



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029068
(43) 공개일자 2025년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 43/12 (2006.01) C07C 41/06 (2006.01)
C07C 41/42 (2006.01) C07C 43/13 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 43/126 (2013.01)
C07C 41/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7043374
(22) 출원일자(국제) 2023년06월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/066983
(87) 국제공개번호 WO 2024/002859
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
22181823.0 2022년06월29일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
(72) 발명자
안테누치 엠마누엘라
이탈리아 20021 볼라테 (엠아이) 비알레 롬바르디아 20
브라칸테 레탄초
이탈리아 20021 볼라테 (엠아이) 비알레 롬바르디아 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

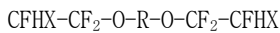
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 하이드로플루오로에테르 조성물 및 그의 제조 방법

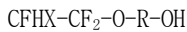
(57) 요약

하기 화학식 I의 1종 이상의 화합물, 하기 화학식 II의 1종 이상의 화합물을 포함하며, 화학식 II의 1종 이상의 화합물의 양은 화학식 I의 1종 이상의 화합물의 0.002 내지 5 중량%인 액체 조성물:

[화학식 I]



[화학식 II]



상기 식에서,

- 화학식 I 및 II 중 R은 선택적으로 고리, 방향족 고리 및/또는 에테르 결합에 참여한 산소 헤테로원자를 포함하는 C2-C10의 2가 선형 또는 분지형 알킬로부터 독립적으로 선택되고,

- X는 할로젠, H, Rf로부터 선택되고, 여기서 Rf는

-- 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는

-- C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시

로부터 선택되고,

화학식 I에서 2가지 경우의 X는 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 동일하다.

(52) CPC특허분류

C07C 41/42 (2013.01)

C07C 43/137 (2013.01)

(72) 발명자

그레고리 마누엘

이탈리아 20021 볼라테 (엠아이) 비알레 롬바르디아 20

카펠류시코 발레리

이탈리아 15122 스피네타 마렌고 피아차 도네가니 5/6

밀레판티 스테파노

이탈리아 20021 볼라테 (엠아이) 비알레 롬바르디아 20

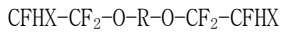
명세서

청구범위

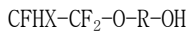
청구항 1

하기 화학식 I의 1종 이상의 화합물, 하기 화학식 II의 1종 이상의 화합물을 포함하며, 화학식 II의 1종 이상의 화합물의 양은 화학식 I의 1종 이상의 화합물의 0.002 내지 5 중량%인 액체 조성물:

[화학식 I]



[화학식 II]



(상기 식에서,

- 화학식 I 및 II 중 R은 선택적으로 고리, 방향족 고리 및/또는 에테르 결합에 참여한 산소 헤테로원자를 포함하는 C2-C10의 2가 선형 또는 분지형 알킬로부터 독립적으로 선택되고,

- X는 할로젠, H, Rf로부터 선택되고, 여기서 Rf는

-- 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는

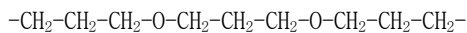
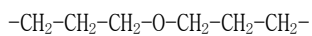
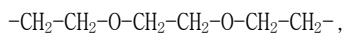
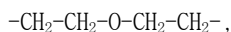
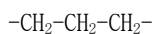
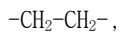
-- C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시

로부터 선택되고,

화학식 I에서 2가지 경우의 X는 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 동일함).

청구항 2

제1항에 있어서, R은



로부터 선택된 것인, 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X는 할로젠, H 및 Rf로부터 선택되고, Rf는 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R은 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 이고, X는 F인, 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 II의 1종 이상의 화합물의 양은 상기 화학식 I의 1종

이상의 화합물의 총량의 0.005 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%, 더 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%인, 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I 및 II에 따른 화합물의 총량은 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 85 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 90 중량%인, 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 조성물의 제조 방법으로서, 이 방법은

A) 대기압에서 측정된 비점이 60 내지 170℃, 바람직하게는 70℃ 내지 90℃인 1종 이상의 극성 비양성자성 유기 용매 및 하기 일반 화학식 III을 갖는 1종 이상의 이관능성 알코올을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계:

[화학식 III]

HO-R-OH

(상기 식에서,

R-은 선택적으로 고리, 방향족 고리 및/또는 에테르 결합에 참여한 0 헤테로원자를 포함하는 C2-C10의 2가 선형 또는 분지형 알킬로부터 선택됨);

B) 염기성 촉매의 존재 하에 상기 1종 이상의 2가 알코올을 하기 일반 화학식 IV를 갖는 1종 이상의 플루오린화된 올레핀과 반응시켜 1종 이상의 하이드로플루오로에테르를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계:

[화학식 IV]

CFX=CF₂

(상기 식에서,

- X는 할로젠, H, Rf로부터 선택되고, 여기서 Rf는

-- 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는

-- C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시

로부터 선택됨)

를 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 플루오린화된 올레핀은 TFE인, 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 화학식 III의 1종 이상의 화합물은 2가 알코올로부터 선택되고, 바람직하게는 에틸렌 글리콜인, 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1종 이상의 극성 비양성자성 유기 용매는 아세토니트릴인, 방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드로플루오로에테르를 상기 반응 혼합물로부터, 바람직하게는 증류를 통해 직접 추출하는 추가의 단계 C를 포함하는, 방법.

청구항 12

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은

- D) 상기 반응 혼합물을 완전히 증발시키고, 그것을 정제된 반응 혼합물로서 액체 형태로 재응축시키는 단계,
- E) 상기 하이드로플루오로에테르를 정제된 형태로 상기 정제된 반응 혼합물로부터 증류를 통해 분리시키는 단계를 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 13

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은

- F) 상기 반응 혼합물을 물과 혼합하고, 혼합물을 교반하여 수용성 불순물을 상기 반응 혼합물로부터 추출하고, 정제된 반응 혼합물을 수 비혼화성 상으로서 분리시키는 단계,
- G) 하이드로플루오로에테르를 정제된 형태로 상기 정제된 반응 혼합물로부터 증류를 통해 분리시키는 단계를 더 포함하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 용매로서 응용될 수 있는 하이드로플루오로에테르 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본 출원은 2022년 6월 29일에 번호 22181823.0으로 유럽에서 출원된 유럽 특허 출원의 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본원에 참고로 포함된다.

배경 기술

- [0003] 이관능성 알코올로부터 하이드로플루오로에테르를 제조하기 위한 다양한 방법이 당업계에 공지되어 있다. US4208081(Du Pont)에는 디에틸 에테르 용액 중 에틸렌 글리콜 및 테트라플루오로에틸렌(TFE)을 사용한 하이드로플루오로에테르의 제조가 기재되어 있다. 그러나, 에틸렌 글리콜의 -OH 기 둘 다 에테르 기로 전환되는 경우의 것, 및 에틸렌 글리콜의 -OH 기 중 단지 1개만이 에테르로 전환된 한편 다른 것은 자유 히드록실 기로 남아 있는 또 다른 경우의 것의 2가지 반응 생성물이 거의 동일한 양으로 형성되기 때문에 반응이 완결되지 않는다.
- [0004] Natalya Guseva의 RU1810324에는 무수 공정에서 디글림 용매 중 에틸렌 글리콜과 TFE 사이의 반응으로부터 하이드로플루오로에테르를 78%의 수율로 제조한 것이 보고되어 있다.
- [0005] 하이드로플루오로에테르를 기재로 하는 용매는 GWP(지구 온난화 지수)가 낮고 가연성이 낮아서 안전하고 취급하기 쉽기 때문에, 시중에서 입수가능한 대체 물질과 비교하면 매우 유리하다. 그러나, 하이드로플루오로에테르는 일반적으로 비교적 낮은 극성을 가져서, 이것이 그의 적용 범위를 어느 정도 제한시킨다. 다른 한편으로는, 하이드로플루오로에테르를 다른 보다 극성인 용매와 혼합하면 조성물이 특정 물질과 상용되지 않을 수 있다. 따라서, 용매 조성물이 용해시킬 수 있는 것의 측면에서 더 광범위한 적용 범위와 조합하여, 동일 물질 상용성을 비롯한 하이드로플루오로에테르 기재 용매의 모든 장점을 갖는 용매 조성물에 대한 요구가 존재한다. 본 발명의 조성물은 하이드로플루오로에테르 기재 용매의 모든 특성을 그대로 유지하면서, 미세하게 조정된 증가된 극성을 가져서 순수한 물질보다 용매로서 더 광범위한 적용 범위를 갖고, 동시에 하이드로플루오로에테르 기재 용매를 사용하는 것에 대한 모든 장점을 보존한다.
- [0006] 또한, 간단하고 수율이 높은 방법을 사용하여 용이하게 제조될 수 있는 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다. 또한 본 발명은 이러한 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

- [0007] 본 발명은 하기 화학식 I의 1종 이상의 화합물, 및 하기 화학식 II의 1종 이상의 화합물을 포함하며, 화학식 II의 1종 이상의 화합물의 양이 화학식 I의 1종 이상의 화합물의 0.002 내지 5 중량%인 액체 조성물에 관한 것이다:
- [0008] [화학식 I]

- [0009] $\text{CFHX}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CFHX}$
- [0010] [화학식 II]
- [0011] $\text{CFHX}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$
- [0012] 상기 식들에서,
- [0013] - 화학식 I 및 II 중 R은 선택적으로 고리, 방향족 고리 및/또는 에테르 결합에 참여한 산소 헤테로원자를 포함하는 C2-C10의 2가 선형 또는 분지형 알킬로부터 독립적으로 선택되고,
- [0014] - X는 할로젠, H, Rf로부터 선택되고, 여기서 Rf는
- [0015] -- 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는
- [0016] -- C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시
- [0017] 로부터 선택되고,
- [0018] 화학식 I에서 2가지 경우의 X는 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 동일하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 따라서, 본 발명의 목적은 하기 화학식 I에 따른 1종 이상의 화합물, 및 하기 화학식 II에 따른 1종 이상의 화합물을 포함하는 액체 조성물을 제공하는 것이다:
- [0020] [화학식 I]
- [0021] $\text{CFHX}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CFHX}$
- [0022] [화학식 II]
- [0023] $\text{CFHX}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$
- [0024] 본 발명의 조성물에서, 상기 화학식 II의 1종 이상의 화합물의 총량은 상기 화학식 I의 1종 이상의 화합물의 총량의 0.002 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%이다.
- [0025] 화학식 I 및 II에서:
- [0026] - R은 고리, 방향족 고리 또는 에테르 결합에 참여한 산소(O) 헤테로원자를 포함할 수 있는 C2-C10의 2가 선형 또는 분지형 알킬이다. R은 바람직하게는 방향족 잔기를 함유하지 않는 C2-C6의 2가 선형 알킬이다. 더 바람직하게는 R은
- [0027] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
- [0028] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0029] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
- [0030] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
- [0031] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0032] $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- [0033] 로부터 선택된다.
- [0034] 화학식 I 및 II에 따른 화합물 중 R은 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 동일하다.
- [0035] - X는 할로젠, H 및 Rf로부터 선택된다. X가 할로젠일 경우, 그것은 바람직하게는 Cl 또는 F이다. Rf는 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는 C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시로부터 선택된다.

- [0036] X가 R_f일 경우, 바람직하게는 R_f는 C1-C3의 완전히 플루오린화된 알킬, 훨씬 더 바람직하게는 -CF₃이다. 더 바람직한 구현예에서, X는 F, Cl 및 CF₃로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 F이다.
- [0037] 본 발명의 조성물에서, 화학식 I 및 II에 따른 화합물의 총량은 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 85 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 90 중량%이다.
- [0038] 일 구현예에서, 본 발명의 조성물은 본질적으로 화학식 I 및 II에 따른 화합물로 구성된다. "본질적으로 구성된다"의 경우, 화학식 I 및 II에 따른 화합물의 총량이 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 적어도 97 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99 중량%에 해당한다는 것을 의도한다.
- [0039] 본 발명에 따른 조성물은 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예를 들어 화학식 I에 따른 1종 이상의 화합물을 화학식 II에 따른 1종 이상의 화합물과 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 조성물의 바람직한 제조 방법은 염기성 촉매의 존재 하에 선택된 극성 비양성자성 용매 중 이관능성 알코올과 플루오린화된 올레핀 사이의 반응이다. 이러한 방법은 높은 수율을 제공하고, 온화한 조건에서 환경에 해로운 성분을 필요로 하지 않고 쉽게 수행될 수 있으며, 상이한 성분을 혼합할 필요없이 화학식 I 및 II에 따른 화합물 간에 원하는 균형을 이미 갖춘 본 발명에 따른 조성물을 직접 수득하게 한다.
- [0041] 당업자에게 명백한 바와 같이, 화학식 I 및 II에 따른 1종 이상의 화합물은 하이드로플루오로에테르이다. 하이드로플루오로에테르는 일반 화학식 R-O-R'(여기서, R 및 R' 중 적어도 하나는 적어도 1개의 C-F 결합 및 적어도 1개의 C-H 결합을 포함함)을 갖는 화합물로 정의된다.
- [0042] 하이드로플루오로에테르를 형성하는 한 방법은 알코올 또는 페놀 기의 일부분인 적어도 1개의 -OH 기를 갖는 화합물을 부분적으로 또는 완전히 플루오린화될 수 있는 플루오린화된 올레핀과 반응시키는 것이다. -OH 기와 올레핀의 C=C 이중 결합 사이의 반응은, 탄소 원자 중 하나는 C-O 결합을 형성하고, 다른 하나는 C-H 결합을 형성하는 C=C 이중 결합에 대한 첨가로 설명될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 방법의 제1 단계 (A)에서, 1종 이상의 극성 비양성자성 유기 용매 및 1종 이상의 이관능성 알코올을 포함하는 혼합물이 제공된다.
- [0044] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 극성 비양성자성 유기 용매는 대기압(1 atm)에서 측정된 비점이 60 내지 170℃, 바람직하게는 70℃ 내지 90℃인 극성 비양성자성 유기 용매이다.
- [0045] 본원에서 사용하기에 특히 적합한 극성 비양성자성 용매는 니트릴 기를 갖는 것이고, 특히 바람직한 용매는 아세토니트릴이다.
- [0046] 본 발명의 방법의 단계 A에서 제공되는 혼합물의 다른 필수 성분은 이관능성 알코올이다. 이관능성 알코올은 각각 알코올 기의 일부분인 2개의 -OH 기를 갖는 화합물이다(즉, 그것은 카르보닐 기 -C=O의 일부가 아닌 지방족 탄소 원자에 공유 결합되어 있음).
- [0047] 이러한 화합물은 통상적으로 하기 일반 화학식 III에 상응한다:
- [0048] [화학식 III]
- [0049] HO-R-OH
- [0050] 상기 식에서, R은 화학식 I 및 II에 대해 상기에 정의된 바와 같다.
- [0051] 본 발명에 사용하기에 적합한 이관능성 알코올의 예로는 에틸렌 글리콜, 디-에틸렌 글리콜, 트리-에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디-프로필렌 글리콜, 트리-프로필렌 글리콜, 1,3-프로판-디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올이 있다.
- [0052] 이관능성 알코올로부터 하이드로플루오로에테르를 형성할 경우, 다양한 -OH 기가 특히 그들 중 하나 이상이 플루오린화된 올레핀과 이미 반응하여 제1 에테르 결합을 형성한 후에 상이한 반응성을 가질 수 있기 때문에 수율이 낮아지는 경향이 있다. 본 발명의 방법은 이관능성 알코올로 우수한 수율을 수득할 수 있게 한다.
- [0053] 본 발명의 방법에서, 상기 정의된 바와 같은 1종 이상의 이관능성 알코올이 상기 정의된 바와 같이 선택된 1종 이상의 극성 비양성자성 용매와 혼합물로 제공된다. 그러한 용매는 일반적으로 이관능성 알코올에 대해 양호한 용매이므로, 바람직하게는 제공되는 혼합물은 균질하다. 선택된 1종 이상의 극성 비양성자성 유기 용매 및 1종

이상의 이관능성 알코올의 상대적인 양은 바람직하게는 중량 기준으로 적어도 1:1, 바람직하게는 적어도 2:1, 더 바람직하게는 적어도 3:1, 가장 바람직하게는 적어도 4:1이다. 다른 용매가 혼합물에 존재할 수 있지만, 바람직하게는 1종 이상의 이관능성 알코올 및 1종 이상의 선택된 극성 비양성자성 용매의 총량은 혼합물의 적어도 70 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 95 중량%에 해당한다.

[0054] 본 발명의 방법의 단계 B에서 단계 A에서 제공된 혼합물을 염기성 촉매의 존재 하에 1종 이상의 플루오린화된 올레핀과 반응시킨다.

[0055] 바람직하게는 플루오린화된 올레핀은 완전히 할로겐화된 올레핀 중에서 및 더 바람직하게는 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP)으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 TFE이다.

[0056] 플루오린화된 올레핀은 초기에 반응 용기에 로딩되거나, 유리하게는 반응 동안 필요한 양으로 연속적으로 공급될 수 있다.

[0057] 1종 이상의 플루오린화된 올레핀은 하기 일반 화학식 IV를 갖는다:

[0058] [화학식 IV]

[0059] $CFX=CF_2$

[0060] 상기 식에서,

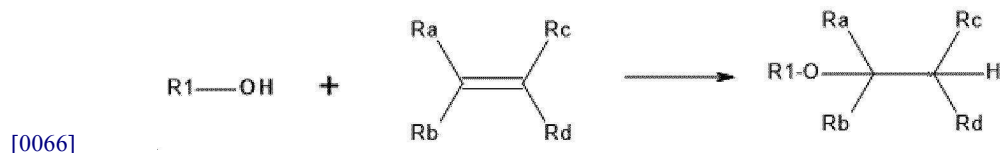
[0061] - X는 할로젠, H, Rf로부터 선택되고, 여기서 Rf는

[0062] -- 선택적으로 고리를 포함하는 C1-C8의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 선형 또는 분지형 알킬, 또는

[0063] -- C1-C3의 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 알콕시

[0064]로부터 선택된다.

[0065] -OH 함유 화합물과 플루오린화된 올레핀의 반응은 다음과 같이 도식화될 수 있다:



[0067] 상기 제공된 정의에 따라 라디칼 R₁은 여전히 다른 -OH 기(예를 들어, 다관능성 알코올의 경우)를 함유할 수 있다. 이 경우, 또한 생성된 하이드로플루오로에테르는 여전히 동일한 -OH 기를 함유하여서, 모든 -OH 기가 완전히 반응되어 이들의 산소 원자가 모두 에테르 유형 결합에 참여할 때까지 플루오린화된 올레핀의 다른 분자와 더 반응할 수 있다.

[0068] 반응은 통상적으로 바람직하게는 밀봉된 교반 반응기에서 수행될 수 있다. -OH 기와 플루오린화된 올레핀 사이의 몰 비는 원칙적으로 화학량론적이며, 즉 완전한 반응을 이루고 잔류 시약이 없도록 하기 위하여, 올레핀으로부터의 이중 결합의 몰 양이 이관능성 알코올의 -OH 기의 몰 양과 동일하게 존재하여야 한다. 자연스럽게, 이관능성 알코올이 사용되는 본 발명의 경우에, 각각의 -OH 기가 상이한 올레핀 분자와 반응할 수 있으므로 1몰의 이관능성 알코올에 대하여 2몰의 플루오린화된 올레핀이 화학량론적 비율로 필요할 것이다. 이중 결합과 OH 기 사이의 화학량론적 비율이 이상적이기는 하지만, 본 발명은 또한 성분 중 하나가 50% 이하, 바람직하게는 30% 이하, 더 바람직하게는 20% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하의 몰 과량으로 존재할 경우에도 효과적으로 수행될 수 있다. 하나의 성분이 과량으로 존재하는 경우, 상기 과량으로 존재하는 성분은 바람직하게는 플루오린화된 올레핀이다.

[0069] 염기성 촉매는 염기성 환경을 생성할 수 있는, 즉 시약으로부터 양성자를 빼내서 이온성 반응을 촉진할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 바람직한 염기성 촉매는 무기 히드록시드(예컨대, NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂), 약산의 무기 염(예컨대, 알칼리 금속 포스페이트 또는 카르보네이트), 유기 염기성 화합물(예컨대, 알코올레이트)로부터 선택된다. 가장 바람직한 염기성 촉매는 NaOH 및 KOH이다.

- [0070] 사용되는 촉매의 양은 통상적으로 -OH 기의 총 물에 대해 5 몰% 내지 100 몰%, 바람직하게는 10 몰% 내지 70 몰%, 더 바람직하게는 15 몰% 내지 50 몰%이다.
- [0071] 통상적으로, 염기성 촉매는 교반 하에 단계 A에서 제공된 혼합물에 염기성 촉매를 첨가함으로써 반응기에 첨가된다. 이어서, 반응기는 통상적으로 밀봉되고, 플루오린화된 올레핀은 기체 형태로 1 내지 50 bar, 바람직하게는 2 내지 30 bar, 더 바람직하게는 3 내지 20 bar, 가장 바람직하게는 4 내지 14 bar의 압력까지 펌핑된다. 플루오린화된 올레핀이 액체 형태일 경우, 올레핀은 액체로 도입될 수 있고, 그것이 반응 온도에서 액체 상태로 남아있을 경우, 반응은 낮은 압력 또는 심지어 대기압에서 수행될 수 있다.
- [0072] 반응은 통상적으로 즉시 개시된다. 바람직하게는, 반응 동안 반응기는 20℃ 내지 90℃, 바람직하게는 30℃ 내지 80℃, 가장 바람직하게는 40℃ 내지 70℃의 온도에서 유지된다. 반응 시간은 온도, 압력 및 사용되는 시약에 따라 다양할 수 있다. 통상적으로, 반응은 완료하는 데 1 내지 20시간이 필요할 것이다.
- [0073] 반응이 완료된 후, 반응기는 통상적으로 초과량의 플루오린화된 올레핀을 제거하기 위하여 환기된다. 이 단계에서, 반응기는 극성 비양성자성 용매와 조합하여 화학식 I의 1종 이상의 화합물 및 화학식 II의 1종 이상의 화합물을 포함하는 액체 반응 혼합물을 염기성 촉매의 잔류물과 함께 함유한다.
- [0074] 화학식 I의 1종 이상의 화합물 및 화학식 II의 1종 이상의 화합물은 공지된 기법, 예컨대 증류(본 발명의 선택적인 단계 C에서)로 반응 혼합물로부터 직접 추출될 수 있다. 그러나, 단계 B에서 수득된 반응 혼합물은 여전히 용해된 또는 분산된 고체, 통상적으로 염기성 촉매로부터 유래된 무기 고체를 함유하므로, 상기 반응 혼합물의 직접 증류는 증류 장비에 원하지 않는 고체 침전물의 축적을 야기하는데, 그것은 실험실 규모에서는 허용될 수 있지만, 산업 규모에서는 세척/복구를 위해 장비를 자주 중단시킬 수 있기 때문에 더 문제가 된다. 따라서, 바람직하게는, 증류를 통해 하이드로플루오로에테르를 추출하기 전에, 반응 혼합물을 정제하여 촉매 잔류물 및 고체 부산물을 제거한다.
- [0075] 일 구현예에서, 반응 혼합물은 물을 이용한 추출을 통해 정제된다. 또 다른 구현예에서, 반응 혼합물은 증발 및 재응축을 통해 정제된다. 이러한 2가지 구현예는 하기에 상세하게 설명될 것이다.
- [0076] 증발/재응축 방법:
- [0077] 본 발명의 선택적인 단계 D에서, 단계 B의 반응으로부터 직접 생성된 액체 반응 혼합물이 완전히 증발되고 액체 형태로 재응축되어 정제된 반응 혼합물이 수득된다. 임의의 이용가능한 기법을 사용하여 액체 반응 혼합물을 증발시키고, 예를 들어 가열 및 진공을 개별적으로 또는 조합하여 사용하여 혼합물을 증발시킬 수 있다. 통상적인 증발 장비(예를 들어, 회전 증발 장비)가 사용될 수 있다. 액체 반응 혼합물의 증발 후, 잔류 염기성 촉매 및 반응의 부산물로 수득된 염을 포함하는 고체 잔류물이 형성되며, 이는 폐기하거나 재활용될 수 있다.
- [0078] 단계 D에서 수득된 정제된 반응 혼합물은, 단계 B에서 수득된 반응 혼합물과 달리, 통상적인 증류 장비에서 증류될 수 있을 만큼 충분히 순수하다. 이것은 본 발명의 방법의 단계 E에서 수행된다.
- [0079] 물 추출 방법:
- [0080] 본 발명의 방법의 선택적인 단계 F에서, 단계 B의 반응으로부터 직접 생성된 액체 반응 혼합물을 물과 혼합하고, 교반 및/또는 휘저어서 수 상으로 수용성 불순물, 예컨대 염기성 촉매의 잔류물 및 다른 불순물 및 부산물을 추출한다. 이 단계에서 사용되는 물 및 반응 혼합물의 상대적인 양은 중량 기준으로 1:15 내지 15:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 더 바람직하게는 2:1 내지 1:2이다. 교반은 당업자에게 공지된 추출에 사용되는 임의의 적합한 기법을 사용하여 수행될 수 있고, 분별 깔때기 또는 유사 장비를 사용하여 비양성자성 극성 용매 및 하이드로플루오로에테르를 함유하는 상으로부터 수 상을 분리할 수 있다. 비양성자성 극성 용매 및 하이드로플루오로에테르를 함유하는 생성된 상은 수 상으로부터 분리되면, 본 발명의 방법의 단계 G에서 통상적인 증류 장비에서 증류시킬 수 있을 만큼 충분히 순수한 정제된 반응 혼합물을 구성한다.
- [0081] 모든 구현예에서, 증류는 용매로부터 하이드로플루오로에테르를 분리할 수 있게 한다. 증류는 통상적인 기법을 사용하여 수행될 수 있고, 필요할 경우 조성물을 더 정제하기 위하여 반복될 수 있다. 일반적으로, 용매는 공지된 방법으로 회수되어 재사용될 것이다.
- [0082] 상기 기재된 증발/재응축 방법은 일반적으로 물 추출 방법보다 선호되는데, 그 이유는 물 추출 방법이, 시스템의 불순물로 오염되어 폐기 또는 재사용되기 전에 처리될 필요가 있는 다량의 폐수를 생성하기 때문이다.
- [0083] 두 방법 모두 본 발명에 따른 조성물을 생성하며, 여기서 조성물은 본 발명에 의해 요구되는 중량 비율의 화학

식 I에 따른 1종 이상의 하이드로플루오로에테르 및 화학식 II의 1종 이상의 하이드로플루오로에테르로 본질적으로 구성된다.

[0084] 본 발명의 방법은 온화한 조건 하에 수행될 수 있으며, 추가적으로 매우 높은 수율의 하이드로플루오로에테르가 수득된다.

[0085] 본원에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충될 경우, 본원의 설명이 우선할 것이다.

[0086] 이제 그 목적이 단지 예시적인 것이고 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아닌 하기 실시예를 참조하여, 본 발명을 보다 상세하게 설명할 것이다. 본원에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충될 경우, 본원의 설명이 우선할 것이다.

[0087] 실시예

[0088] 분석:

[0089] 생성물 식별은 NMR(F-NMR 및 H-NMR) 및 GC 및 GC-MS 분석(GC는 GC-MS 피크 귀속을 위해 CP-Si18CB 컬럼 및 CP-WAX52CB 컬럼을 사용함)에 의해 수행되었다.

[0090] 실시예 1 - 에틸렌 글리콜 + TFE + 증발

[0091] 37 g의 에틸렌 글리콜, 211 g의 아세토니트릴 및 9.4 g의 수산화나트륨을 600 ml 교반 하스텔로이(Hastelloy) 반응기에 넣었다. 0.3 bar에서 질소 및 진공으로 퍼징한 후, 반응기를 50℃에서 가열하고, 교반 하에 TFE(테트라플루오로에틸렌)로 11 bar까지 가압하였다.

[0092] 6시간 후 교반을 중단시키고, 반응기를 냉각시키고, TFE의 잔류물을 질소로 퍼징한 후, 반응 혼합물을 회수하여 106 g의 추가의 아세토니트릴로 세정하고, 배출시켰다.

[0093] 이어서, 수집된 반응 혼합물(480 g)을 유리 플라스크에 옮기고, 진공 하에 1 mbar에서 90℃에서 플라스크를 가열하는 회전 증발기에서 증발시켰다. 고체 부산물(14.5 g)을 폐기하고, 투명한 무색의 정제된 반응 혼합물(445 g)을 수집하였다.

[0094] 이어서, 정제된 반응 혼합물을 진공 펌프가 장착된, 플라스크, 패킹된 컬럼 및 응축기를 갖는 유리 증류 장비에서 증류시켰다. 증류는 온도를 100℃에서 155℃까지 증가시키고, 압력을 950 mbar에서 50 mbar까지 감소시키면서 수행되었다. 증류된 생성물은 142 g의 디에테르 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 및 0.02 g의 모노에테르 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (디에테르의 0.01 중량%)를 함유하였다. 에틸렌 글리콜의 부하량을 기준으로 전체 공정의 수율은 90.3%였다.

[0095] 실시예 2 - 에틸렌 글리콜 + TFE + 물 추출

[0096] 7231 g의 아세토니트릴, 2200 g의 에틸렌 글리콜 및 1290 g의 수산화나트륨을 22 L 교반 하스텔로이 반응기에 넣었다. 0.3 bar에서 질소 및 진공으로 4회 퍼징한 후, 반응기를 60℃에서 가열하고, 교반 하에, TFE(테트라플루오로에틸렌)로 3.5 bar까지 가압하고, TFE를 연속적으로 공급하여 초기 압력을 유지하였다. 반응이 격렬하고 발열 반응이었기 때문에, 반응 동안 반응기를 냉각시켰다. 약 1300 g/h의 TFE가 소모되었다. 7.5시간 후, 반응이 중단되었고, TFE 공급이 중단되었다. 반응기를 60℃에서 정지시키고, 교반하고, 25℃까지 냉각시키고, 과량의 TFE를 질소로 퍼징하고, 반응 혼합물을 회수하고, 배출시켰다.

[0097] 이어서, 수집된 반응 혼합물을 200 L 용기에 옮기고, 25℃에서 6시간 동안 교반하면서 150 L의 탈염수로 세척하고, 10시간 동안 분리되도록 정치시켰다. 이어서, 바닥의 유기 층을 분리하고(9300 g) 정류 컬럼(길이 2.70 m, 내경 40 mm, 패킹 ¼" 테플론(Teflon)[®] 실린더로 충전 및 10 L 바닥 재가열기)에서 배치 증류시켰다.

[0098] 하이드로플루오로에테르의 증류는 감압 약 80 mbarA 하에 81℃에서 수행되었다(헤드 리플렉스 비 10:1)

[0099] 수득된 하이드로플루오로에테르 혼합물은 8060 g이고, 8052 g의 디에테르 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 및 8 g의 모노에테르 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ (디에테르의 0.1 중량%)를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 에틸렌 글리콜의 부하량을 기준으로 전체 공정의 수율은 86%였다.

[0100] 본 발명의 방법의 순도 및 수율을 종래 기술의 것과 비교하면, 본 발명의 방법이 더 높은 수율, 더 높은 순도의

하이드로플루오로에테르를 수득할 수 있게 한다는 것이 명확하다.

[0101]

하기 청구범위의 범위 내에 있는 한 당업자에 의해 상기 개시되고 예시된 구현예에 가능한 변형 및/또는 추가가 이루어질 수 있다.