

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 303/22

C07C 315/04

(11) 공개번호

10-2005-0085696

(43) 공개일자

2005년08월29일

(21) 출원번호 10-2005-7011047

(22) 출원일자 2005년06월16일

번역문 제출일자 2005년06월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/034920

(87) 국제공개번호

WO 2004/060857

국제출원일자 2003년11월04일

국제공개일자

2004년07월22일

(30) 우선권주장

10/322,226

2002년12월17일

미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

구에라, 미구엘 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427

(74) 대리인

장수길

김영

심사청구 : 없음

(54) 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 퍼플루오르화된 비닐에테르의 제조

요약

a) $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_n \end{matrix}$ 를 플루오르화하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 생성하고; b) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 헥사플루오로프로필렌 옥시드 (HFPO)와 반응시켜 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 생성하며; c) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 금속 양이온 M^{+P} (여기서, p는 M의 원자가임)의 염과 반응시켜 $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+P}$ 를 생성하며; d) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+P}$ 를 열 분해하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 생성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법이 제공된다.

색인어

퍼플루오르화된 비닐 에테르, 술포닐 플루오라이드, 이온 교환 수지

명세서

기술분야

본 발명은 이온 교환 수지의 합성에서 중요한 단량체 부류인, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n 은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 4-단계 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

US 4,749,526에는 요오드화칼륨, 브롬화칼륨, 요오드화세슘, 브롬화세슘, 요오드화루비듐 및 브롬화루비듐 중에서 선택된 하나 이상의 촉매 존재하에 플루오르화된 카르보닐 화합물을 헥사플루오로프로필렌 옥시드와 반응시킴으로써 플루오로지방족 에테르-함유 카르보닐 플루오라이드 화합물을 제조하는 것에 대해 개시되어 있다.

US 5,902,908에는 플루오르화된 카르복실산 할로젠화물을 금속 화합물과, 상응하는 금속 염의 분해 온도 미만의 온도에서 용매의 부재하에 반응시키고 그 후에, 생성된 상응하는 금속 염의 온도를 분해 온도 초과의 온도로 상승시킴으로써 플루오르화된 비닐 에테르를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

US 6,255,536에는 화학식 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}_f$ (여기서, R_f 는 산소 원자를 함유하고 그에 의해 부가의 에테르 결합을 형성할 수 있는 선형, 분지형 또는 고리형 퍼플루오르화된 지방족 기임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법이 개시되어 있다.

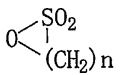
<발명의 요약>

간략하게 말하여, 본 발명은 a) $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad (\text{CH}_2)_n \end{matrix}$ 를 플루오르화하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 생성하고; b) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 헥사플루오로프로필렌 옥시드 (HFPO)와 반응시켜 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 생성하며; c) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 금속 양이온 M^{+p} (여기서, p 는 M 의 원자가임)의 염과 반응시켜 $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 생성하며; d) $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 열 분해하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 생성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n 은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 장점은 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n 이 2-5인 경우, 특히 n 이 4인 경우에 매우 적합함)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르를 편리하고 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이고, 이러한 종은 이온 교환 수지의 합성에서 중요한 단량체이다. 본 발명의 또다른 장점은 유해하고 다루기 어려운 테트라플루오로에틸렌 (TFE)을 사용할 필요가 없는, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n 은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

간략하게 말하여, 본 발명은 a) $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad (\text{CH}_2)_n \end{matrix}$ 를 플루오르화하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 생성하고; b) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 헥사플루오로프로필렌 옥시드 (HFPO)와 반응시켜 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 생성하며; c) $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 금속 양이온 M^{+p} (여기서, p 는 M 의 원자가임)의 염과 반응시켜 $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 생성하며; d) $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 열 분해하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 생성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서, n 은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법을 제공한다. n 의 값은 2-5, 전형적으로는 3-4, 가장 전형적으로는 4이다. p 의 값은 전형적으로 1 또는 2, 가장 전형적으로는 1이다. 금속 양이온 M^{+p} 의 염은 가장 전형적으로 Na_2CO_3 이다.

단계 a)는 화학식  (여기서, n은 2-5임)의 4-7원의 환인, 술포닐 플루오르화하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 생성하는 단계를 포함한다. 플루오르화는 임의의 적합한 수단에 의해 달성될 수 있지만, 가장 전형적으로는 미국 특허 제 2,732,398호에 기술되어 있는 전기화학적 플루오르화에 의해 달성된다.

단계 b)는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 를 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HFPO)와 반응시켜 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 생성하는 단계를 포함한다. 단계 b)는 임의의 적합한 수단에 의해 달성될 수 있지만, 전형적으로는 디글라이머와 같은 적합한 극성 용매 중의 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 용액에 HFPO를 첨가함으로써 달성된다. 전형적으로, 촉매가 존재한다. 촉매는 전형적으로 플루오라이드 촉매, 가장 전형적으로는 KF이다. 플루오라이드 촉매 이외에는 어떤 촉매도 존재하지 않는 조건하에서 반응을 수행할 수 있다. 전형적으로, HFPO를 존재하는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 의 물량을 초과하지 않는 물량으로 첨가한다. 보다 전형적으로는, 존재하는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 의 물량은 존재하는 HFPO 물량을 10% 이상, 보다 전형적으로는 20%, 보다 더욱 전형적으로는 30% 초과하여 잔류한다. 단계 b)는 본 출원과 동일자로 출원되었고, 동시계류 중인 미국 특허 출원 10/322,254 (대리인 참조 번호 57659US002)에 개시되어 있는 방법에 의해 달성될 수 있다.

단계 c)는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COF}$ 를 금속 양이온 M^{+p} (여기서, p는 M의 원자가임)의 염과 반응시켜 $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 생성하는 단계를 포함한다. 원자가 p는 임의의 원자가일 수 있지만 전형적으로 1 또는 2, 가장 전형적으로는 1이다. M은 임의의 적합한 금속일 수 있지만, 전형적으로는 Na, K, Rb 및 Cs 중에서 선택되고, 가장 전형적으로는 Na이다. 염의 음이온은 임의의 적합한 음이온이지만, 전형적으로는 술포닐 플루오라이드 관능기로부터 플루오르를 제거할 정도로 염기성이지는 않는 것이다. 금속 양이온 M^{+p} 의 염은 가장 전형적으로 Na_2CO_3 이다. 단계 c)를 전형적으로 글라이머, 디글라이머 등과 같은 극성 용매 중에서 수행한다. 단계 c)를 전형적으로 승온, 전형적으로는 40 내지 100 °C에서 수행한다.

단계 d)는 용매를 제거한 후에 $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 열 분해하여 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 생성하는 단계를 포함한다. $(\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n)}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 의 온도를 이의 분해 온도로 상승시키기에 충분한 임의의 가열원을 사용할 수 있다. 분해 온도는 반응물에 따라 다양하지만, 전형적으로는 160 °C 내지 210 °C일 것이다. 전형적으로, 임의의 잔류 용매를 열 분해 전에, 전형적으로는 진공 또는 감압의 적용으로 제거한다. 그 후에, 생성물을 임의의 적합한 수단으로 수집하고 단리하고 정제할 수 있다.

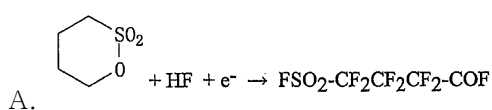
반응 생성물의 단리 및 정제가 본 발명의 방법의 하나 이상의 단계 후에 바람직할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

본 발명은 이온 교환 수지의 합성에서 중요한 단량체 부류인, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 합성에서 유용하다.

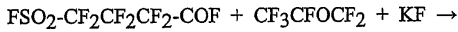
본 발명의 목적 및 장점은 하기의 실시예를 참조로 더욱 자세히 예시되지만, 이러한 실시예에서 인용된 특정 물질 및 그 양, 뿐만 아니라 기타 조건 및 세부 사항이 본 발명을 부당하게 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

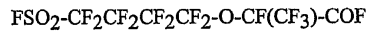
달리 언급하지 않는 한, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미컬 컴파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수 또는 구입하거나, 공지된 방법에 의해 합성할 수 있었다.



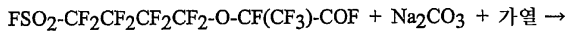
1,4-부탄 술포닐 (6900 g, 50.7 m)을 미국 특허 제2,732,398호에 기술된 것처럼 HF 중에서 전기화학적으로 플루오르화하여 4-(플루오로술포닐)헥사플루오로부터 플루오라이드 ($\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COF}$, 28%의 수율인 4000 g, 14.3 m)를 얻었다.



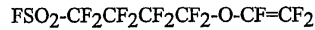
B.



4-(플루오로술포닐)헥사플루오로부틸 플루오라이드 ($\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{COF}$) 2162 g (7.7 m)을 칼륨 플루오라이드 114 g과 함께 2 L의 디글라임 중에서 동몰량의 헥사플루오로프로필렌 옥시드 (HFPO)(1281 g, 7.7 m)와 반응시켜 퍼플루오로-4-(플루오로술포닐)부톡시프로피오닐 플루오라이드 (65%의 수율인 2250 g, 5.1 m) 및 부가의 헥사플루오로프로필렌 옥시드 단위를 갖는 보다 고온에서 비등하는 부산물 675 g을 얻었다.



C.



그 후에, 퍼플루오로-4-(플루오로술포닐)부톡시프로피오닐 플루오라이드 1108 g (2.5 m)을 70 °C 글라임 중에서 탄산나트륨 (603 g, 5.7 m)과 반응시켜 산의 나트륨 염을 제조하였다. 그 후에, 용매를 진공하에서 제거하고 건조된 염을 165 °C로 가열하여 이산화탄소 부산물로 진공을 파괴하고 182°C로 계속 가열하여 퍼플루오로-4-(플루오로술포닐)부톡시비닐 에테르 (74%의 수율인 703 g, 1.9 m)를 분리해냈다.

본 발명의 범주 및 원리로부터 이탈함이 없이 본 발명을 다양하게 수정 및 변형하는 것이 당업자에게 자명할 것이고, 본 발명은 상기에서 상술한 예시의 실시양태로 부당하게 한정되지 않는다는 것을 이해하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_n \end{array}$ 를 플루오르화하여 $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n-1)}\text{-COF}$ 를 생성하고; b) $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n-1)}\text{-COF}$ 를 헥사플루오로프로필렌 옥시드 (HFPO)와 반응시켜 $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n)}\text{-O-CF(CF}_3\text{)-COF}$ 를 생성하며; c) $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n)}\text{-O-CF(CF}_3\text{)-COF}$ 를 금속 양이온 M^{+p} (여기서, p는 M의 원자가임)의 염과 반응시켜 $(\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n)}\text{-O-CF(CF}_3\text{)-COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 생성하며; d) $(\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n)}\text{-O-CF(CF}_3\text{)-COO}^-)_p\text{M}^{+p}$ 를 열 분해하여 $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_{(n)}\text{-O-CF=CF}_2$ 를 생성하는 단계를 포함하는, 술포닐 플루오라이드 말단기를 갖는 화학식 $\text{FSO}_2\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-O-CF=CF}_2$ (여기서, n은 2-5임)의 퍼플루오르화된 비닐 에테르의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, n이 4인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 단계 c)를 극성 용매 중에서 수행하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 금속 양이온의 염이 Na_2CO_3 인 방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 금속 양이온의 염이 Na_2CO_3 인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 단계 b)를 플루오라이드 촉매의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 단계 b)를 플루오라이드 촉매 이외에는 어떤 촉매도 존재하지 않는 조건하에서 수행하는 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 플루오라이드 촉매가 KF인 방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 플루오라이드 촉매가 KF인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 단계 b)에 걸쳐서, 존재하는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 의 물량이 존재하는 HFPO 물량을 10% 이상 초과하여 잔류하는 방법.

청구항 11.

제6항에 있어서, 상기 단계 b)에 걸쳐서, 존재하는 $\text{FSO}_2-(\text{CF}_2)_{(n-1)}-\text{COF}$ 의 물량이 존재하는 HFPO 물량을 10% 이상 초과하여 잔류하는 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.

청구항 13.

제2항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.

청구항 14.

제5항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.

청구항 15.

제6항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.

청구항 16.

제10항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.

청구항 17.

제11항에 있어서, 상기 단계 a)가 전기화학적 플루오르화를 포함하는 방법.