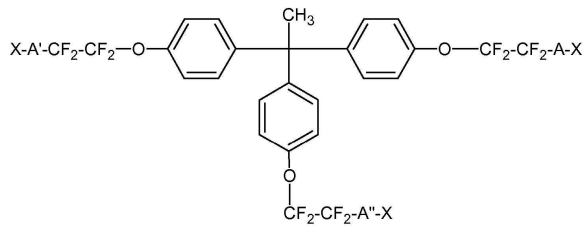
- (IIIg):



[0259]

[0260] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A' 및 A"는 상기 의미를 가짐);

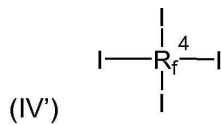
- (IIIh) :



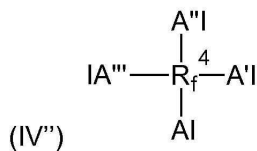
(상기 식에서, A, A' 및 A''는 상기 의미를 가짐).

테트라아이오도 사슬 이동제의 사용

테트라아이오도 사슬 이동제는 하기 일반식을 갖는다:

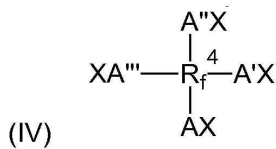


상기 식에서,  $\text{R}_f^4$ 는 할로겐화된 결합 기를 나타낸다. 바람직하게는,  $\text{R}_f^4$ 는 플루오로 기이다. 플루오로 모노머의 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 이후, 하기 일반식을 갖는 스타 코폴리머가 얻어진다:



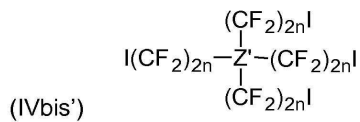
상기 식에서,  $\text{R}_f^4$ 는 상기과 동일한 의미를 갖고, A, A', A'' 및 A'''는 각각 상기 정의된 바와 같은 VDF 및 1234 단위를 포함하는 폴리머 사슬을 나타낸다.

이 코폴리머는 이후, 작용성화 단계로 처리되어, 하기 일반식의 스타 코폴리머를 제공한다:



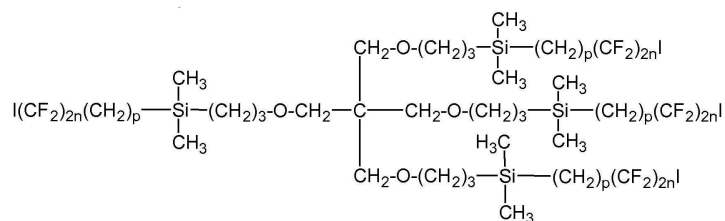
상기 식에서,  $\text{R}_f^4$ , A, A', A'' 및 A'''는 상기과 동일한 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 기술되는 바와 같이, 작용성 말단기를 나타낸다.

특정 구체예에 따르면, 테트라아이오도 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, Z'는 결합 기이다.

따라서, 화학식(IVa')의 테트라아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



[0276]

[0277] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, p는 2 또는 3의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0278] - 디메틸클로로실란을 둘 모두 이미 상기에서 기술된, 화학식  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$  또는 화학식  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 의 모노아이오도 화합물과 반응시킴으로써, 모노아이오도 화합물  $\text{Cl}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]-(\text{CH}_2)_p-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 을 제조하고;

[0279] - 선행 단계에서 얻어진 화합물을 리튬 알루미늄 하이드라이드( $\text{LiAlH}_4$ )의 존재 하에서 환원시켜 모노아이오도 화합물  $\text{H}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]-(\text{CH}_2)_p-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 을 얻고;

[0280] - 화학식  $\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_4$ 의 펜타에리트리톨을 화학식  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  또는  $\text{Br}$ 임)의 화합물과 반응시킴으로써 화학식  $\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ 의 화합물을 제조하고;

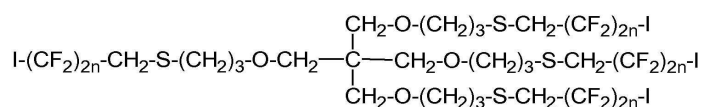
[0281] - 화학식  $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_p-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 의 화합물을 백금 촉매, 예컨대  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Spiers 촉매) 또는 Karstedt 촉매의 존재 하에서 화학식  $\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ 의 화합물과 반응시킨다.

[0282] 제1 단계 및 제2 단계는 예를 들어, 간행물(Am<sup>6</sup> duri et al., J. Fluorine Chem., 74:191-197(1995))에 기술된 바와 같이 수행될 수 있다. 특히, 제1 단계는 80-120℃에서  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  또는 130-145℃에서 3차-부틸 퍼옥사이드의 존재 하에 적어도 6 시간 동안 수행될 수 있다.

[0283] 제3 단계는 상-이동 촉매, 예컨대 소듐 테트라부틸 하이드로젠 설페이트(TBAH)의 존재 하에, 염기성 매질 중에서 수행될 수 있다.

[0284] 제4 단계는 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 큰 과량의  $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_p-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$  (적어도 5배 몰 과량)을, 80-120℃에서 테트라릴에 대해 0.5-2.0 mol%로  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 의 존재 하에; 또는 적어도 6 시간 동안 130-145℃에서 테트라릴에 대해 10-20 mol%로 3차-부틸 퍼옥사이드의 존재 하에, 6-10 시간 동안  $\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ 와 접촉되게 둔다.

[0285] 또한, 하기 화학식(IVb')의 테트라아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



[0286]

[0287] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

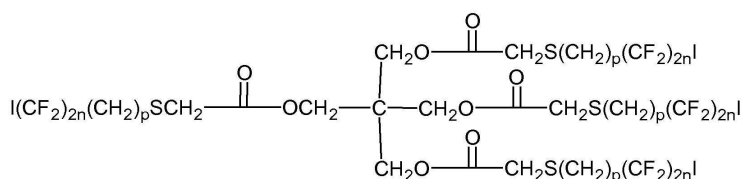
[0288] - 상기 기술된 바와 같이 화학식  $\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ 의 화합물을 제조하고;

[0289] - 이 화합물을 화학식  $\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_{2n}-\text{I}$ 의 모노아이오도 화합물과 반응시킨다.

[0290] 이 반응은 예를 들어 하기와 같이 수행될 수 있다. 이 반응은 실온에서 광화학적으로, 또는 라디칼 개시제(예컨대, 바람직하게는 약 80℃에서 아조비스이소부티로니트릴 또는 AIBN, 바람직하게는 약 74℃에서 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 바람직하게는 약 65℃에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트 또는 바람직하게는 약 60℃에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 이의 반감기가 바람직하게는 약 1 시간인 온도에서 그 밖의 퍼옥사이드)의 존재 하에 개시되는 라디칼 반응일 수 있다. 예를 들어, 질소 또는 아르곤의 스트림 하에, 응축기가 구

비되고, 아세토니트릴 중에 용해된, 큰 과량의  $\text{HS-C}_2\text{H}_4\text{-(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$  및 유도체  $\text{C(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_4\text{(C(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_4\text{)}$ 에 대해 약 4-6배 더 많은  $\text{HS-C}_2\text{H}_4\text{-(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ (문헌(Barthélemy et al., Org. Lett. 1:1689-1692(2000)에 의해 제조됨)를 함유하는 2목 둥근 바닥 플라스크가 사용될 수 있다. 이후, 개시제가 첨가될 수 있다. 초기 [라디칼 개시제]<sub>0</sub>/[ $\text{C(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_4\text{}$ ]<sub>0</sub> 몰 비율은 예를 들어, 5 내지 10%일 수 있다. 혼합물은 요구되는 온도로 되고, 적어도 6 시간 동안 동일 온도에서 교반될 수 있다. 반응 모니터링은  $\text{C(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}_4$ 의 비닐 기에 기인한 약 5-6 ppm에서의 신호가 완전히 사라질 때까지 <sup>1</sup>H NMR 분광법에 의해 수행될 수 있다. 반응 후, 과잉의 유도체  $\text{HS-C}_2\text{H}_4\text{-(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ 는 플래시 크로마토그래피에 의해 제거될 수 있다. 또한, Barthélemy 등의 논문(Org. Lett. 1:1689-1692(2000)에 대한 참조가 이루어질 수 있다.

[0291] 또한, 하기 화학식(IVc')의 테트라아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



[0292]

[0293] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이고, p는 1 또는 2의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

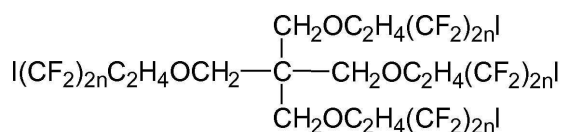
[0294] - 화학식  $\text{C(CH}_2\text{-OH)}_4$ 의 화합물을 화학식  $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ 의 화합물과 반응시킴으로써 화학식  $\text{C(CH}_2\text{-O-(C=O)-CH}_2\text{-SH)}_4$ 의 화합물을 제조하고;

[0295] - 이 화합물을 둘 모두 상기에서 이미 기술된 화학식  $\text{CH}_2\text{=CH-(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$  또는 화학식  $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ 의 모노 아이오도 화합물과 반응시킨다.

[0296] 제1 제조반응은 메탄설폰산이 촉매작용할 수 있는, 예를 들어 톨루엔/물 Dean-Stark 시스템 및 4-6의 초기 티올 /펜타에리트리톨 몰 비율로의 에스테르화를 기반으로 한다.

[0297] 제2 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 이 반응은 광화학적으로 실온에서 또는 심지어 햇빛의 존재 하에, 또는 라디칼 개시제(예컨대, 바람직하게는 약 80℃에서 아조비스이소부티로니트릴 또는 AIBN, 바람직하게는 약 74℃에서 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 바람직하게는 약 65℃에서 3차-아밀 퍼옥시피발레이트 또는 바람직하게는 약 60℃에서 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 이의 반감기가 바람직하게는 약 1 시간인 온도에서 그 밖의 퍼옥사이드)의 존재 하에 개시되는 라디칼 반응일 수 있다. 예를 들어, 질소 또는 아르곤의 스트림 하에, 응축기가 구비되고, 아세토니트릴 중에 용해된, 과량의  $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_f\text{(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ (f=0 또는 1) 및 유도체  $\text{C(CH}_2\text{-O-(C=O)-CH}_2\text{-SH)}_4$ (테트라티올)보다 약 4-6 배 더 많은  $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_f\text{(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ 를 함유하는 2목 둥근 바닥 플라스크가 사용될 수 있다. 이후, 개시제가 첨가될 수 있다. 초기[라디칼 개시제]<sub>0</sub>/[ $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_f\text{(CF}_2\text{)}_{2n}\text{-I}$ ]<sub>0</sub> 몰 비율은 예를 들어, 5 내지 10%일 수 있다. 혼합물은 요구되는 온도로 되고, 적어도 6 시간 동안 이와 동일한 온도에서 교반될 수 있고, 모니터링은 테트라티올의 특징적인 SH 기에 기인한 약 1.5 ppm에서의 신호가 완전히 사라질 때까지 <sup>1</sup>H NMR 분광법에 의해 수행될 수 있다. 반응 후, 과잉의 비닐 또는 알릴 유도체는 플래시 크로마토그래피에 의해 제거될 수 있다.

[0298] 또한, 하기 화학식(IVd')의 테트라아이오도 화합물을 제공하는 것이 가능하다:



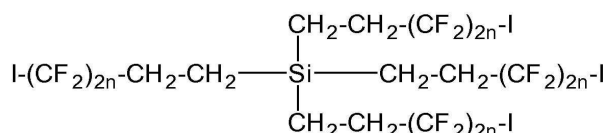
[0299]

[0300] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 하기 방식으로 제조될 수 있다:

[0301] - 화학식  $C(CH_2-OH)_4$ 의 화합물을 상기에서 이미 기술된 화학식  $I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 의 디아이오도 화합물과 반응시킨다.

[0302] 화합물  $I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 는 예를 들어, Barthélemy 등의 논문(Org. Lett. 1:1689-1692(2000))에 기술되어 있는 바와 같이,  $I-(CF_2)_{2n}-I$ 의 에틸렌화에 의해 제조될 수 있다. 펜타에리트리톨  $C(CH_2-OH)_4$ 은 무수 메탄올 중에 용해될 수 있고, 이것에 NaH, 또는  $K_2CO_3$ , 또는 40% 수산화나트륨이 첨가될 수 있다. 혼합물은 실온에서 2 시간 동안 교반되고, 이어서 무수 아세토니트릴 중에 용해된  $I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I$ 를 함유하는 용액을 적가할 수 있다. 초기  $[I-CH_2-CH_2-(CF_2)_{2n}-I]_0/[C(CH_2-OH)_4]_0$  몰 비율은 예를 들어, 4-5일 수 있다.

[0303] 또한, 하기 화학식(IVe')의 테트라아이오도 화합물이 제공될 수 있다:

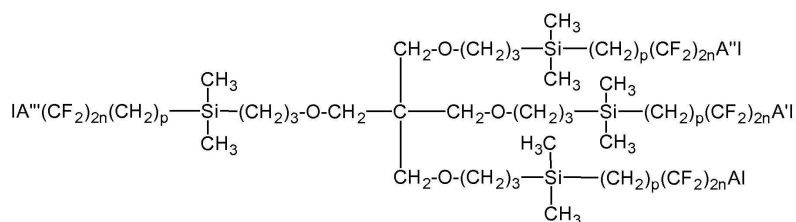


[0304]

[0305] 상기 식에서, n은 1 또는 2 또는 3 또는 4 또는 5 또는 6의 정수이다. 이 화합물은 화합물  $H_2C=CH-R-(CF_2)_n-I$ 를 화합물  $[I(CF_2)_nCH_2CH_2]_3Si-H$ 와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0306] 따라서, 제어된 라디칼 공중합 단계의 종결시, 하기 화학식에 상응하는 코폴리머가 얻어질 수 있다:

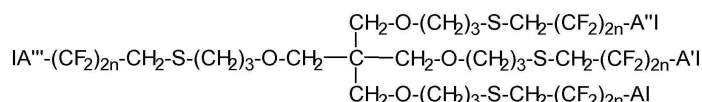
- (IVa''):



[0307]

[0308] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6의 정수이고, p는 1 또는 2이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 가짐);

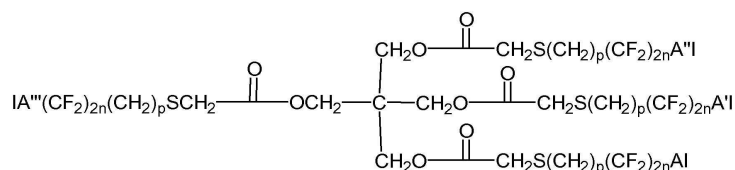
- (IVb''):



[0309]

[0310] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 가짐);

- (IVc''):

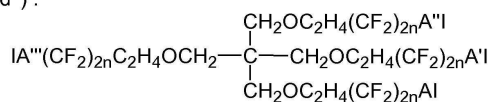


[0311]

[0312] (상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 가짐);

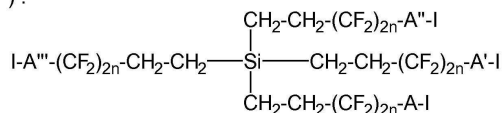


- (IVd') :



(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 가짐);

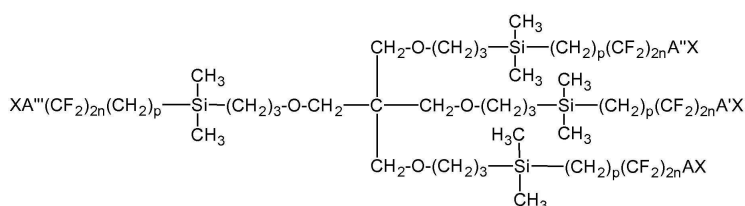
- (IVe') :



(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 가짐).

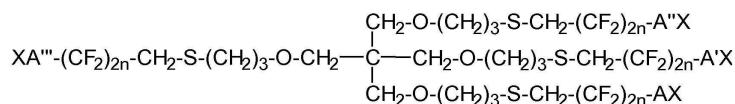
작용성화 단계 후, 하기 화학식에 상응하는 코폴리머가 얻어진다:

- (IVa) :



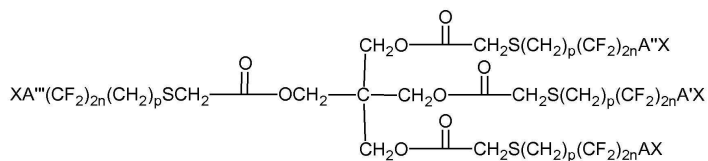
(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 정의됨);

- (IVb) :



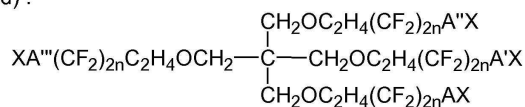
(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 정의됨);

- (IVc) :



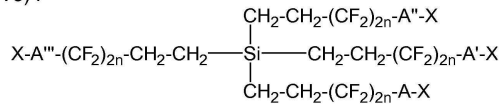
(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, p는 1 또는 2이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 정의됨);

- (IVd) :



(상기 식에서, n은 1, 또는 2, 또는 3, 또는 4, 또는 5, 또는 6이고, A, A', A'' 및 A'''는 상기 의미를 갖고, X는 하기에서 더욱 상세히 정의됨).

- (IVe) :



[0326]

[0327]

#### 제어된 라디칼 중합 반응

[0328]

제어된 라디칼 중합 반응은 상기 기술된 바와 같은 사슬 이동제, 및 개시제의 존재 하에 적어도 두 개의 VDF 및 테트라플루오로프로펜 모노머(및 임의로, 존재할 경우, 추가의 모노머)로 출발하여 수행된다. 개시제는 예를 들어, 3차-부틸 퍼옥시피발레이트, 3차-아밀 퍼옥시피발레이트, 비스(4-3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, 소듐, 암모늄 또는 칼륨 퍼설페이트, 벤조일 퍼옥사이드, 3차-부틸 하이드로퍼옥사이드, 3차-부틸 퍼옥사이드, 쿠밀 퍼옥사이드 또는 2,5-비스(3차-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산일 수 있다.

[0329]

반응은 예를 들어, 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄, 아세토니트릴, 메틸 에틸 케톤, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 헥사플루오로이소프로판올, 디메틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 사이클로헥산 및 물, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 용매 중에서 수행된다.

[0330]

반응은 바람직하게는 10 내지 200℃, 바람직하게는 40 내지 170℃의 최고 온도(온도 상승 후)에서, 10 내지 120 bar, 바람직하게는 20 내지 80 bar의 압력에서 수행된다. 최적 온도의 선택은 사용되는 개시제에 좌우된다. 일반적으로, 반응은 개시제의 반감기가 대략 1 내지 3 시간인 온도에서 적어도 6 시간 동안 수행된다.

[0331]

모노머의 양에 대한 개시제의 양의 몰 비율은 0.0005 내지 0.02 및 바람직하게는 0.001 내지 0.01의 범위이다. 모노머의 양에 대한 사슬 이동제의 양의 몰 비율은 코폴리머의 몰 질량을 조절 가능하게 한다. 바람직하게는, 이 비율은 0.001 내지 0.1 및 더욱 바람직하게는 0.005 내지 0.02이다.

[0332]

1234 모노머(들)의 양에 대한 VDF 모노머의 양의 초기 몰 비율은 예를 들어, 0.01 내지 0.99 및 바람직하게는 0.05 내지 0.90일 수 있다.

[0333]

얻어진 폴리머 사슬은 통계적 코폴리머 타입이다.

[0334]

얻어진 코폴리머의 각각의 폴리머 사슬 A, A', A'', A'''의 수평균 몰 질량은 바람직하게는 700 내지 400,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 2000 내지 150,000 g/mol이다.

[0335]

얻어진 코폴리머의 각각의 폴리머 사슬 A, A', A'', A'''의 다분산 지수는 바람직하게는 1.1 내지 1.8, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.6이다.

[0336]

#### 말단 작용성화 반응

[0337]

본 발명에 따르면, VDF 및 테트라플루오로프로펜 단위를 포함하는 폴리머 사슬 A, A', A'', A'''의 말단에서 각각의 아이오도 말단기는 작용성화 단계를 통해 작용성 말단기 X로 변형될 수 있다.

[0338]

작용성 말단기 X는 알코올, 아세테이트, 비닐, 아지드, 아민, 카복실산, (메트)아크릴레이트, 에폭사이드, 사이클로카보네이트, 알콕시실란 또는 비닐 에테르 작용부를 포함한다.

[0339]

일 구체예에 따르면, 아이오도 코폴리머는 알릴 아세테이트와 반응한다. 이것이 코폴리머의 아이오도(-I) 말단기(들)를 -CH<sub>2</sub>-CHI-CH<sub>2</sub>-OAc 말단기(OAc는 아세테이트 작용부를 나타냄)로 변환시키는 것을 가능하게 한다. 반응은 예를 들어, 90℃에서 30분 내지 2 시간에 걸쳐 벤조일 퍼옥사이드로 개시될 수 있다. 이 반응은 최대 170℃로의 온도 상승이 있는 발열 반응일 수 있다(아이오딘 원자의 수에 관한 화학량론이 바람직하게는 높이 평가되어야 한다).

[0340]

이후, 이들 -CH<sub>2</sub>-CHI-CH<sub>2</sub>-OAc 말단기는, 경우에 따라, 아연의 존재 하에서의 반응에 의해 -(CH<sub>2</sub>)-CH=CH<sub>2</sub> 말단기로 변환될 수 있다. 반응은 예를 들어, 하기 방식으로 수행될 수 있다: 코폴리머가 용매, 예컨대 무수 DMF 또는 디메틸아세트아미드 중에 미리 용해된 후, 활성화 아연(몇 방울의 브롬으로, 또는 초음파로 활성화된) 및 상기와 동일한 용매로 구성된 용액에 적가될 수 있다([아연]/[아이오도아세테이트 코폴리머]). 몰 비율은 2.5 내지 4임). 첨가 후, 혼합물은 적어도 3 시간 동안 80-110℃에서 유지될 수 있고, 반응 모니터링이 CHI 기에 기인한 약 4.5 ppm에서 신호의 사라짐 및 알릴 말단으로 할당된 5와 6.5 ppm 사이의 신호의 존재를 통해 <sup>1</sup>H NMR에 의해 수행될 수 있다.

- [0341] 일 구체예에 따르면, 아이오도 코폴리머는 3-프로펜올과 반응할 수 있다. 이는 코폴리머의 -I 말단기(들)를  $-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2-\text{OH}$  말단기로 변환시키는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 이 반응은 30분 마다 75-85℃의 온도에서의 첨가로 AIBN의 존재 하에 수행될 수 있다.
- [0342] 이후, 이들  $-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2-\text{OH}$  말단기를, 예를 들어 트리부틸틴 하이드라이드의 존재 하에  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  알코올 말단기로 변환시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 아이오도하이드린은 무수 극성 용매 중에 용해된 후, 10℃에서 AIBN 및 트리부틸틴 하이드라이드로 구성된 혼합물에 적가될 수 있다. 반응 혼합물은 실온에서 1 시간 동안, 이후 40℃에서, 그리고 최종적으로 60℃에서 적어도 3 시간 동안 유지될 수 있고, 반응 모니터링이 CHI 기에 기인한 약 4.5 ppm에서 신호의 사라짐 및  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  말단의 중앙  $\text{CH}_2$ 에 기인한 약 1.8 ppm에서 신호의 존재를 통해  $^1\text{H}$  NMR에 의해 수행될 수 있다.
- [0343] 이후, 이들 알코올 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 를, 각각 아크릴로일 클로라이드 또는, 메타크릴로일 클로라이드와 반응시킴으로써, 아크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 로, 또는 대안적으로 메타크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 변환시키는 것이 가능하다.
- [0344] 3-프로펜올과의 반응 대신에, 더욱 일반적으로 화학식  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ (여기서,  $m$ 은 1 내지 10의 정수임)의 알케놀과의 유사한 반응을 수행하는 것이 가능하다. 이는 알코올 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ , 아크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$  및 메타크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 를 얻는 것을 가능하게 한다.
- [0345] 또 다른 구체예에 따르면, 아이오도 코폴리머는 에틸렌과 반응할 수 있다. 이것은 코폴리머의 -I 말단기(들)를  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$  말단기로 변환시키는 것을 가능하게 한다. 이 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 유입구 및 유출구 밸브, 마노미터, 교반 앵커 및 파열판이 구비된 가압 반응기에, 시약(코폴리머, 3차-부탄올, 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트)이 도입될 수 있고, 3회 진공/질소 사이클 후, 반응기는 이후 -80℃로 냉각되고, 이어서 그 안에 에틸렌을 전달한다(코폴리머의 아이오도 작용부와 동몰 비율로). 이 반응은 반응기가 가열됨에 따라 압력이 서서히 증가되면서 60℃에서 10-20 시간 지속하고, 이어서 에틸렌의 소모와 관련하여 강하가 따르고; 코폴리머의 변환은 정량적이고,  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼에서 관찰된 -39 ppm에서 신호의 부재는 에틸렌 상의 반응성  $\text{ICF}_2\text{CH}_2-$  말단기를 나타낸다. 임의로, 3차-부틸 퍼옥시피발레이트가 또한 약 74℃에서 또는 3차-아밀 퍼옥시피발레이트가 약 65℃에서 개시제로서 사용될 수 있다.
- [0346] 이후, 이들  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$  말단기를:
- [0347] - 가수분해에 의해 알코올 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 로;
- [0348] - 상기 알코올 말단기의 아크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 아크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 로;
- [0349] - 상기 알코올 말단기의 메타크릴로일 클로라이드와의 반응에 의해 메타크릴레이트 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로;
- [0350] - 소듐 아지드(나아가, 아지드 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ 는 또한 하이드라진과의 반응에 의해 아민 말단기  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 로 변환될 수 있음);
- [0351] -  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  말단기로 변환시키는 것이 가능하다.
- [0352] 알코올 말단기로의 변환을 위한 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 비스(에틸렌) 폴리(VDF-코-1234) 코폴리머가 DMF 중에 용해될 수 있다. 이에 물을 첨가하고, 이어서 30분 동안 질소를 살포할 수 있다. 반응 혼합물은 적어도 12 시간 동안 교반되면 100-110℃에서 가열될 수 있다. 이후, 미정제 반응 혼합물은 실온으로 냉각될 수 있고, 메탄올(70 g) 중의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (25 g)의 혼합물이 적가될 수 있다. 이 혼합물은 24 시간 동안 실온에서 교반될 수 있다. 이후, 미정제 반응 혼합물은 증류수( $3 \times 100$  mL)로,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  용액으로, 그리고 에틸 아세테이트(200 mL)로 세척될 수 있다. 유기 상은  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조되고, 소결 깔때기 상에서 여과될 수 있다. 에틸 아세테이트 및 미량의 DMF는 회전 증발기(40℃/20 mmHg)로 제거될 수 있다. 폴리(VDF-코-1234) 코

폴리머 중의 VDF의 비율에 의거하여 점성 오일 또는 고형물이 0.01 mbar 하에 40℃에서 일정 중량으로 건조될 수 있다. 따라서, 코폴리머는 약 65-80%의 수율로 얻어지고,  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR에 의해 특징화될 수 있다.

[0353] 아크릴레이트 말단기로의 변환을 위한 반응은, 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 코폴리머는 무수 THF 중에 용해되고, 폴리(4-비닐피리딘)으로 교반될 수 있다. 반응 혼합물은 0℃로 냉각되고, 질소로 포화될 수 있고(살포하고, 질소의 스트림 하에 유지시킴으로써), 20 mg의 하이드로퀴논이 이에 첨가될 수 있다. 과량의 아크릴로일 클로라이드(OH 말단기에 대해 약 세배)는 4 시간의 간격으로 4회 투여로 셉텀(septum)을 통해 주사기로 첨가될 수 있다. 아크릴로일 클로라이드의 제1 투여량이 첨가된 후, 반응 혼합물은 40℃가 될 수 있다. 반응 후, 폴리(4-비닐피리딘)은 여과에 의해 제거될 수 있다. 이후, 2-부타논/물 혼합물(1/1)이 이에 첨가되고, 이어서 물로 세척될 수 있다. 유기 상은  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조될 수 있다. 용매 및 과잉 아크릴로일 클로라이드는 회전 증발기(40℃/20 mmHg)에 의해 제거될 수 있고, 일정 중량으로 건조시킨 후, 오일 또는 왁스 또는 분말이 회수되고(코모노머의 각각의 함량의 함수로서), 이후  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR 분광법에 의해 특징화될 수 있다. 수율은 70 내지 90%의 범위일 수 있다.

[0354] 메타크릴레이트 말단기로의 변환을 위한 반응은 시약으로서 메타크릴로일 클로라이드 또는 메타크릴산 무수물을 사용하여 선행하는 반응과 유사하게 수행될 수 있다. 수율은 65 내지 85%의 범위일 수 있다.

[0355] 아지드 말단기로의 변환을 위한 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. Schlenk 튜브에서, 코폴리머가 DMSO 및 물(약 25의 DMSO/물 부피 비율로)의 혼합물 중에 용해된 후, 과량의 소듐 아지드(3의 비율로)와 함께 교반될 수 있다. 이 용액은 50℃에서 48 시간 동안 교반될 수 있다. 실온으로 냉각시킨 후, 미정제 반응 혼합물은 큰 과량의 물에 부어진 후, 디에틸 에테르/디메틸 카보네이트 혼합물로 추출될 수 있다. 이러한 프로토콜이 2회 반복될 수 있다. 유기 상이 물로 2회, 10% 소듐 설파이트(2회), 물(3회), 수산화나트륨으로 세척되고, 최종적으로  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조되고, 여과될 수 있다. 용매는 감압 하에서 증발되어 녹색을 띤 생성물을 60 내지 75% 범위의 아지드 말단기를 지닌 코폴리머 수율로 제공할 수 있다.

[0356] 카복실산 말단기로의 변환을 위한 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 코폴리머는 아세트(7 부)과 디에틸 에테르(3 부)의 혼합물 중에 용해될 수 있다. Jones 촉매(25 g의 산화크롬과 70 mL의 물의 혼합물 중 25 mL의 순수한 황산으로 구성됨)가 오렌지색-갈색이 지속적하게 될 때까지 실온에서 적가될 수 있다. 한 시간 동안 교반한 후, 미정제 반응 혼합물은 물로 2회 세척함으로써 후처리될 수 있고, 이후 플루오로화된 유기 상이 디에틸 에테르로 추출되고,  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조되고, 여과된 후, 농축될 수 있다. VDF의 비율이 85 mol%를 초과할 경우, 고체 생성물은 냉각된 펜탄으로부터 침전에 의해 정제될 수 있다. 일정 중량으로 건조시킨 후, 산 말단기를 지닌 코폴리머는  $^1\text{H}$  NMR 분광법에 의해 특징화될 수 있다( $\text{CH}_2\text{OH}$  메틸렌기로 인한 약 3.8 ppm을 중심으로 한 신호의 부재를 나타냄). 수율은 약 60 내지 75%일 수 있다.

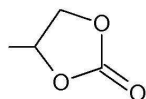
[0357] 또 다른 구체예에 따르면, 아이오도 코폴리머는 광화학적 개시를 통해 또는 상기 언급된 라디칼 개시제의 존재 하에 알릴 글리시딜 에테르와 반응할 수 있다. 이는 코폴리머의 -I 말단기(들)를 -O-CH<sub>2</sub>-에폭사이드 말단기로 변환시키는 것을 가능하게 하고, 여기서 "에폭사이드"는 하기 기를 나타낸다:



[0358]

[0359] 반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 과량의 알릴 글리시딜 에테르(아이오딘 원자의 수의 함수로서)는 30분 내지 3 시간 동안 90℃에서 벤조일 퍼옥사이드, 및 아이오도 코폴리머의 존재 하에서 교반될 수 있다. -CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CHICH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-에폭사이드 말단기를 지닌 형성된 아이오도에폭사이드 코폴리머는 80-85%의 수율로 얻어진다. 이 반응은 개시제의 첨가가 90℃에서 수행될 경우 170℃까지 온도 상승이 있는 발열 반응일 수 있다. 아이오딘 원자의 환원은 알코올 말단기의 생성에 대해 앞서 기술된 바와 같이 Bu<sub>3</sub>SnH 및 AIBN의 존재 하에서 수행될 수 있다.

[0360] 또 다른 구체예에 따르면, -O-CH<sub>2</sub>-에폭사이드 말단기를 -O-CH<sub>2</sub>-사이클로카보네이트 말단기로 변환시키도록 에폭사이드 말단기의 탄산염화(carbonatation)가 수행될 수 있으며, 여기서 "사이클로카보네이트"는 하기 기를 나타낸다:



[0361]

[0362]

반응은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 에폭사이드화된 코폴리머가 DMF 중에 용해될 수 있고, 이에 브롬화리튬(LiBr/코폴리머 비율 = 1/20)이 첨가되어 가압 하의 반응기에 배치될 수 있다. 폐쇄 후, 반응기는 15 bar의 CO<sub>2</sub>로 가압된 후, 16 시간 동안 교반하면서 80℃로 가열될 수 있다. 반응 후, 오토클레이브 (autoclave)는 냉각되고, 과잉의 가스가 배기될 수 있다. DMF는 감압 하에서 제거될 수 있다. 요망하는 코폴리머가 큰 과량의 냉각된 펜탄으로부터 침전될 수 있다. 분말이 침전되면(즉, 특히, 폴리(VDF-코-테트라플루오로프로펜) 코폴리머 중 VDF의 함량이 85%를 초과하면), 코폴리머는 여과될 수 있다. 20% 초과 1234 단위의 함량에 대해, 플라스크 벽에 달라 붙은 무정형 왁스가 일반적으로 얻어질 수 있다. 과잉 펜탄이 제거될 수 있고, 이후 벽에 달라 붙어 있는 코폴리머가 아세톤에 용해되고, 과량의 펜탄으로부터 재침전되고, 일정 중량으로 건조되고, 끝으로 <sup>1</sup>H 및 <sup>19</sup>F NMR에 의해 특징화될 수 있다.

[0363]

또 다른 구체예에 따르면, 앞서 기술된 알코올 말단기는 비닐 에테르 -O-CH=CH<sub>2</sub> 말단기로 변환될 수 있다.

[0364]

이러한 변환은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 팔라듐 아세테이트 및 1,10-페난트롤린(약간 과량으로)이 디클로로메탄 중에 별도로 용해되고, 15분 동안 20℃에서 Schlenk 튜브에서 혼합될 수 있다. 이 용액, 앞서 기술된 알코올 말단기를 지닌 폴리(VDF-코-1234) 코폴리머 및 큰 과량의 비닐옥시에탄(또는 에틸 비닐 에테르, 20배 더 많은)이 가압 반응기에 배치될 수 있다. 이 오토클레이브가 폐쇄되고, 반응 혼합물이 48 시간 동안 60℃에서 교반되면서 가열될 수 있다. 휘발성 시약이 회전 증발기로 제거될 수 있다. 미정제 생성물이 큰 과량의 디에틸 에테르/디메틸 카보네이트로 희석되고, 촉매가 침전되고, 여과될 수 있다. 디에틸 에테르를 증발시킨 후, 형성되는 코폴리머는 큰 과량의 냉각된 펜탄으로부터 침전되고, 건조된 후 <sup>1</sup>H NMR 분광법에 의해 분석될 수 있으며, 이는 4.16에서 비닐 에테르 말단기의 특징적인 신호를 나타낸다(dd, CHH=CH-O, <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 1.64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.27 Hz, 2H) 및 6.51(ddt, CH<sub>2</sub>=CH-O, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 6.82 Hz, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.27 Hz, <sup>4</sup>J = 0.51 Hz, 1H).

[0365]

또 다른 구체예에 따르면, 앞서 기술된 알코올 말단기는 알콕시실란 말단기로, 예를 들어 트리알콕시실란 말단기(예를 들어 트리(메)에톡시실란) 또는 디알콕시메틸실란 말단기(예를 들어 디(메)에톡시메틸실란) 또는 알콕시디메틸실란 말단기(예를 들어, (메)에톡시디메틸실란)로 변환된다.

[0366]

이러한 변환은 예를 들어, 하기와 같이 수행될 수 있다. 과량의 비닐트리알콕시실란(또는 비닐디알콕시메틸실란 또는 비닐알콕시디메틸실란), 예컨대 비닐트리에톡시실란(또는 비닐디에톡시메틸실란 또는 비닐에톡시디메틸실란)은 90℃에서 벤조일 퍼옥사이드 및 아이오도 코폴리머의 존재 하에, 또는 바람직하게는 약 74℃에서 3차부틸 퍼옥시피발레이트의 존재하에 1 내지 5 시간 동안 교반될 수 있다. 상기 과량은 아이오딘 원자의 수의 함수로서 조절될 수 있다: 예를 들어, 2개의 아이오딘 원자에 대해 3, 2개의 아이오딘 원자에 대해 4, 및 4개의 아이오딘 원자에 대해 5-6의 과량으로). 이 반응은 이 반응은 개시제의 첨가가 90℃에서 수행될 경우 170℃까지 온도 상승이 있는 발열 반응일 수 있다.

[0367]

따라서, 바람직한 작용성 말단기는 하기 기체이다:

[0368]

- X1: -CH<sub>2</sub>-CHI-CH<sub>2</sub>-OH;

[0369]

- X2: -CH<sub>2</sub>-CHI-CH<sub>2</sub>-OAc;

[0370]

- X3: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH;

[0371]

- X4: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH;

[0372]

- X5: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-CH=CH<sub>2</sub>;

[0373]

- X6: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-CH=CH<sub>2</sub>;

- [0374] - X7:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ;
- [0375] - X8:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ;
- [0376] - X9:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_3$ ;
- [0377] - X10:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ;
- [0378] - X11:  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ;
- [0379] - X12:  $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;
- [0380] - X13:  $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;
- [0381] - X14:  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -에폭사이드,
- [0382] - X15:  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -사이클로카보네이트,
- [0383] - X16:  $\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$  또는  $\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_2\text{CH}_3$  또는  $\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})(\text{CH}_3)_2$  (R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기를 나타냄).
- [0384] 따라서 본 발명에 따른 특정 코폴리머는 하기 코폴리머이다:
- [0385] - P-I-1:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X1}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0386] - P-I-2:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X2}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0387] - P-I-3:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X3}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0388] - P-I-4:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X4}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0389] - P-I-5:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X5}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0390] - P-I-6:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X6}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0391] - P-I-7:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X7}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0392] - P-I-8:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X8}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0393] - P-I-9:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X9}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0394] - P-I-10:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X10}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0395] - P-I-11:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X11}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0396] - P-I-12:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X12}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0397] - P-I-13:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X13}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0398] - P-I-14:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X14}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0399] - P-I-15:  $\text{R}_f^1 = \text{F}-(\text{CF}_2)_{2n}$  및  $\text{X}=\text{X15}$ 인 화학식(I)의 코폴리머;



- [0400] - P-I-16:  $R_f^1 = F-(CF_2)_{2n}$  및  $X=X16$ 인 화학식(I)의 코폴리머;
- [0401] - P-II-1:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X1$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0402] - P-II-2:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X2$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0403] - P-II-3:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X3$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0404] - P-II-4:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X4$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0405] - P-II-5:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X5$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0406] - P-II-6:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X6$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0407] - P-II-7:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X7$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0408] - P-II-8:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X8$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0409] - P-II-9:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X9$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0410] - P-II-10:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X10$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0411] - P-II-11:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X11$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0412] - P-II-12:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X12$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0413] - P-II-13:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X13$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0414] - P-II-14:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X14$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0415] - P-II-15:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X15$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0416] - P-II-16:  $R_f^2 = (CF_2)_{2n}$  및  $X=X16$ 인 화학식(II)의 코폴리머;
- [0417] - P-IIIa-1:  $X=X1$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0418] - P-IIIa-2:  $X=X2$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0419] - P-IIIa-3:  $X=X3$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0420] - P-IIIa-4:  $X=X4$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0421] - P-IIIa-5:  $X=X5$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0422] - P-IIIa-6:  $X=X6$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0423] - P-IIIa-7:  $X=X7$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0424] - P-IIIa-8:  $X=X8$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0425] - P-IIIa-9:  $X=X9$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0426] - P-IIIa-10:  $X=X10$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0427] - P-IIIa-11:  $X=X11$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;

- [0428] - P-IIIa-12:  $X=X_{12}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0429] - P-IIIa-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0430] - P-IIIa-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0431] - P-IIIa-14:  $X=X_{14}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0432] - P-IIIa-15:  $X=X_{15}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0433] - P-IIIa-16:  $X=X_{16}$ 인 화학식(IIIa)의 코폴리머;
- [0434] - P-IIIb-1:  $X=X_1$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0435] - P-IIIb-2:  $X=X_2$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0436] - P-IIIb-3:  $X=X_3$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0437] - P-IIIb-4:  $X=X_4$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0438] - P-IIIb-5:  $X=X_5$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0439] - P-IIIb-6:  $X=X_6$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0440] - P-IIIb-7:  $X=X_7$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0441] - P-IIIb-8:  $X=X_8$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0442] - P-IIIb-9:  $X=X_9$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0443] - P-IIIb-10:  $X=X_{10}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0444] - P-IIIb-11:  $X=X_{11}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0445] - P-IIIb-12:  $X=X_{12}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0446] - P-IIIb-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0447] - P-IIIb-14:  $X=X_{14}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0448] - P-IIIb-15:  $X=X_{15}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0449] - P-IIIb-16:  $X=X_{16}$ 인 화학식(IIIb)의 코폴리머;
- [0450] - P-IIIc-1:  $X=X_1$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0451] - P-IIIc-2:  $X=X_2$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0452] - P-IIIc-3:  $X=X_3$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0453] - P-IIIc-4:  $X=X_4$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0454] - P-IIIc-5:  $X=X_5$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0455] - P-IIIc-6:  $X=X_6$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0456] - P-IIIc-7:  $X=X_7$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0457] - P-IIIc-8:  $X=X_8$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0458] - P-IIIc-9:  $X=X_9$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0459] - P-IIIc-10:  $X=X_{10}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0460] - P-IIIc-11:  $X=X_{11}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0461] - P-IIIc-12:  $X=X_{12}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0462] - P-IIIc-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0463] - P-IIIc-14:  $X=X_{14}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;



- [0464] - P-IIIc-15:  $X=X_{15}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0465] - P-IIIc-16:  $X=X_{16}$ 인 화학식(IIIc)의 코폴리머;
- [0466] - P-IIId-1:  $X=X_1$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0467] - P-IIId-2:  $X=X_2$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0468] - P-IIId-3:  $X=X_3$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0469] - P-IIId-4:  $X=X_4$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0470] - P-IIId-5:  $X=X_5$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0471] - P-IIId-6:  $X=X_6$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0472] - P-IIId-7:  $X=X_7$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0473] - P-IIId-8:  $X=X_8$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0474] - P-IIId-9:  $X=X_9$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0475] - P-IIId-10:  $X=X_{10}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0476] - P-IIId-11:  $X=X_{11}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0477] - P-IIId-12:  $X=X_{12}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0478] - P-IIId-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0479] - P-IIId-14:  $X=X_{14}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0480] - P-IIId-15:  $X=X_{15}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0481] - P-IIId-16:  $X=X_{16}$ 인 화학식(IIId)의 코폴리머;
- [0482] - P-IIIE-1:  $X=X_1$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0483] - P-IIIE-2:  $X=X_2$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0484] - P-IIIE-3:  $X=X_3$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0485] - P-IIIE-4:  $X=X_4$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0486] - P-IIIE-5:  $X=X_5$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0487] - P-IIIE-6:  $X=X_6$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0488] - P-IIIE-7:  $X=X_7$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0489] - P-IIIE-8:  $X=X_8$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0490] - P-IIIE-9:  $X=X_9$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0491] - P-IIIE-10:  $X=X_{10}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0492] - P-IIIE-11:  $X=X_{11}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0493] - P-IIIE-12:  $X=X_{12}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0494] - P-IIIE-13:  $X=X_{13}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0495] - P-IIIE-14:  $X=X_{14}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0496] - P-IIIE-15:  $X=X_{15}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0497] - P-IIIE-16:  $X=X_{16}$ 인 화학식(IIIE)의 코폴리머;
- [0498] - P-IIIf-1:  $X=X_1$ 인 화학식(IIIf)의 코폴리머;
- [0499] - P-IIIf-2:  $X=X_2$ 인 화학식(IIIf)의 코폴리머;

- [0500] - P-III f-3:  $X=X3$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0501] - P-III f-4:  $X=X4$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0502] - P-III f-5:  $X=X5$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0503] - P-III f-6:  $X=X6$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0504] - P-III f-7:  $X=X7$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0505] - P-III f-8:  $X=X8$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0506] - P-III f-9:  $X=X9$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0507] - P-III f-10:  $X=X10$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0508] - P-III f-11:  $X=X11$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0509] - P-III f-12:  $X=X12$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0510] - P-III f-13:  $X=X13$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0511] - P-III f-14:  $X=X14$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0512] - P-III f-15:  $X=X15$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0513] - P-III f-16:  $X=X16$ 인 화학식(III f)의 코폴리머;
- [0514] - P-III g-1:  $X=X1$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0515] - P-III g-2:  $X=X2$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0516] - P-III g-3:  $X=X3$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0517] - P-III g-4:  $X=X4$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0518] - P-III g-5:  $X=X5$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0519] - P-III g-6:  $X=X6$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0520] - P-III g-7:  $X=X7$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0521] - P-III g-8:  $X=X8$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0522] - P-III g-9:  $X=X9$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0523] - P-III g-10:  $X=X10$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0524] - P-III g-11:  $X=X11$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0525] - P-III g-12:  $X=X12$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0526] - P-III g-13:  $X=X13$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0527] - P-III g-14:  $X=X14$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0528] - P-III g-15:  $X=X15$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0529] - P-III g-16:  $X=X16$ 인 화학식(III g)의 코폴리머;
- [0530] - P-III h-1:  $X=X1$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;
- [0531] - P-III h-2:  $X=X2$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;
- [0532] - P-III h-3:  $X=X3$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;
- [0533] - P-III h-4:  $X=X4$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;
- [0534] - P-III h-5:  $X=X5$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;
- [0535] - P-III h-6:  $X=X6$ 인 화학식(III h)의 코폴리머;

- [0536] - P-IIIh-7: X=X7인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0537] - P-IIIh-8: X=X8인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0538] - P-IIIh-9: X=X9인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0539] - P-IIIh-10: X=X10인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0540] - P-IIIh-11: X=X11인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0541] - P-IIIh-12: X=X12인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0542] - P-IIIh-13: X=X13인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0543] - P-IIIh-14: X=X14인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0544] - P-IIIh-15: X=X15인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0545] - P-IIIh-16: X=X16인 화학식(IIIh)의 코폴리머;
- [0546] - P-IVa-1: X=X1인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0547] - P-IVa-2: X=X2인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0548] - P-IVa-3: X=X3인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0549] - P-IVa-4: X=X4인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0550] - P-IVa-5: X=X5인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0551] - P-IVa-6: X=X6인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0552] - P-IVa-7: X=X7인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0553] - P-IVa-8: X=X8인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0554] - P-IVa-9: X=X9인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0555] - P-IVa-10: X=X10인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0556] - P-IVa-11: X=X11인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0557] - P-IVa-12: X=X12인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0558] - P-IVa-13: X=X13인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0559] - P-IVa-14: X=X14인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0560] - P-IVa-15: X=X15인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0561] - P-IVa-16: X=X16인 화학식(IVa)의 코폴리머;
- [0562] - P-IVb-1: X=X1인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0563] - P-IVb-2: X=X2인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0564] - P-IVb-3: X=X3인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0565] - P-IVb-4: X=X4인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0566] - P-IVb-5: X=X5인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0567] - P-IVb-6: X=X6인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0568] - P-IVb-7: X=X7인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0569] - P-IVb-8: X=X8인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0570] - P-IVb-9: X=X9인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0571] - P-IVb-10: X=X10인 화학식(IVb)의 코폴리머;

- [0572] - P-IVb-11: X=X11인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0573] - P-IVb-12: X=X12인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0574] - P-IVb-13: X=X13인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0575] - P-IVb-13: X=X13인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0576] - P-IVb-14: X=X14인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0577] - P-IVb-15: X=X15인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0578] - P-IVb-16: X=X16인 화학식(IVb)의 코폴리머;
- [0579] - P-IVc-1: X=X1인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0580] - P-IVc-2: X=X2인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0581] - P-IVc-3: X=X3인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0582] - P-IVc-4: X=X4인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0583] - P-IVc-5: X=X5인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0584] - P-IVc-6: X=X6인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0585] - P-IVc-7: X=X7인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0586] - P-IVc-8: X=X8인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0587] - P-IVc-9: X=X9인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0588] - P-IVc-10: X=X10인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0589] - P-IVc-11: X=X11인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0590] - P-IVc-12: X=X12인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0591] - P-IVc-13: X=X13인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0592] - P-IVc-13: X=X13인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0593] - P-IVc-14: X=X14인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0594] - P-IVc-15: X=X15인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0595] - P-IVc-16: X=X16인 화학식(IVc)의 코폴리머;
- [0596] - P-IVd-1: X=X1인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0597] - P-IVd-2: X=X2인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0598] - P-IVd-3: X=X3인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0599] - P-IVd-4: X=X4인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0600] - P-IVd-5: X=X5인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0601] - P-IVd-6: X=X6인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0602] - P-IVd-7: X=X7인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0603] - P-IVd-8: X=X8인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0604] - P-IVd-9: X=X9인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0605] - P-IVd-10: X=X10인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0606] - P-IVd-11: X=X11인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0607] - P-IVd-12: X=X12인 화학식(IVd)의 코폴리머;

- [0608] - P-IVd-13: X=X13인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0609] - P-IVd-14: X=X14인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0610] - P-IVd-15: X=X15인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0611] - P-IVd-16: X=X16인 화학식(IVd)의 코폴리머;
- [0612] - P-IVe-1: X=X1인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0613] - P-IVe-2: X=X2인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0614] - P-IVe-3: X=X3인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0615] - P-IVe-4: X=X4인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0616] - P-IVe-5: X=X5인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0617] - P-IVe-6: X=X6인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0618] - P-IVe-7: X=X7인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0619] - P-IVe-8: X=X8인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0620] - P-IVe-9: X=X9인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0621] - P-IVe-10: X=X10인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0622] - P-IVe-11: X=X11인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0623] - P-IVe-12: X=X12인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0624] - P-IVe-13: X=X13인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0625] - P-IVe-14: X=X14인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0626] - P-IVe-15: X=X15인 화학식(IVe)의 코폴리머;
- [0627] - P-IVe-16: X=X16인 화학식(IVe)의 코폴리머.
- [0628] 본 발명의 코폴리머의 사용
- [0629] 코폴리머의 말단 작용부에 의해, 본 발명에 따른 코폴리머는 보다 높은 물 질량의 보다 복잡한 폴리머, 또는 가 교된 네트워크를 제조 가능하게 한다.
- [0630] 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 말단기는 본 발명의 코폴리머를 유리 라디칼에 노출시킴으로써 가교된 코폴리머를 제조 가능하게 한다. 유리 라디칼의 소스(source)는 예를 들어, 광개시제(UV 조사에 민감한 개시제) 또는 유기 퍼옥사이드의 열 분해일 수 있다. 광개시제의 예는 Ciba Specialty Chemicals로부터의 화합 물 Darocur® 1173, Irgacure® 819 및 Irgacure® 807이다. t-부틸 퍼옥시피발레이트는 적합한 유기 퍼옥사 이드의 예이다. 본 발명의 코폴리머, 유리 라디칼의 소스 및 임의로 충전제(카본 블랙, 플루오로폴리머 분말, 미네랄 충전제, 등), 염료, 및 그 밖의 애주번트(adjuvants)가 함께 혼합될 수 있고, 가교가 경우에 따라 UV 조 사 또는 열 노출에 의해 개시될 수 있다.
- [0631] 유사하게, 아민 말단기를 지닌 본 발명에 따른 코폴리머는 1) 그 자체로 알려진 방식으로, 폴리아미드, 또는 2) 비스(사이클로카보네이트) 텔레켈릭(telechelic) 생성물로부터 (및, 유사하게는 이소시아네이트 시약에 비례하 여) 폴리우레탄, 또는 3) 에폭시 수지를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0632] 유사하게, 아지드 말단기를 지닌 본 발명에 따른 코폴리머는 알킨 또는 시아노 유도체와의 중축합, 가교 또는 중부가 반응을 수행하는데 사용될 수 있다.
- [0633] 유사하게, 트리알콕시실란 말단기를 지닌 본 발명에 따른 코폴리머는 산 활성화(예컨대, 염산, 설펡산 또는 메 탄설펡산)에 의한 졸-겔 공정을 통해 가교 반응을 수행하는데 사용될 수 있다.
- [0634] 실시예
- [0635] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않으면서 예시한다.

- [0636] 실시예 1 - 물질 및 방법
- [0637] 사용된 제품의 성질 및 제조사 하기와 같다:
- [0638] - 3차-부틸 퍼옥시피발레이트(TBPPI), 3차-아밀 퍼옥시피발레이트, 비스(3차-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트: Akzo Nobel(Compiègne, France);
- [0639] - VDF 및 1234yf(Arkema);
- [0640] - 1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄( $C_4F_5H$ ): Solvay Fluor(Tavaux, France);
- [0641] - 1-아이오도퍼플루오로헥산( $C_6F_{13}I$ )(99% 순수): Elf Atochem; 이 제품은 소듐 티오설페이트로 처리되고, 마그네슘 설페이트 상에서 건조된 후, 사용 전에 증류된다;
- [0642] - 1,6-디아아이오도퍼플루오로헥산(Fluorochem);
- [0643] - 칼륨 퍼설페이트  $K_2S_2O_8$ (99% 순수), 알릴 알코올, 트리부틸틴 하이드라이드( $Bu_3SnH$ ), 아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 디메틸 카보네이트(DMC), 펜탄, 아세톤(분석 등급), 아세토니트릴(분석 등급), 메탄올(분석 등급), 메틸 에틸 케톤(MEK), 테트라하이드로푸란(THF, 분석 등급) 및 수소화칼슘(99% 순수 분말): Sigma-Aldrich(Saint Quentin-Fallavier, France);
- [0644] - 중수소화된 용매: Euriso-top(Grenoble, France)(99.8% 초과 순도).
- [0645] 핵 자기 공명(NMR)에 의한 특징화: NMR 스펙트럼을 Bruker AC 400 기계로 기록하였다. 중수소화된 클로로포름, d6-N,N-디메틸 설펡사이드 및 d6-아세톤이 용매로서 사용된다. 테트라메틸실란(TMS) 또는  $CFC_3$ 을  $^1H$  및  $^{19}F$  핵에 대한 기준으로서 사용하였다. 커플링 상수(coupling constant) 및 화학적 이동이 각각 Hz 및 ppm 단위로 제시된다.  $^1H$  및  $^{13}C$ (또는 각각  $^{19}F$ ) 스펙트럼을 기록하기 위한 실험 조건은 하기와 같다: 경사각(tilt angle)  $90^\circ$  (또는, 각각  $30^\circ$ ), 획득 시간 4.5 s(또는, 각각, 0.7 s), 펄스 지연 2 s(또는, 각각, 2 s), 128 스캔(또는, 각각, 512), 및  $^{19}F$  NMR에 대한 펄스 폭 5 s.
- [0646] 푸리에 변환 적외선 분광법에 의한 특징화:  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 의 오차로  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 범위를 갖는 Thermoscientific Nicolet 6700 FT-IR 기계에서 측정하였다.
- [0647] 크기 배제 크로마토그래피: 크기 배제 크로마토그램(size exclusion chromatogram)(SEC) 또는 겔 투과 크로마토그램(gel permeation chromatogram)(GPC)을 Agilent Technologies로부터의, 이의 소프트웨어(Cirrus)를 갖는 GPC 50 멀티-검출기로 얻었다. 용리제로서 THF, 실온에서  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 유량으로, 두 개의 PL1113-6300 ResiPore  $300 \times 7.5\text{ mm}$  컬럼을 사용하였다( $200 < M_w < 20,000,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 소정 굴절률(390-LC PL0390-0601), 및 광산란(두 개의 산란각이  $15^\circ$  및  $90^\circ$  인 PL0390-0605390 LC)을 갖는 점도측정 모세관 검출기를 사용하였다(PL0390-06034). 코폴리머가 높은 비율의 VDF를 함유하는 경우, 폴리스티렌 또는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 표준으로 보정(calibration)을 수행하고, 이 두번째 경우에, 사용되는 용리제는 DMF이다. 샘플 농도는 약 1 질량%였다.
- [0648] 열중량 분석: TA Instruments로부터의 TGA 105 51 기계로, 공기 중에서, 실온에서 최고  $550^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 가열 속도로 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 샘플 질량은 10 내지 15 mg이었다.
- [0649] 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimetry): 시차 주사 열량계(DSC) 분석을 질소 대기 하에,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 Proteus 소프트웨어가 구비된 Netzsch 200F3 기계로 수행하였다. 온도 범위는  $-50$  내지  $+200^\circ\text{C}$ 였다. 시스템은 인듐 및 n-헥산을 사용하여 온도-보정된다. 샘플 질량은 약 10 mg이었다. 두번째 통과(passage)가 발열 용량의 증가에서 변곡점인 것으로 정의되는 유리 전이 온도로 이어지는 반면, 용융점은 발열 신호의 최대치에 의해 결정된다.
- [0650] 오토클레이브(Autoclave): 반응을 마노미터, Hastelloy 기계식 앵커, 파열 판(3000 psi) 및 유입구 및 유출구 밸브가 구비된 Hastelloy Parr 160 mL 오토클레이브(HC 276)에서 수행하였다. 전자 장치가 교반 및 가열을 조절하고 제어하였다. 반응 전에, 오토클레이브를 누출이 있는지 확인하기 위해 30 bar의 질소에 의한 가압 하에 두었다. 이후, 오토클레이브를 40분 동안 진공( $10\text{--}2\text{ mbar}$ ) 하에서 컨디셔닝시켜 임의의 미량의 산소를 제거하

였다. 액체 상(용해된 고형물을 지닌)을 깔때기를 통해 도입시킨 후, 가스(1234yf, 및 다음에 VDF)를 이중 칭량하여 전달하였다(가스의 오토클레이브로의 도입 전 및 후 중량 차 측정). 이후, 반응 혼합물을 기계적으로 교반하고, 적어도 4-6 시간 동안 74℃ 또는 80℃에서 가열하였다. 반응 후, 오토클레이브를 얼음으로 냉각시키고, 탈기시켜 미반응된 가스를 방출시켰다. 오토클레이브를 개방한 후, 생성물을 아세톤 중에 용해시키고, 회전 증발기로 농축시키고, 냉각된 펜탄(또는 물)으로부터 침전시키고, 여과시켰다. 필요한 경우, 두번째 침전을 수행하였다. 이후, 생성물을 일정 중량으로 12 시간 동안 60℃에서 진공(10 mbar) 하에서 건조시킨 후, SEC 및  $^1\text{H}$  및  $^{19}\text{F}$  NMR 분광학에 의해 특징화하였다.

[0651] 실시예 2 - 아이오도 폴리(VDF-코-1234yf) 코폴리머의 제조

[0652]  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.022 mol, 6.012 g),  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ (0.0336 mol, 15.02 g) 및 탈염수(60.0 g)를 오토클레이브 내에 도입한 후; 1234yf(0.039138 mol, 4.5 g) 및 VDF(0.3438 mol, 22.00 g)를 첨가하였다. 오토클레이브를 30, 40, 50, 60 및 70℃에서 5분 평형을 갖는 가열 프로파일에 따라 80℃로 가열하였다. 약 5℃의 작은 발열(63 bar의 최대 압력  $P_{\text{max}}$ 로 유도)이 관찰되고, 58 bar로의 압력 강하가 이어졌다. 14 시간 동안 반응시킨 후, 오토클레이브를 약 60분 동안 얼음조에 넣고, 미반응된 VDF 및 1234yf를 방출시켰다. 오토클레이브를 개방시킨 후, 생성물을 MEK로 추출하고, 이후 빙냉된 펜탄으로부터 침전시키고, 여과하고, 진공 하에 건조시켰다. 백색 분말(20.7 g)을 78-80%의 수율로 얻었다. 폴리(VDF-코-1234yf) 코폴리머는 여러 극성 용매, 예컨대 아세톤, DMF, THF, MEK 및 DMSO 중에 가용성이다.

[0653] 특정 변형예에서, TBPPI를 개시제로서  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  대신에 사용하고, VDF, 1234yf, 개시제 및 아이오도 제제의 농도를 조절하였다. 하기 표는 수행된 시험 및 얻어진 결과를 요약한 것이다:

	시험 1	시험 2	시험 3	시험 4	시험 5
공정 타입	용액	용액	용액	에멀전	에멀전
가스 혼합물 중 VDF의 함량 (mol%)	80	80	75	90	84
가스 혼합물 중 1234yf의 함량 (mol%)	20	20	25	10	16
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 의 함량 (mol%)	5	13	25	36	16
개시제 (mol%)	TBPPI (5)	TBPPI (5)	TBPPI (10)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5)
수율 (%)	72	75	77	78	80
코폴리머 중 VDF의 함량 (mol%)	67	72	69	86	71
코폴리머 중 1234yf의 함량	33	28	31	14	29
코폴리머 중 $\text{CF}_2$ 말단기 (%)	0	0	0	3	22
코폴리머 중 $\text{CH}_2$ 말단기 (%)	0	0	0	25	8
코폴리머 중 $\text{CFCF}_3$ 말단기 (%)	0	0	0	7	6
코폴리머의 수평균 몰 질량 (g/mol)	3900	4100	2600	2300	4900
다분산 지수	1.68	1.32	1.33	1.32	1.68
분해 온도(℃)	360	365	290	300	195
유리 전이 온도(℃)	-18	-20	-26	-27	-25
용융점(℃)	126	115	121	100	117
결정화 온도(℃)	106	40	71	79	90

[0654]

[0655] 상기 표에서, 코폴리머의 조성은 NMR에 의해 결정되고, 물질량은 PS 또는 PMMA로 보정된 SEC(이는 또한 다분산 지수를 결정 가능하게 함)에 의해 결정되고, 분해 온도(10%)는 공기 중에서 10℃/min로 TGA에 의해 결정되고,



유리 전이 온도, 용융점, 및 결정화 온도는 DSC에 의해 결정되었다.

[0656] 시험 5의 코폴리머의  $^{19}\text{F}$  NMR 스펙트럼이 도 1에 보여진다. 이 코폴리머의 IR 스펙트럼은 도 2에 보여진다.

[0657] 실시예 3 - 비스(아이오도하이드린)-작용성화된 P(VDF-코-1234yf)의 제조

[0658] 실시예 2의 디아이오도 폴리(VDF-코-1234yf) 올리고머(5.0 g, 8.0 mmol), 알릴 알코올(2.78 g, 47.8 mmol) 및 무수 아세트니트릴(50 mL)을 응축기 및 자석 교반기가 구비된 100 mL 2목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 80°C로 가열하였다. AIBN(0.262 g, 1.6 mmol)을 첨가 간에 45분의 간격으로 10회 투여(각각 26 mg)로 첨가하였다. 반응을 약 20 시간에 걸쳐 80°C에서 질소 대기 하에 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 탈지면을 통해 여과하고, 과잉 용매를 회전 증발기(40°C/20 mmHg)로 제거하였다. 점성의 황색을 띤 액체를 얻었으며, 이를 일정 중량으로 건조시켰다(40°C/0.01 mbar). 비스(아이오도하이드린) 텔레켈릭 폴리(VDF-코-1234yf) 코폴리머를 90%의 수율로 얻었다.

[0659] 알릴 알코올 대신에 운테실레놀로 유사한 반응을 수행하여, 비스(아이오도) 텔레켈릭 폴리(VDF-코-1234yf) 마크로디올을 얻었다.

[0660] 실시예 5 - 디올-작용성화된 P(VDF-코-1234yf)의 제조

[0661] 실시예 3의 비스(아이오도하이드린) P(VDF-코-1234yf)(3.50 g, 0.85 mmol), 트리부틸틴 하이드라이드(4.48 g, 15.37 mmol) 및 아세트니트릴(50 mL)을 응축기 및 자석 교반기가 구비된 250 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 70°C로 가열하였다. AIBN(0.50 g, 3.003 mmol)을 첨가 간에 60분의 간격으로 10회 투여로 첨가하였다. 반응을 약 10 시간에 걸쳐 70°C에서 질소 대기 하에 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, KF(0.61 g, 10 mmol)를 50 mL의 디에틸 에테르와 함께 첨가하였다. 이후, 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 혼합물을 여과하여 고형물, 예컨대  $\text{Bu}_3\text{SnK}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnF}$  및  $\text{Bu}_3\text{SnI}$ 를 제거하였다. 용매를 회전 증발기(40°C/20 mmHg)로 제거하고, 미정제 생성물을 50 mL의 2-부타논 중에 용해시킨 후, 물( $2 \times 50$  mL)로 세척하였다. 유기 층을  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조시킨 후, 여과하였다. 2-부타논을 회전 증발기로 부분적으로 제거하고, 잔류물을 냉각된 펜탄으로부터 침전시켰다. 혼합물을 12 시간 동안 4°C에서 저장한 후, 펜탄을 침전물로부터 따라내었다. 잔류 용매를 진공 하에 증발시키고, 얻어진 점성의 황색을 띤 액체를 일정 중량으로 건조시켰다(40°C/0.01 mbar). 생성물을 82%의 전체 수율로 얻었다.

[0662] 이 코폴리머의 NMR 및 IR 스펙트럼이 도 3, 4 및 5에 보여진다.