 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2012-0017057 <b>(43) 공개일자</b> 2012년02월27일
<p>(51) Int. Cl.  <i>B01J 31/02</i> (2006.01) <i>B01J 31/12</i> (2006.01)  <i>C07C 41/03</i> (2006.01) <i>C07C 43/11</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7028503</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년04월30일          심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년11월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2010/033130</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/127221          국제공개일자 2010년11월04일</p> <p>(30) 우선권주장          12/432,825 2009년04월30일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인          이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니          미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시          마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자          스위트맨, 칼, 제이.          미국 19803 델라웨어주 월밍톤 웰링톤 로드 8          백커, 스코트, 앤드류          미국 19147 펜실베이니아주 필라델피아 #204 에스.          씨드 스트리트 715</p> <p>(74) 대리인          김영, 양영준, 양영환</p>

전체 청구항 수 : 총 12 항

#### (54) 플루오르화된 알코올의 알콕실화

#### (57) 요약

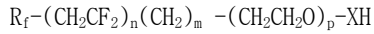
플루오르화된 알킬알콕실레이트, 및 적어도 하나의 플루오르화된 알코올이 알칼리 금속 боро하이드라이드 및 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 적어도 하나의 알킬렌 에폭사이드와 접촉되는 그 제조 방법.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

화학식 (1a):

[화학식 (1a)]



(여기서,

$R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

$n$ 은 0 내지 4이며;

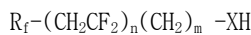
$X$ 는 0이고;

$m$ 은 1 내지 6의 정수이며;

$p$ 는 1 내지 약 40의 정수임)의 화합물의 제조 방법으로서,

화학식 (4)의 플루오르화된 알코올:

[화학식 (4)]



(여기서,

$R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

$n$ 은 0 내지 4의 정수이며;

$m$ 은 1 내지 6의 정수이며;

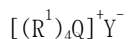
$X$ 는 0임)

을 (1) 적어도 하나의 알칼리 금속 보로하이드라이드 및 (2) 적어도 하나의 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서, 2개 내지 10개 탄소 원자를 가진 알킬렌 옥사이드, 또는 상기 알킬렌 옥사이드의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 유기 4차 염이 화학식 (2):

[화학식 (2)]



(여기서,

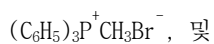
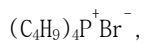
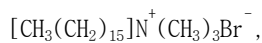
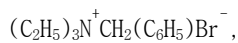
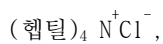
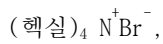
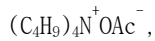
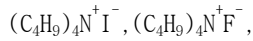
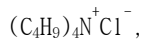
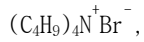
$Q$ 는 질소, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되며;

각각의  $R^1$ 은  $C_1$  내지  $C_{16}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  알크아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아르알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  사이클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  플루오로알킬 라디칼, 및 선택적으로 불소를 함유하며 선택적으로 알킬로 치환된  $C_1$  내지  $C_{16}$  방향족 카르보사이클릭으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 다만 4개의  $R^1$  부분 내의 탄소 원자의 총수는 적어도 16이며;

$Y$ 는 할로젠 또는 카르보에톡시 라디칼임을 갖는 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 유기 4차 염은



$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 촉매 내의 알칼리 금속 боро하이드라이드 대 플루오르화된 알코올의 몰비는 약 0.005:1 내지 약 0.25:1인 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 4차 염 내의 부분 Q 대 알칼리 금속 боро하이드라이드의 촉매 내의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 3:1인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 촉매 시스템은 알칼리 금속 할라이드, 알칼리 토금속 할라이드, 원소 할로젠, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로젠 공급원을 추가로 포함하며, 할로젠 공급원 대 알칼리 금속 боро하이드라이드의 몰비는 약 0.01:1 내지 약 300:1인 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 다이-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 트라이-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 테트라-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르, 에틸렌 옥사이드 환형 헥사머, 에틸렌 옥사이드 환형 펜타머 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매에서 실시되는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 접촉은 약 100℃ 내지 약 145℃의 온도에서, 그리고 대기압 내지 약  $791 \times 10^3 \text{ Pa}$  (100 psig)의 압력에서 실시되는 방법.

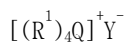
#### 청구항 9

(1) 알칼리 금속 боро하이드라이드 및 (2) 적어도 하나의 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 유기 4차 염은 화학식 (2):

[화학식 (2)]



(여기서,

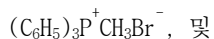
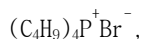
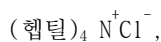
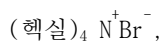
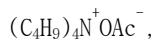
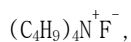
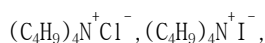
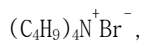
Q는 질소, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택되며;

각각의  $R^1$ 은  $C_1$  내지  $C_{16}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  알크아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아르알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  사이클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  플루오로알킬 라디칼, 및 선택적으로 불소를 함유하며 선택적으로 알킬로 치환된  $C_1$  내지  $C_{16}$  방향족 카르보사이클릭으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 다만 4개의  $R^1$  부분 내의 탄소 원자의 총수는 적어도 16이며;

Y는 할로겐 또는 카르보에톡시 라디칼임을 갖는 촉매 시스템.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 유기 4차 염은



$(C_6H_5)_3P^+ CH_2(C_6H_5) Br^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 촉매 시스템.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 알칼리 금속 할라이드, 알칼리 토금속 할라이드, 원소 할로겐, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로겐 공급원을 추가로 포함하는 촉매 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플루오르화된 알킬알콕실레이트, 및 플루오르화된 알코올이 유기 4차 염 및 알칼리 금속 보로하이드라이드를 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 알킬렌 에폭사이드와 접촉되는 그 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 알코올 알콕실레이트를 함유한 재료는 매우 다양한 산업 응용, 예를 들어 비이온 계면활성제에서 사용되어 왔다. 그들은 전형적으로 하나 이상의 촉매의 존재하에서 알코올과 알킬렌 에폭사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드(즉, 옥시란) 또는 프로필렌 옥사이드(즉, 2-메티옥시란)의 반응에 의해 제조된다. 플루오르화된 알킬기를 포함하는 알코올과 알킬렌 에폭사이드의 반응에 의해 제조되는 플루오르화된 알킬알콕실레이트는 중요한 부류의 재료이다. 플루오르화된 알킬알콕실레이트는 폴리비닐클로라이드(PVC) 필름, 전기화학 전지, 및 다양한 사진 및 기타 코팅의 제조를 비롯한 다양한 분야에서 비이온 계면활성제로서의 사용을 비롯한 몇몇 산업 응용에서 특히 유용하다.

[0003] 플루오르화된 알코올의 알콕실화를 위한 공지의 촉매 시스템과 방법은 삼불화붕소 또는 사불화규소와 같은 루이스 산을 단독으로 또는 금속 하이드라이드, 플루오라이드, 알킬 또는 알콕사이드와 조합하여 사용하는 것을 포함한다. 불행하게도, 그러한 산성 재료는 또한 알킬렌 에폭사이드의 이량체화와 같은 부반응을 촉매하여 알킬알콕실화 동안 다이옥산을 형성한다. 촉매와 같은 강한 염기를 단독으로 사용하는 것은 플루오르화된 알코올의 알콕실화를 위해 만족스럽지 못하다.

[0004] 미국 특허 제5,608,116호는 플루오로알킬알콕실레이트의 제조 방법을 개시하는데, 여기서 일반 구조식  $R_fCH_2CH_2OH$ (여기서  $R_f$ 는 최대 30개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기임)를 가진 퍼플루오로알킬에탄올의 상업적 혼합물이 요오드 공급원과 알칼리 금속 보로하이드라이드를 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 알콕실화된다.

[0005] 8개 이상의 탄소를 가진 장쇄 퍼플루오로알킬기로부터 유도된 플루오르화된 재료는 비싸다. 따라서, 장쇄 퍼플루오로알킬기에 비하여 동일하거나 더 나은 성능을 제공할 수 있는 단쇄 플루오르화된 기 및 부분 플루오르화된 기의 사용을 통해 불소 함량을 감소시키는 것이 바람직하다. 미국 특허 제5,608,116호에 개시된 촉매 시스템은 단쇄 또는 부분 플루오르화된 기를 가진 알코올의 알콕실화를 위해 만족스럽지 못하다. 이러한 촉매 시스템은 단쇄 또는 부분 플루오르화된 기를 가진 알코올이 이용될 경우 낮은 반응성과 열등한 반응 속도의 문제점을 갖는다.

[0006] 단쇄 또는 부분 플루오르화된 기를 가진 알코올의 알콕실화에서 바람직한 반응성을 제공하는 촉매 시스템을 이용하는 방법이 필요하다. 본 발명은 그러한 방법과 생성되는 플루오르화된 알킬알콕실레이트를 제공한다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 화학식(1a):

[0008] [화학식(1a)]

[0009]  $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-(CH_2CH_2O)_p-XH$

[0010] (여기서,

[0011]  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

[0012]  $n$ 은 0 내지 4이며

[0013]  $X$ 는 0이고;

[0014]  $m$ 은 1 내지 6의 정수이며;

[0015]  $p$ 는 1 내지 약 40의 정수임)의 화합물의 제조 방법을 포함하며,

[0016] 이 방법은 화학식 (4):

[0017] [화학식 (4)]

- [0018]  $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-XH$
- [0019] (여기서,
- [0020]  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;
- [0021]  $n$ 은 0 내지 4이며
- [0022]  $m$ 은 1 내지 6의 정수이며;
- [0023]  $X$ 는 0임)
- [0024] 의 플루오르화된 알코올을, (1) 적어도 하나의 알칼리 금속 보로하이드라이드 및 (2) 적어도 하나의 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서, 2개 내지 10개 탄소 원자를 가진 알킬렌 옥사이드, 또는 상기 알킬렌 옥사이드의 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함한다. 선택적으로 알칼리 금속 할라이드, 알칼리 토금속 할라이드, 원소 할로젠, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 할로젠 공급원이 촉매에 존재한다.
- [0025] 본 발명은 (1) 알칼리 금속 보로하이드라이드 및 (2) 적어도 하나의 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템을 추가로 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 모든 상표명은 본 명세서에서 대문자로 나타낸다.
- [0027] 본 발명은 하기 화학식 (1)의 플루오르화된 알킬알콕실레이트의 제조 방법을 포함한다:
- [0028] [화학식 (1)]
- [0029]  $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-(CH_2CH_2O)_p-XH$
- [0030] (여기서,
- [0031]  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;
- [0032]  $n$ 은 1 내지 4의 정수이며;
- [0033]  $X$ 는 0이고;
- [0034]  $m$ 은 1 내지 6의 정수이며;
- [0035]  $p$ 는 1 내지 약 40의 정수임).
- [0036] 화학식 (1)의 바람직한 화합물은  $R_f$ 가 4개 또는 6개 탄소를 가진 퍼플루오로알킬인 것들이다.  $m$ 이 1 내지 4이거나, 더욱 바람직하게는 2 내지 4인 화학식 (1)의 화합물 또한 바람직하다.  $p$ 가 1 내지 약 30, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 4 내지 13의 정수인 화학식 (1)의 화합물 또한 바람직하다.
- [0037] 화학식 (1)의 화합물은  $R_f(CH_2CF_2)_n-$  부분(여기서  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자를 가진 짧은 퍼플루오로알킬기 임)을 함유한 적어도 하나의 부분 플루오르화된 알코올이 알칼리 금속 보로하이드라이드 및 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 알킬렌 에폭사이드와 접촉되는 방법에 의해 제조된다. 제조 방법의 상세 사항은 후술된다.
- [0038] 화학식 (1)의 플루오르화된 알킬알콕실레이트는 폴리비닐클로라이드(PVC) 필름, 전기화학 전지, 및 다양한 사진 코팅의 제조에서 비이온 계면활성제로서의 사용을 비롯한 몇몇 산업 응용에서 특히 유용하다. 본 발명의 플루오르화된 알킬알콕실레이트의 원하는 특성 중 하나는 수성 매질 내의 매우 낮은 농도에서 표면 장력을 낮추는 그의 능력이다. 전형적으로 화학식 (1)의 화합물의 사용은 물 중의 0.1%에서 25 mN/m 미만의 표면 장력을 야기한다. 이러한 계면활성제 특성은, 특히 레벨링 및 안티-블로킹 제제로서, 페인트, 착색제, 광택제, 및 기타 코팅 조성물과 같은 다양한 코팅을 비롯한 많은 수성 매질에서의 사용을 야기한다. 본 발명의 화합물은 또한 다양한 유전 작업에서 유용하다.
- [0039]  $R_f$ 는 6개 이하의 탄소 원자를 가진 짧은 퍼플루오로알킬기이다. 화학식 (1)의 플루오르화된 알킬알콕실레이트의 이점들 중 하나는 그들이 불소 효율(fluorine efficiency)을 증가시키는 한편 원하는 표면 특성을 제공하는 것

이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "불소 효능"은 동일하거나 향상된 표면 특성을 얻기 위하여 최소량의 플루오르화된 화합물과 낮은 수준의 불소를 사용하는 능력을 의미한다. 화학식 (1)의 화합물은 또한 표면장력을 감소시키기 위한 계면활성제로서 유용하며, 낮은 임계 미셀 농도를 갖는 한편, 부분 플루오르화 및/또는 6개 이하의 탄소의 짧은 퍼플루오로알킬 사슬 길이로 인하여 감소된 불소 함량을 갖는다.

[0040] 액체의 표면 거동을 변경시키는 방법은 위에서 정의된 바와 같은 화학식 (1)의 화합물을 액체에 첨가하는 것을 포함한다. 탈이온수의 정상 표면장력은 72 다인/cm (72 mN/m)이다. 상기 화학식 (1)의 화합물은 특정 비율에서 표면 장력을 낮추는 계면활성제이다. 물 중의 계면활성제 농도가 더 높으면 일반적으로 더 양호한 성능이 얻어진다. 전형적으로 액체인 매질 내에서 이러한 표면 장력 값은, 매질 중의 계면활성제 농도가 약 0.5 중량% 미만일 때, 미터 당 약 25 밀리-뉴턴(mN/m) 미만, 바람직하게는 미터 당 약 21 밀리-뉴턴(mN/m) 미만이다.

[0041] 본 방법은, 전형적으로 코팅, 세정제, 유전 제제, 및 많은 다른 응용에서와 같은 다양한 응용에서, 표면 장력과 임계 미셀 농도(CMC) 값을 낮추기 위해 표면 거동을 변경하는 것을 포함한다. 본 발명의 방법을 사용하여 변경될 수 있는 표면 거동의 유형에는 습윤, 침투, 확산, 레벨링, 유동, 유화, 분산, 반발(repelling), 이형(releasing), 윤활, 식각, 접합, 안티블로킹, 발포, 및 안정화가 포함된다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 액체의 유형에는 코팅 조성물, 라텍스, 페인트, 착색제, 중합제, 바닥 마감제(floor finish), 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제, 유동 조절제, 막 증발 억제제(film evaporation inhibitor), 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행굼 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 대전 방지제, 바닥 마감제, 또는 접합제가 포함된다.

[0042] 화학식 (1)의 화합물과 방법은 낮은 표면장력이 요구되는 다양한 응용, 예를 들어 유리, 목재, 금속, 벽돌, 콘크리트, 시멘트, 천연 및 합성 석재, 타일, 합성 바닥재, 종이, 텍스타일 재료, 플라스틱, 및 페인트를 위한 코팅 제형에 유용하다. 본 화합물과 방법은 바닥, 가구, 신발, 및 자동차 케어를 위해 습윤, 레벨링 및 광택을 개선하기 위한 왁스, 마감제, 및 광택제에 유용하다. 본 화합물과 방법은 또한 유리, 타일, 대리석, 세라믹, 리놀륨 및 다른 플라스틱, 금속, 석재, 라미네이트, 천연 및 합성 고무, 수지, 플라스틱, 섬유, 및 천을 위한 다양한 수성 및 비수성 세정 제품에 유용하다. 화학식 (1)의 화합물은 또한 드릴링 및 자극 응용을 위해 사용되는 유전 제제에서 유용하다.

[0043] 본 발명은 화학식 (1a)의 화합물의 제조 방법을 포함한다:

[0044] [화학식 (1a)]

[0045]  $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-(CH_2CH_2O)_p-XH$

[0046] (여기서,

[0047]  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

[0048]  $n$ 은 0 내지 4이며

[0049]  $X$ 는 0이고;

[0050]  $m$ 은 1 내지 6의 정수이며;

[0051]  $p$ 는 1 내지 약 40의 정수임).

[0052] 본 발명의 방법은 화학식 (4):

[0053] [화학식 (4)]

[0054]  $R_f-(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-XH$

[0055] (여기서,

[0056]  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

[0057]  $n$ 은 0 내지 4이며;

[0058]  $m$ 은 1 내지 6의 정수이며;

[0059]  $X$ 는 0임)의 플루오르화된 알코올 또는 그러한 플루오르화된 알코올의 혼합물을

- [0060] (1) 알칼리 금속 боро하이드라이드 및 (2) 적어도 하나의 유기 4차 염을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서, 알킬렌 에폭사이드와 같은 하나 이상의 알콕실화 제제와 접촉시키는 단계를 포함한다. 선택적으로 알칼리 금속 요오다이드, 알칼리 토금속 요오다이드, 원소 요오드, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 요오드 공급원이 또한 존재한다. 촉매 시스템은 강한 염기와 같은 프로모터 또는 다른 촉매의 부재하에서 효과적이지만, 원한다면 그러한 재료가 존재할 수 있다.
- [0061] 화학식 (1)의 화합물은 화학식 (1a) 내에 포함된다.
- [0062] 본 발명의 방법에서 반응물로서 사용하기 적합한 플루오르화된 알코올은 상기에 정의한 화학식 (4)의 것들이다. 바람직한 알코올은 Rf가 4개 내지 6개 탄소, 그리고 더욱 바람직하게는 4개 탄소의 퍼플루오로알킬기인 것들이다. n이 0 내지 3, 더욱 바람직하게는 0 내지 2, 그리고 더욱 바람직하게는 1이며, m은 1 내지 4, 바람직하게는 2 내지 4, 더욱 바람직하게는 2인 알코올이 또한 바람직하다.
- [0063] 많은 알콕실화 제제 중 임의의 것이 본 발명의 방법에서 반응물로서 사용될 수 있다. 알킬렌 에폭사이드가 바람직하다. 이들 에틸렌 옥사이드(옥시란) 중에서, 프로필렌 옥사이드(2-메틸옥시란), 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 둘 이상의 에틸렌 옥사이드가 혼합물로서 첨가되거나, 순차적으로 첨가될 수 있다. 빠른 반응성으로 인하여 에틸렌 옥사이드의 단독 사용이 가장 바람직하다.
- [0064] 접촉은 약 90℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 촉매 시스템의 존재하에서 수행된다. 약 120℃ 내지 약 170℃의 온도에서 방법을 수행하는 것이 상업적 작업을 위해 바람직하다. 온도는 당업계에 공지된 적절한 수단에 의해 적합한 범위 내에서 유지된다. 본 방법은 대기압 내지 약  $791 \times 10^3 \text{ Pa}$  (100 psig)의 압력에서 수행된다. 약 대기압 내지  $446 \times 10^3 \text{ Pa}$  (50 psig), 더욱 바람직하게는 약  $239 \times 10^3 \text{ Pa}$  (20 psig) 내지 약  $446 \times 10^3 \text{ Pa}$  (50 psig)의 압력이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 방법은 그 작업에서 유연성을 허용한다. 촉매는 알콕실화 제제의 첨가 전에 또는 첨가 동안에 플루오르화된 알코올에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 플루오르화된 알코올은 알콕실화 제제의 첨가 및 가열 전에 촉매와 혼합된다.
- [0066] 본 발명의 방법에서 사용되는 촉매 시스템은 하기의 두 가지 요소로 구성된다: (1) 알칼리 금속 боро하이드라이드 및 (2) 적어도 유기 4차 염. 알칼리 금속 할라이드, 알칼리 토금속 할라이드, 원소 할로젠, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로젠 공급원이 촉매 시스템에 선택적으로 존재할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합한 알칼리 금속 боро하이드라이드는 나트륨 боро하이드라이드, 나트륨 트라이에틸 боро하이드라이드, 칼륨 боро하이드라이드, 및 리튬 боро하이드라이드를 포함한다. 나트륨 боро하이드라이드가 바람직하다. 촉매 내의 알칼리 금속 боро하이드라이드 대 플루오르화된 알코올의 몰비는 넓게 변할 수 있으며 적어도 약 0.005 내지 1.0, 또는 그 이상이다. 상한은 과도한 боро하이드라이드 사용의 비용, 여분의 боро하이드라이드에 의한 생성물 및 폐기물 스트림의 오염, 및 발열 알콕실화 반응의 속도 조절의 잠재적 어려움과 같은 실제적 고려사항에 의해서만 가해진다. 바람직하게는 몰비는 약 0.005:1.0 내지 약 0.25:1.0이다. боро하이드라이드 대 플루오르화된 알코올의 최적의 몰비는 플루오르화된 알코올과 알콕실화 제제의 구조, 및 반응 용기의 온도, 압력 및 냉각 효율과 같은 요인에 의해 영향을 받을 것이다. 대기압하에서 100℃ 내지 145℃에서, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드 등과 같은 알킬렌 옥사이드와 본 발명의 목적에 유용한 플루오르화된 알코올의 반응을 위해, боро하이드라이드 대 플루오르화된 알코올의 바람직한 몰비는 약 0.025 내지 1.0 그리고 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 1.0 범위이다.
- [0068] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합한 유기 4차 염은 화학식 (2)의 하나 이상의 기를 포함한다:
- [0069] [화학식 (2)]
- [0070]  $[(R^1)_4Q]^+ Y^-$
- [0071] (여기서,
- [0072] Q는 질소, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스로 이루어진 군으로부터 선택된 주기율표의 Vb족의 원소이며;
- [0073] 각각의  $R^1$ 은  $C_1$  내지  $C_{16}$  알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  알크아릴,  $C_1$  내지  $C_{16}$  아르알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  사이



클로알킬,  $C_1$  내지  $C_{16}$  플루오로알킬 라디칼, 및 선택적으로 불소를 함유하며 선택적으로 알킬로 치환된  $C_1$  내지  $C_{16}$  방향족 카르보사이클릭으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 다만 4개의  $R^1$  부분 내의 탄소 원자의 총수는 16 이상이며;

[0074] Y는 할로젠 또는 카르보에톡시 라디칼임).

[0075] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합한 바람직한 유기 4차 염은

[0076]  $R^1$ 이 알킬, 아릴, 알크아릴, 아르알킬, 및 사이클로알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되며, 다만 4개의  $R^1$  부분 내의 탄소 원자의 총수는 적어도 16이며, 바람직하게는 약 28 내지 40인 화학식 (2)이다. Q가 질소 및 인인 4차 염 또한 바람직하다.

[0077] 본 발명에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합한 화학식 (2)의 구체적인 유기 4차 염의 예는 하기를 포함한다:

[0078]  $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ ,

[0079]  $(C_4H_9)_4N^+Cl^-$ ,

[0080]  $(C_4H_9)_4N^+I^-$ ,

[0081]  $(C_4H_9)_4N^+F^-$ ,

[0082]  $(C_4H_9)_4N^+OAc^-$ ,

[0083]  $(\text{헥실})_4N^+Br^-$ ,

[0084]  $(\text{헵틸})_4N^+Cl^-$ ,

[0085]  $(C_2H_5)_3N^+CH_2(C_6H_5)Br^-$ ,

[0086]  $[CH_3(CH_2)_{15}]N^+(CH_3)_3Br^-$ ,

[0087]  $(C_4H_9)_4P^+Br^-$ ,

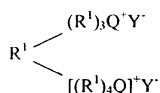
[0088]  $(C_6H_5)_3P^+CH_3Br^-$ ,

[0089]  $(C_6H_5)_3P^+CH_2(C_6H_5)Br^-$ .

[0090] 상기한 바와 같이, 화학식 (2),  $[(R^1)_4Q]^+Y^-$ 에 의해 나타나는 많은 다른 구체적인 유기 4차 염이 또한 본 발명에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합하다. 본 발명에서 촉매로 유용한 구매가능한 염의 예는 메틸트라이카프릴 암모늄 클로라이드, 및 메틸트라이알킬 ( $C_8$ - $C_{10}$ ) 암모늄 클로라이드를 포함하며, 둘 모두 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수가능하다.

[0091] 4차 염에 포함하기 위한 탄소 원자의 이론적 최대 수는 없지만, 일반적으로, 반응 시스템에 관련된 상이 수성이고 유기일 경우, 약 70개 탄소 원자가 소정의 실제적 한계에 의해 가해지는 상한을 나타낸다. 화학식 (2) 내의 탄화수소 중 하나는 4차 기에 의해 추가로 치환되어 화학식 (3)에 의해 나타내지는 다이-4차 염을 형성할 수 있다:

[0092] [화학식 (3)]



[0093]

[0094] (여기서, Q, Y 및 R<sup>1</sup>은 화학식 (2)에서 정의된 바와 같음).

[0095] 화학식 (3)의 다이-4차 염은 또한 본 발명에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합하다. 추가로, 일반식 [(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>Q]<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> (2)가 반복되며 여러 회 함께 결합되는 다작용성 4차 염 또한 본 발명의 방법에 효과적으로 사용될 수 있다. 일작용성, 이작용성, 및 다작용성 4차 염을 포함하는 그러한 염의 혼합물 또한 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.

[0096] 촉매에 이용되는 4차 염의 양은 상당히 변화된다. 알칼리 금속 보로하이드라이드의 존재하에서 플루오르화 알코올의 알콕실화를 위하여 적합한 본 명세서에서 설명된 4차 염은 약 0.1:1 내지 약 3:1의 화학식 2와 화학식 3 내의 Q 대 알칼리 금속 보로하이드라이드의 몰비로 사용된다.

[0097] 본 발명의 방법에 사용되는 촉매 시스템에 사용하기 적합한 할로겐 공급원은 원소 할로겐, 할로겐화리튬, 할로겐화나트륨, 할로겐화칼륨, 할로겐화칼슘, 및 주기율표의 Vb족 원소의 할라이드를 포함한다. 할로겐 공급원 내에서 바람직한 할로겐은 요오드, 브롬, 및 염소이다. 바람직한 할로겐 공급원은 원소 할로겐, 할로겐화나트륨, 또는 그 혼합물이다. 본 발명의 촉매 시스템에 사용하기에 특히 바람직한 것은 요오드, 요오드화나트륨, 또는 그 혼합물이다. 할로겐 공급원 대 알칼리 금속 보로하이드라이드의 몰비는 약 0.01:10 내지 약 300:1의 범위이다. 대기압하에서 100℃ 내지 145℃에서 알킬렌 옥사이드와 본 발명의 목적에 유용한 플루오르화된 알코올의 반응을 위해, 할로겐 공급원 대 알칼리 금속 보로하이드라이드의 바람직한 몰비는 약 0.1:1.0 내지 약 0.5:1.0 범위이며, 가장 바람직한 몰비는 약 0.1:1.0 내지 0.3:1.0 범위이다. 보로하이드라이드에 대하여 높은 수준의 할로겐 공급원에서는, 알콕실화 반응은 억제되는 경향이 있으며 반응 속도는 느려질 수 있다.

[0098] 앞서 언급된 바와 같이, 본 발명의 방법에 사용되는 촉매 시스템은 1) 알칼리 금속 보로하이드라이드 및 2) 유기 4차 염의 혼합물을 포함한다. 이론에 구애됨 없이, 4차 염의 촉매 활성은 상 전달 촉매로 생각되는 것이라 여겨진다. 이는 구별되는 상 중 낮은 극성에서의 염의 주목되는 용해성에 의해 특성화된다. 몇몇 상의 반응물과 생성물이 서로 반응하는 정도 또는 속도의 상당한 증가는 촉매 시스템의 존재로 인해 발생한다.

[0099] 대개, 암모늄 또는 포스포늄 4차 염인 소정의 유기 4차 염은 다른 반응물-함유 상에서보다 극성이 최소인 반응물을 함유한 상에서 더 용해성인 상 전달 촉매로서 반응 공정에 도입됨에 의해 영향을 받는다. 보다 구체적으로, 상 전달 촉매로서 이들 유기 4차 염의 사용은 이중성 반응 시스템에서 영향을 받을 수 있다. 본 발명에서 용어 "이중성 반응"은 반응에 관련된 반응물 및/또는 생성물이 액체-액체 또는 액체-고체 상을 비롯한 구별되는 상에 위치됨을 의미한다. 이들 유기 4차 염은 반응물, 생성물, 이온 또는 다른 반응성 또는 작용성 기를 구별되는 상들 사이의 상 계면을 가로질러 전달함으로써 그러한 이중성 반응을 효과적으로 촉매할 수 있다. 예를 들어, 반응물 또는 생성물을 함유한 구별되는 상은 극성 및/또는 용해성에서 상이할 것이며 유기 4차 염은 덜 극성인 상에서 우선적으로 용해성으로도 선택될 것이다. 유기 4차 염은 또한 반응물, 생성물, 이온 또는 다른 반응성 또는 작용성 기를 둘 또는 다수의 구별되는 상을 가로질러 이동시켜 이중성 반응을 촉진시킬 수 있다.

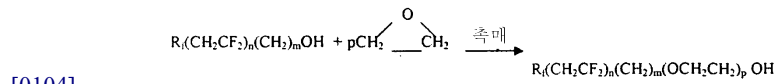
[0100] 본 발명의 방법에 사용하기 적합한 용매는 본 발명의 방법에 사용되는 반응물과 생성물의 구별되는 용해성을 나타내는 것들이다. 일부는 또한 반응성을 향상시키는 것으로 생각될 수 있다. 그러한 용매의 예에는 에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(다이메틸 에틸렌 글리콜, 또는 글라이머로도 불림), 다이-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(다이메틸 다이에틸렌 글리콜, 또는 다이글라이머로도 불림), 트라이-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(트라이메틸 다이에틸렌 글리콜, 또는 트라이글라이머로도 불림), 또는 테트라-에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(테트라메틸 다이에틸렌 글리콜, 또는 테트라글라이머로도 불림), 및 환형 에테르, 예를 들어, 에틸렌 옥사이드 환형 헥사머(CAS RN: 17455-13-9) 및 에틸렌 옥사이드 환형 펜타머(CAS RN: 33100-27-5), 등이 포함된다. 본 발명의 방법에 적합한 이들 용매의 선택은 구별되는 상에서의 그들의 용해성, 그들의 비등점, 및 그들을 제거하는 능력에 의존한다.

[0101] 불활성 재료 또는 다른 용매가 또한 반응 동안 존재할 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 플루오르화된 알코올 또는 알코올 혼합물은 순수한 형태로 촉매 시스템의 존재하에서 알콕실화 제제와 접촉된다. 플루오르화된 알코

올은 바람직하지 못한 부반응을 피하기 위하여 알콕실화 제제와의 반응 전에 당업자에게 알려진 방법을 이용하여 완전히 건조되는 것이 또한 바람직하다. 본 발명의 방법은 비플루오르화된 알코올의 알콕실화에도 마찬가지로 성공적으로 적용될 수 있다.

[0102] 본 발명의 방법의 한 가지 구체적인 실시 형태에서, 상기에 정의된 화학식 (1)의 플루오르화된 알킬알콕실레이트는 하기 식에 따라 상기에 설명된 촉매의 존재하에서, 상기에 정의된 화학식 (4),

[0103]  $R_f(CH_2CF_2)_n(CH_2)_mXH$ 의 일반 구조를 가진 플루오르화된 알코올과 에틸렌 옥사이드의 반응에 의해 제조된다:

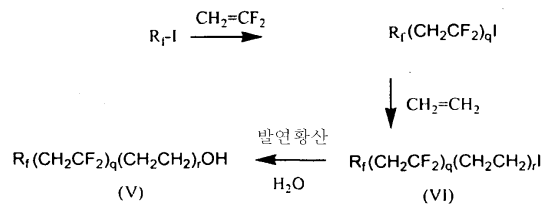


[0105] 본 발명의 방법에서 반응물로서 사용되는 화학식 (4)

[0106] [화학식 (4)]

[0107]  $R_f(CH_2CF_2)_n(CH_2)_m-OH$

[0108] (여기서  $R_f$ 는 1개 내지 6개 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며, 아래첨자  $n$ 은 0 내지 4이며,  $m$ 은 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 4, 더욱 바람직하게는 2 내지 4의 정수임)의 플루오르화된 알코올은,  $n$ 이 양의 정수일 때 하기 반응 도식 1에 따른 합성에 의해 이용가능하다:



[0109]

[0110] 반응 도식 1

[0111] 비닐리덴 플루오라이드와 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 요오다이드의 반응은 구조식  $R_f(CH_2CF_2)_qI$ 의 화합물을 생성하는데, 여기서  $R_f$ 는 화학식 (4)에서 정의된 바와 같으며  $q$ 는 1 내지 4이다. 예를 들어, 문헌[Balague, et al, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23]을 참조한다. 특정 텔로머 요오다이드는 분별 증류에 의해서 분리된다. 텔로머 요오다이드는 미국 특허 제3,979,469호에 기술된 절차에 의해 에틸렌으로 처리되어 텔로머 에틸렌 요오다이드(반응 도식 1의 VI)(여기서,  $r$ 은 1 내지 3 이상이며,  $q$ 는 1 내지 4임)를 제공한다. 텔로머 에틸렌 요오다이드(반응 도식 1의 VI)는 국제 특허 공개 WO 95/11877호에 개시된 절차에 따라 발연황산으로 처리되고 가수분해되어 상응하는 텔로머 알코올(반응 도식 1의 V)을 제공한다. 대안적으로, 텔로머 에틸렌 요오다이드(반응 도식 1의 VI)는 N-메틸 포름아미드로 처리된 후 에틸 알코올/산 가수분해 될 수 있다.

[0112]  $n$ 이 0인 화학식 (4)의 플루오르화된 알코올은 알려져 있으며 구매가능하다. 이는 적합한 촉매의 존재하에서의 테트라플루오로메틸렌의 클로머리제이션(klomerization) 및 이어서 에틸화 및 가수분해와 같은 종래 방법에 의해 제조된다. 미국 특허 제5,097,090호를 참조한다.

[0113] 하기 장비와 시험 방법을 본 발명의 실시예에서 사용하였다.

[0114] 장비

[0115] 250 ml 둥근 바닥 플라스크(RBF)를 반응기로 사용하였다. 플라스크에 에틸렌 옥사이드(EO) 공급선에 연결된 가스 입구 튜브, 드라이아이스 응축기, 및 기계 교반기를 구비시켰다. J-KEM, 제미니 제어기(Gemini controller)(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 J-KEM 사이언티픽, 인크.(Scientific, Inc.)로부터 입수)에 연결된 열전쌍을 이용하여 배치 온도를 제어하였다.

[0116] 에틸렌 옥사이드(EO) 공급선은 실험실 저울에 장착된 2.27 kg 에틸렌 옥사이드 실린더를 포함하였다. 에틸렌 옥사이드 실린더에는 외부의 차단 게이트 밸브를 구비하였으며 체크 밸브 및 니들 제어 밸브와 직렬로 연결하였

다. 이러한 EO 공급은 건조 질소 유동에 연결된 T-라인을 관통하여 질소와 EO의 혼합물이 반응기에 들어가도록 하였다. 건조 트랩을 반응기 직전에 삽입하여 예상치 못한 반응기 역류에 대해 EO 공급선을 버퍼링하였다. 유동은 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가능한 크리톡스(KRYTOX)로 충전된 기체 버블러, 및 개별적으로 질소 및 EO 둘 모두와 일직선인 두 개의 로토미터(rotometer)로 모니터링하였다.

[0117] 스크러버(scrubber) 시스템은 드라이 아이스 응축기로부터의 배출선을 포함하였다. 배출선은 크리톡스 배출 버블러 및 이어서 두 개의 스크러버 병을 통과하였으며, 하나의 건조 병은 반응기와 스크러버 사이의 버퍼로서 작용하고, 두 번째 스크러버는 10% 수성 수산화나트륨으로 충전되었다.

[0118] 시험 방법 1 - 표면 장력 측정

[0119] 표면 장력은 장비의 설명서에 따라 크루에스(Kruess) 장력계, K11 버전 2. 501을 이용하여 측정하였다. 빌헬미 플레이트(Wilhelmy Plate) 방법을 사용하였다. 둘레를 알고 있는 수직 플레이트를 저울에 부착하고, 습윤으로 인한 힘을 측정하였다. 시험될 샘플을 물로 희석하였다. 각 실시예를 탈이온수 중의 첨가제의 고형물에 기준 한 중량 기준으로 탈이온수에 첨가하였으며, 표준 편차는 1 다인/cm(1 mN/m) 미만이고; 온도는 약 21℃였다. 탈이온수의 정상 표면장력은 72 내지 73 다인/cm(72 내지 73 mN/m)이다. 각각의 희석에서 10개의 복제물을 시험하였으며, 하기의 기계 세팅을 이용하였다: 방법: 플레이트법(Plate Method) SFT; 간격: 1.0s; 습윤된 길이: 40.2mm; 판독 한계: 10; 최소 표준 편차: 2 다인/cm(2 mN/m); Gr. Acc.:  $9.80665 \text{ m/s}^2$ .

[0120] 실시예

[0121] 실시예 1

[0122] 깨끗한 건조 둥근 바닥 플라스크(RBF)에 40 그램의 증류된  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (121.9 mmol)(주로  $n = 1$ 임); 0.175 그램(1.16 mmol)의 요오드화나트륨, 0.20 그램(5.29 mmol)의 나트륨 보로하이드라이드 및 0.43 그램(1.17mmol)의 테트라- $n$ -부틸암모늄 요오다이드를 충전시켰다. 반응기를  $\text{N}_2$  퍼지(EO 공급 없음)하에서 약 125℃로 가열하고 1시간 동안 유지하여 촉매 형성 동안 수소 발생을 완료하였다. 질소 퍼지가 꺼진 배출 버블러에서의 버블링의 부재에 의해 나타나는 바와 같이, 수소 발생이 중단된 후, EO 공급을 시작하였다. 에틸렌 옥사이드를 약  $125^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 작은 1 내지 4 그램 증분으로 도입하였다. 에틸렌 옥사이드의 첨가를 약 3 내지 8 시간의 교대로 6일에 걸쳐 계속하여, 반응 혼합물을 냉각시키고 밤사이 기간 동안 질소하에 정지시켰다. 반응은 대기압에서 이루어지게 하였다. 반응기에의 에틸렌 옥사이드의 첨가는 첨가들 사이에 에틸렌 옥사이드 실린더의 총중량의 차이에 의해 추정하였다. 에틸렌 옥사이드의 첨가는 대기압에서 이루어졌으며 미반응 에틸렌 옥사이드는 스크러버로 증발하였다. 반응의 진행은  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ /트라이플루오로아세트산 무수물, 500 MHz)에 의해 특성화되었으며, 중합도(DP)로도 알려진, 에톡실화 알코올의 에틸렌 옥사이드 수, 즉 (EO#)으로 표 1에 나타난다. 이 실험의 목적을 위한 (EO#)은 에톡실화 알코올의 물로 나눈 에틸렌 옥사이드(EO)의 물로 정의된다. 반응의 1일의 마지막에, 약 6.5 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, (EO#)은 1.4였다. 2일의 마지막에, 약 25 내지 27 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 1.5였다. 3일 후에, EO 흡수가 너무 느린 것이 명백하였으며, 추가의 0.18 그램의 NaI, 0.18 그램의  $\text{NaBH}_4$ , 및 0.43 그램의 테트라- $n$ -부틸 암모늄 요오다이드를 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 80℃로 재가열하고 1시간 동안 유지하여 촉매 형성을 허용하고 발생한 수소를 배출시켰다. 수소 발생이 상기한 바와 같이 이어졌다. 에틸렌 옥사이드 첨가를 다시 시작하였으며 혼합물을 샘플링하여 하기와 같이 시간에 따라  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ /트라이플루오로아세트산 무수물, 500 MHz)에 의해 특성화하였다. 4일의 마지막에 약 45 내지 47 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 3.4였다. 5일의 마지막에, 약 50 내지 52 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 5.9였다. 6일의 마지막에 약 53 내지 55 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 6.4였다. 6일에 에틸렌 옥사이드의 첨가 후, 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며 반응 질량은 총 65.2 그램이었다. 6일로부터의 최종 생성물은  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ /트라이플루오로아세트산 무수물, 500 MHz)에 의해  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{-OH}$ (주로  $n = 1$ 이고  $p$ 는 약 6.4였음)로 특성화되었다. 반응의 진행과 전환율은 표 1에 나타나 있다. 실시예 1로부터의 6일의 마지막의 최종 생성물을 물에 첨가하고 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대해 시험하였다. 결과는 표 4에 나타난다.

[0123] [표 1]

반응기에 도입된 에틸렌 옥사이드(gm)	에톡실레이트의 EO#(중합도)	반응 혼합물의 분%	
		유리 알코올	에톡실화 알코올
6	1. 4	64	36
25-27	1. 5	52	48
45-47	3. 4	10	90
50-52	5. 9	3. 1	96. 9
53-55	6. 4	1. 1	98. 9

[0124] 표 1에서, EO = 에틸렌 옥사이드, EO# = 에틸렌 옥사이드의 몰/에톡실화 알코올의 몰이다.

[0125] 표 1의 데이터는 높은 백분율의 알코올이 본 발명의 방법을 이용하여 에톡실화 알코올로 전환되었음을 보여준다.

[0126] 비교예 A

[0127] 깨끗한 건조 둥근 바닥 플라스크에 40 그램의 증류된  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$  (121.9 mmol)(주로  $n = 1$ 임), 0.35 그램(2.33 mmol)의 요오드화나트륨, 및 0.20 그램(5.29 mmol)의 나트륨 보로하이드라이드를 충전하였다. 반응기를 질소 퍼지(에틸렌 옥사이드 공급 없음)하에서 약 125°C로 가열하고 약 1시간 동안 유지하여 수소 발생을 완료하였다. 이어서 40 그램의 에틸렌 옥사이드를 실시예 1에서와 동일한 방법으로 증분으로 플라스크에 첨가하였다. 반응 후 반응 혼합물의 일부를 126°C, 1600 Pa(12 mmHg)에서 진공하에서 증류시켜 여분의  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ 를 제거하였다. 유리 알코올 증류물 분획의 무게는 17.5 그램이었으며 에톡실화 포트 잔류물의 무게는 11.5 그램이었다. 최종 생성물 에톡실레이트 잔류물은  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$  트라이플루오로아세트산 무수물, 500 MHz)에 의해  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$ (주로  $n = 1$  이고  $p$ 는 약 1.9였음)로 특성화되었다. 반응의 진행과 전환율은 표 2에 나타난다.

[0128] [표 2]

반응기에 도입된 에틸렌 옥사이드(gm)	에톡실레이트의 EO#(중합도)	반응 혼합물의 분%	
		유리 알코올	에톡실화 알코올
40	1. 9	65	35

[0129] 표 2에서, EO = 에틸렌 옥사이드, EO# = 에틸렌 옥사이드의 몰/에톡실화 알코올의 몰이다.

[0130] 표 2의 데이터는 에톡실화 알코올로의 단지 35% 전환율을 보여준다. 실시예 1(표 1)과의 비교는 본 발명의 방법이 25 내지 27 몰의 에틸렌 옥사이드의 사용 후 더 높은 퍼센트를 전환시켰으며, 45 내지 47 몰의 에틸렌 옥사이드의 사용 후 90% 전환율을 보여주며, 따라서 본 발명의 방법의 우월성을 입증한다.

[0131] 실시예 2

[0132] 깨끗한 건조(둥근 바닥 플라스크) RBF에 40 그램의 증류된  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ (121.9 mmol)(주로  $n = 1$ 임), 0.20 그램(1.33 mmol)의 요오드화나트륨, 0.20 그램(5.29 mmol)의 나트륨 보로하이드라이드 및 0.47 그램(1.16 mmol)의 메틸 트라이페닐포스포늄 요오다이드를 충전하였다. 반응기를 질소 퍼지(EO 공급 없음)하에서 약 80°C로 가열하고 약 1시간 동안 유지하여 촉매 형성 동안 수소 발생을 완료하였다. 질소 퍼지가 꺼진 배출 버블러에서의 버블링의 부재에 의해 나타나는 바와 같이, 수소 발생이 중단된 후, EO 공급을 시작하였다. 에틸렌 옥사이드를 약 125°C  $\pm$  15°C로 유지하도록 시도하면서 작은 1 내지 4 그램 증분으로 도입하였다. 에틸렌 옥사이드의 첨가를 약 3 내지 8 시간의 교대로 6일에 걸쳐 계속하여, 반응 혼합물을 냉각시키고 밤사이 기간 동안 질소하에 정치시켰다. 반응을 대기압에서 실시하였으므로 반응기에의 에틸렌 옥사이드의 첨가는 첨가들 사이에



에틸렌 옥사이드 실린더의 총중량의 차이에 의해 추정하였다. 임의의 미반응 에틸렌 옥사이드는 스크러버로 증발시켰다. 반응의 진행은 실시예 1에서 설명된 방법에 의해  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{트라이플루오로아세트산 무수물}, 500 \text{ MHz})$ 에 의해 특성화되었다. 2일의 마지막에 약 6.0 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 2였다. 2일 후에, EO 흡수가 너무 느린 것이 명백하였으며, 추가의 0.18 그램의 NaI, 0.20 그램의  $\text{NaBH}_4$ 를 반응 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을  $125^\circ\text{C}$ 로 재가열하고 약 1.3시간 동안 유지하여 촉매 형성을 허용하고 발생한  $\text{H}_2$ 를 배출시켰다. 수소 발생이 상기한 바와 같이 이어졌다. 에틸렌 옥사이드 첨가를 다시 시작하였으며 혼합물을 시간에 따라 샘플링하였다. 3일의 마지막에, 약 10 내지 12 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 1.7이었다. 5일의 마지막에, 약 21 내지 23 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 2.3이었다. 반응은 여전히 느린 것으로 보여서 추가의 0.47 그램의 메틸 트라이페닐포스포늄 요오다이드를 플라스크에 첨가하였다. 6일의 마지막에, 47.5 내지 50.5 그램의 EO(누적 양)를 플라스크에 도입시켰으며, EO#은 6.2였다. 6일에 에틸렌 옥사이드의 첨가 후 혼합물을 실온으로 냉각시켰으며 반응 질량은 총 67.2 그램이었다. 위의 6일로부터의 최종 생성물은  $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{트라이플루오로아세트산 무수물}, 500 \text{ MHz})$ 에 의해  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{-OH}$  (주로  $n = 1$ 이고  $p$ 는 약 6.2였음)로 특성화되었다. 반응의 진행과 전환율은 표 3에 나타나 있다. 실시예 2로부터의 최종 생성물을 물에 첨가하고 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대해 시험하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

[0133] [표 3]

반응기에 도입된 에틸렌 옥사이드(gm)	에톡실레이트의 EO#(중합도)	반응 혼합물의 볼%	
		유리 알코올	에톡실화 알코올
6	1. 4	64	36
25-27	1. 5	52	48
45-47	3. 4	10	90
50-52	5. 9	3. 1	96. 9
53-55	6. 4	1. 1	98. 9

[0134] 표 1에서, EO = 에틸렌 옥사이드, EO# = 에틸렌 옥사이드의 볼/에톡실화 알코올의 볼이다.

[0135] 표 3의 데이터는 높은 백분율의 알코올이 본 발명의 방법을 이용하여 에톡실화 알코올로 전환되었음을 보여준다.

[0136] 비교예 B

[0137] 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한, 화학식  $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$  (여기서  $x$ 는 약 4 내지 약 14의 분포를 가지며  $p$ (평균 에톡실화도)는 약 7이었음)로 나타나는 상업적 플루오로알킬알콕실레이트를 물에 첨가하고 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대해 시험하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

[0138] [표 4]

표면 장력 측정, mN/m					
실시예	탈이온수	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
실시예 1	72. 3	52. 0	38. 7	21. 8	20. 9
실시예 2	73. 8	54. 2	40. 2	21. 9	20. 5
비교예 B	72. 9	43. 5	22. 8	19. 8	19. 7

[0139]

[0140] 표 4의 데이터는 본 발명의 화합물이 첨가될 때 각 수용액의 표면 장력이 상당히 감소되었음을 보여준다. 퍼플루오로알킬기에 6개의 탄소를 가진 실시예 1 및 2는 4개 내지 14개 탄소의 퍼플루오로알킬의 혼합물을 가지며 그에 따라서 존재하는 불소의 더 높은 함량을 갖는 비교예 B에 비교할만한 표면 장력 감소를 나타냈다.

[0141] 비교예 C

[0142] 반응기에 40 그램의 증류된  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$  (121.9 mmol) (주로  $n = 1$ 임), 0.35 그램 (2.32 mmol)의 요오드화 나트륨, 및 0.20 그램 (5.29 mmol)의 나트륨 보로하이드라이드를 충전시켰다. 반응기를 질소 퍼지(에틸렌 옥사이드 공급 없음)하에서 약  $80^\circ C$ 로 가열하고 약 1시간 동안 유지하여 촉매 형성 동안 수소 발생을 완료하였다. 20 그램의 에틸렌 옥사이드를 도입한 후 반응기를  $0^\circ C$ 에서  $163 \times 103 Pa$  (9 psig)의 질소로 가압하였다. 반응을 12시간 동안 실시하였으며, 반응기의 온도를 약  $135^\circ C$ 로 유지하였다. 반응기의 압력은 시작시에 약  $343 \times 103 Pa$  (35 내지 40 psig)이었으며 에틸렌 옥사이드가 소비됨에 따라 떨어져서 매번 에틸렌 옥사이드가 완전히 소비된 후에는  $163 \times 103 Pa$  (9 psig)로 떨어졌다. 생성물은  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ /트라이플루오로아세트산 무수물, 500 MHz)에 의해  $C_4F_9(CH_2CF_2)_nCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_p-OH$  (주로  $n = 1$ 이고  $p$ 는 약 1.4였음)로 특성화되었다.