

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 61/12	(45) 공고일자 1999년09월15일
(21) 출원번호 10-1992-0025120	(11) 등록번호 10-0220655
(22) 출원일자 1992년12월22일	(24) 등록일자 1999년06월23일
(30) 우선권주장 MI91A003464 1991년12월23일 이탈리아(IT) (73) 특허권자 오시몬트 에스.페.아. 오탈리오 마세를리 이탈리아공화국 밀라노 피아체타 마우릴리오 보시 3오시몬트 에스.페.아. 카를로 코그리아티 이탈리아공화국 밀라노 피아체타 마우릴리오 보시 3	(65) 공개번호 특1993-0012858 (43) 공개일자 1993년07월21일
(72) 발명자 이탈리아공화국 20133 밀란 비아 발리스네리 8 우고 데파또 이탈리아공화국 20020 코글리아떼 비아 에이. 볼타 5 (74) 대리인 박해선, 이준구	

심사관 : 김홍규

(54) 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법

요약

산 및/또는 케톤기를 함유하는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌은 Ag, Pb, Co, Ni, Cu, Mn, V, Cr 또는 Fe 의 플루오라이드로 구성된 지지촉매의 존재하에 -20 ~ 150°C의 온도에서 원소 플루오르로 액상 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 반응시킴으로써 중화한다.

바람직한 구현예에서, 상술한 금속의 플루오라이드혼합물 및 알칼리금속 및/또는 알칼리 토금속의 플루오라이드 또는 플루오라이드 선구물질의 혼합물을 임의로 적절한 담체상에 지지하여 촉매로서 사용한다.

영세서

[발명의 명칭]

퍼플루오로폴리옥시 알킬렌의 중화방법

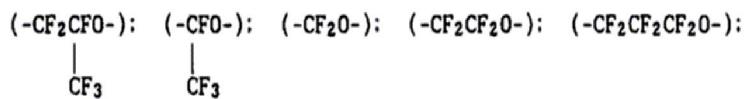
[발명의 상세한 설명]

본발명은 퍼플루오로폴리옥시알킬렌에 포함된 작용기를 플루오르로 중화함으로써 완전히 플루오르화된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.

퍼플루오로폴리옥시알킬렌은 기술분야에서 공지된 생성물이다.

이는 하기 구조를 한종류이상 갖는 반복 단량체 단위로 구성된다:

화학식 1



거대분자내의 상기 단량체단위의 종류 및 조합에 따라, 퍼플루오로폴리옥시알킬렌은 품블린® Y (Fomblin® Y), 품블린® Z (Fomblin® Z), 품블린® K (Fomblin® K), 갈덴® (Galden®), 덤눔® (Demnum®), 크리톡스® (Krytox®)의 상표명하에 시판된다.

이는 미합중국 특허 제4,523,039호; 제3,665,041호 및 유럽 특허출원 제 148,482 호와 같은 일부 특허에 기재된 각종 방법에 의해 제조할 수 있다.

상기 제조에 사용된 방법의 종류와 상관없이, 화학적으로 비활성인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 수득하기 위해서는 산기 -COF 및 케톤기 -COCF₃의 대부분을 구성하는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌에 포함된 작용

기를 중화시킬 필요가 있다.

이를 위해, 몇 가지 방법이 제안되었다. 그중 하나는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 $130 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 KOH 와 반응시킴을 특징으로 한다. 상기 방법은 $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{CFHCF}_3$ 와 같은 수소화기의 생성을 수반하며, 이는 바람직하지 않다; 또한, 상기 방법을 저분자량 퍼플루오로폴리옥시알킬렌에 적용할 경우 다소 높은 기압을 사용할것이 요구되는데, 이는 실용적이지 않다.

다른 방법 (영국 특허 제 1,226,566호)은 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 에서 플루오르와 반응시키는 것으로 구성된다. 하지만, 이 방법은 퍼플루오로폴리옥시알킬렌이 저분자량일 경우 낮은 온도에서 수행할 것이 요구되며, 이는 반응율이 낮은 결과를 낳는다.

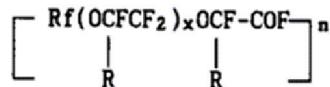
세번째 방법 (미합중국 특허 제 4,664,766 호)은 λ 가 $200 \sim 600\text{nm}$ 범위인 UV 복사의 존재하에 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 플루오르와 반응시키는 것으로 구성되지만, 이는 저분자량 생성물에만 적합하다.

미합중국 특허 제 4,847,427 호에는 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 플루오라이드의 존재하에 원소플루오르로 플루오르화하는것이 제안되어있다. 상기 방법에 따르면, 퍼플루오로폴리옥시알킨산기를 먼저 $-\text{COOH}$ 기로 가수분해한 다음, 화학양론적 양에 가까운 양의 상술한 플루오라이드의 존재하에 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 에서 플루오르화를 수행한다.

이 방법은 가수분해단계 및 플루오르화단계 양자에서 많은양의 플루오르화 수소산을 방출하는 결점이 있다.

마지막으로, 미합중국 특허 제 3,985,810호에는 주기율표의 IB군 ~ VIII 군의 금속으로 구성된 촉매, 그중에서도 Ag 의 존재하에 $50^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 원소 플루오르로 알킬 플루오르기를 플루오르화함으로써 하기 일반식의 산 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 중성 생성물로 변환시키는 것이 공지되어 있다:

화학식 2



($\text{Rf} = \text{C}_1 \sim \text{C}_9$ 퍼플루오로알킬; $n = 1 \sim 2$; $\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$; $x = 0 \sim 50$)

상기의경우 플루오르화반응이 특히 최저온도에서 지나치게 느리므로 이 방법은 공업적 규모로 시행할 수 없다.

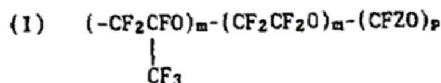
본출원인은 이제 상술한 결점을 가지지 않으며 하기일반식(A)의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 완전히 중화시키는 방법 (본 발명의 목적) 을 발견했다:

화학식 3

(A) $\text{B} - \text{Rf} - \text{T}$

[식중, T는 하기 말단기 $-\text{COF}$, $-\text{CF}_2\text{COF}$, (식중, $X = \text{F}, \text{CF}_3$) $-\text{CF}_2\text{COCF}_3$ 및 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 의 하나일 수 있고; B 는 $-\text{Cl}$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OC}_2\text{F}_5$, $-\text{OC}_3\text{F}_7$ 또는 $-\text{OT}$ 기 일 수 있으며; Rf 는 하기 일반식 (I) 및 (II) 중의 하나를 갖는 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌 사슬이다;

화학식 4



(식중, Z는 F, CF_3 이고; m, n, p는 동시에 아니지만 0일수 있고 특히 하기의 값을 나타낸다:

(1) $n=0$ 일 경우, Z는 F, CF_3 이고 m 및 p는 m/p 가 > 30 이 되는 수이다.

(2) $m=0$ 일 경우, Z는 F이고 n 및 p는 n/p가 $0.3 \sim 5$ 범위내인 수이다.

(3) m, n, p가 0이 아닐 경우, n/p 비 및 m/n+p 비는 1~10의 범위이다).

(II) $(CF_2CF_2CF_2O)_n$

일반식 (I) 및 (II)에서 Rf의 수평균 분자량은 300 ~ 20,000 범위이다].

이 방법은 상기 액상 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 Ag, Pb, Ni, Co, Cu, Mn, V, Fe 또는 Cr 플루오라이드로 구성된 지지촉매의 각각 또는 혼합물의 존재하에 -20 ~ 150°C의 온도에서, 바람직하게는 20 ~ 100°C 및 더 바람직하게는 20 ~ 45°C의 온도에서 플루오르원소와 반응시키는 것으로 이루어진다.

특히, 본발명의 방법은 이전기술의 방법과 비교하여 UV복사로 수행되는 것보다 더 간편하고 경제적인 반응기로 수행할 수 있으며, 또한 미합중국 특허 제 4,847,427호에서 수행되듯이, HF의 발생을 방지할 수 있고 가수분해 반응을 수행할 필요성이 없고, 마지막으로, 저온에서도 극도로 높은 반응률로 수행하여 저분자량 생성물을 플루오르화하는것이 가능하다.

촉매로 사용되는 플루오라이드는 지지된 형태이다. 적절한 담체는: AlF₃, 알루미나 또는 최소한 일부가 플루오르화된 알루미나, 폴리테트라플루오로에틸렌과 같은 플루오르화 중합체이다. 특히 바람직한 것은 AlF₃이다.

바람직한 촉매는 AlF₃에 지지된 Ag 플루오라이드이다.

바람직하게는, 상기 플루오라이드는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 기준으로 계산하여 0.1 ~ 5 중량%의 양으로 사용된다.

상술한 플루오라이드와 알칼리 금속 및/또는 알칼리토금속의 플루오라이드, 또는 플루오라이드 선구물질과의 혼합물 그 자체, 또는 지지된 혼합물이 촉매로서 특히 유효함이 증명되었다.

따라서, 본 발명의 또 다른 목적은, a) 한 종류이상의 Ag, Pb, Co, Cu, Ni, Mn, V, Fe 또는 Cr 플루오라이드, 및 b) 한 종류이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 플루오라이드 또는 플루오라이드 선구물질((b)군의 플루오라이드의 예는 KF, NaF, LiF, CsF, CaF₂, MgF₂이다)을 함유하는 촉매의 존재하에 -20 ~ 150°C의 온도에서, 바람직하게는 20 ~ 100°C 및 더 바람직하게는 20 ~ 45°C의 온도에서 상술한 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 플루오로원소로 중화시키는 방법이다.

알칼리 또는 알칼리 토금속의 선구물질은 여기서는, 본 발명에 따른 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 플루오르화 조건하에 플루오라이드를 플루오르와 반응시킴으로써 변환시킬수있는 상기 금속의 화합물을 의미한다.

알칼리 금속 플루오라이드 또는 알칼리 토금속 플루오라이드는 그 자체로, 또는 상술한 플루오라이드(a)로부터 선택된 합체에 지지되어 사용할 수 있다. 바람직한 담체는 AlF₃이다.

이들은 플루오라이드 (a) 와의 중량의 합을 기준으로 계산하여 5 ~ 70중량% 및 더 바람직하게는 10 ~ 60중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따른 플루오르화 반응은 액체 퍼플루오로폴리옥시알킬렌에 촉매를 첨가하여 중화시키고, 질소와 같은 비활성 기체로 임의로 희석시킨 기체상 플루오르를 -20 ~ 150°C의 온도에서, 바람직하게는 20 ~ 100°C의 온도 및 더 바람직하게는 20 ~ 45°C의 온도에서 액상을 유지하는 상기 중화물을 통과하여 흐르도록 함으로써 수행된다. 바람직한 반응온도는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 종류 및 분자량에 따라 상기의 범위에서 각 경우마다 선택될 수 있다.

본 발명의 예증을 위해 하기 실시예가 주어지며, 이는 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[실시예 1]

미합중국특허 제4,755,330호에 기재된 방법에 따라 수행하여, 20°C에서 점도가 1.76 cSt인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌(오일) 2kg의 시료를 수득한다. 상기 생성물을 NMR로 분석하여 수평균 분자량이 575인 B-(CF₂CF(CF₃)₂O)_n-T의 구조를 가짐을 밝혀냈으며; 또한 OCF₃(15%), OC₂F₅(36%), OC₃F₇(30.5%), OCF(CF₃)COF(5.5%) 및 케톤계 말단기 OCF₂COOF(13%)인 말단기 B 및 T의 존재를 밝혀냈다.

생성물을 전위차적정하여, 퍼플루오로폴리옥시알킬렌(오일)의 산도는 0.38 meq/g이었다.

상기 시료 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250mL부피의 유리 반응기에 넣는다. 2g의 AgF를 반응기에 도입한다. 다음, 온도를 자동온도조절조에 의해 80°C가 되게하고, F₂/N₂ 부피비가 1/3이 되도록 질소로 희석한 원소플루오르의 혼합물을 총49시간동안 4L/h의 속도로 흐르도록 한다.

49시간후에, 반응물을 여과하여 173.2g의 생성물을 수득한다(수율 = 86.6%). 생성물을 NMR분석 및 IR분석하여 아실 플루오라이드 말단기 및 케톤이 완전히 소멸되었음을 밝혀냈다. 산도는 5 × 10⁻⁴ meq/오일 1g미만이었다. 요오드 정량 적정하여, 활성 산소 함량(하이포아플루오르산염 또는 과산화물의 존재에 기인한다)이 0이었다.

변환율은 3.5g/h였다.

[실시예 2(비교)]

실시예 1에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기에 도입한다. 다음, 온도를 온도자동조절조에 의해 130°C가 되게하고 부피비가 1/30이 되도록 질소로 희석한 원소 플루오르의 혼합물을 총 80 시간동안 4L/h의 속도로 흐르도록 한다.

80시간후에, 회수된 생성물은 아무런 변화도 나타내지 않았다. 199g의 생성물을 수득한다 (수율 = 99.5 %). 생성물을 산정량분석, NMR 분석 및 IR분석하여 초기 아실 플루오라이드 및 초기 케톤의 존재를 밝혀냈다.

[실시예 3]

실시예 1에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기에 도입한다. 49의 AgF를 반응기에 도입한다. 자동온도조절 조에 의해 온도를 40°C로 상승시키고, 부피비가 1/30이 되도록 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총76시간동안 4L/h의 속도로 흐르게 한다.

76 시간후에 반응물을 여과하여 생성물 168.9g (수율 = 84.4 %) 을 수득한다. 생성물을 NMR분석 및 IR 분석하여 케톤말단기 및 아실플루오라이드 말단기의 완전한 소멸을 밝혀냈다. 산정량 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다. 요오드정량 적정하여, 활성산소함량 (하이포아플루오르산염 또는 과산화물에 기인함) 은 0 이었다.

변환율은 2.2g/h 였다.

[실시예 4]

실시예 1에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기에 도입한다. 2g의 AgF 및 2g의 KF를 반응기에 도입한다. 온도를 자동온도조절조에 의해 20°C로 유지시키고 부피비가 1/30이 되도록 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총49시간동안 4L/h의 속도로 흐르게 한다.

49 시간후에 생성물을 여과하여 180g (수율 = 90 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물을 NMR 및 IR분석하여 케톤말단기 및 아실플루오라이드 말단기의 소멸을 밝혔다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g미만이었다. NMR분석 및 요오드정량분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혔다.

변환율은 3.6g/h 였다.

[실시예 5(비교)]

실시예 1에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기에 도입한다. 6.4g의 KF를 반응기에 도입한다. 다음, 온도를 온도자동조절조에 의해 40°C가 되게하고 부피비가 1/30이 되도록 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총20 시간동안 4L/h의 속도로 흐르도록 한다.

20시간후, 반응물을 여과하여 195.3g (수율 = 97.6 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물을 NMR 및 IR분석 함으로써 케톤 및 COF말단지의 완전한 소멸 및 하이포아플루오르산염 말단기의 존재를 밝혀냈다. 요오드 정량 적정하여, 활성 산소 함량은 0.26 % 였다.

[실시예 6]

실시예 1에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기에 도입한다. 표면적이 15m²/g이고, 1.8g 의 AlF₃ (상표명 MUC 4)에 지지된 AgF 0.2g를 반응기에 도입한다. 다음, 이전체의 온도를 자동온도조절조에 의해 80°C로 상승시키고 부피비가 1/30이 되도록 질소로 희석한 원소플루오르의 혼합물을 총20시간동안 4L/h의 속도로 흐르게 한다.

20시간후에, 반응물을 여과하여 176.9g (수율 = 88.4 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR분석 및 IR분석에 의해 케톤 및 아실플루오라이드 말단기의 완전한 소멸을 밝혀냈다. 산정량 적정하여 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다. NMR 분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다.

변환율은 8.8g/h 이다.

[실시예 7]

실시예 1에서 사용된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³부피의 유리 반응기에 도입한다. 표면적이 15m²/g인 AlF₃ 1.6g상에 지지된 AgF 0.2g 및 KF 0.2g를 반응기에 도입한다.

다음, 이를 자동온도조절조에 의해 80°C로 상승시키고 1/3의 비가 되도록 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총11시간동안 4L/h의 속도로 공급한다.

11시간후에 반응물을 여과하여 186.9g (수율 = 93.4 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR분석 및 IR분석에 의해 케톤 및 아실플루오라이드 말단기의 완전한 소멸이 밝혀졌다. 산정량 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다. NMR 분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음이 밝혀졌다.

변환율은 16.9g/h 였다.

[실시예 8]

기술분야의 방법에 따라, 38°C에서 테트라플루오로 광산화시킨 다음, 생성된 생성물을 열처리하여 그안에 포함된 과산화물산소를 제거함으로써 구조가 BO-(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_p-T (식중 n/p 는 0.96 이고 T 및 B는 CF₂COF, CF₃, -COF, -CF₂Cl 및 -CF₂CF₂Cl이다)인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 시료를 제조한다.

생성물의 수평균 분자량은 7,500 이고 산도는 0.14 meq/퍼플루오로폴리옥시알킬렌 1g 이었다.

상기 시료 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250mL 유리 반응기에 도입한다. 2g의 AgF를 반응기에 도입한다. 이를 자동온도조절조에 의해 80°C로 상승시키고, F₂/N₂ 부피비가 1/3이 되도록 질소로 희석한 원소 플루오르의 혼합물을 총 40시간동안 40°C/h의 속도로 흐르게 한다.

49시간후에 반응물을 여과하여 188.6g (수율 = 94.3 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR 및 IR 분석에 의해 아실 플루오라이드 말단기가 완전히 소멸했음을 밝혀냈다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다.

NMR분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혀냈다.

변환율은 3.8g/h 였다.

[실시예 9]

BO-(CF₂CF₂CF₂O)_n-T (식중, B 및 T는 -CF₂CF₂COF, -C₂F₅ 및 -C₃F₇이다)의 구조를 갖는 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌 200g을 유럽특허출원 제 148,482호에 기재된 방법에 따라 제조한 다음, 수득된 생성물을 통상적인 방법으로, 270°C에서 AlF₃ 와 반응시킴으로써 수득된 생성물의 분자량을 감소시킨다. 퍼플루오로폴리 옥시알킬렌의 수평균분자량은 5400이며 산도는 3.37 meq/퍼플루오로폴리옥시알킬렌 1g 이다.

시료를 교반기 및 냉각기가 장치된 250mL 유리반응기에 도입한다. 2g의 AgF를 반응기에 도입한다. 이를 자동온도조절 조에 의해 80°C의 온도로 상승시키고 부피비가 1/3이 되도록 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총 56시간동안 40°C/h의 속도로 흐르게 한다.

56시간후 반응물을 여과하여 181.2g (수율 = 90.6 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물을 NMR 분석 및 IR 분석함으로써 아실 플루오라이드 말단기가 완전히 소멸했음을 밝혔다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다.

NMR분석 및 요오드적정 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혀냈다.

변환율은 3.2g/h 였다.

[실시예 10]

테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로펜의 혼합물을 -40°C에서 광산화시킴으로써 퍼옥사이드 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 수득하며, 이는 열처리후, 점도가 258 cSt이며 수평균 분자량은 2,960 이다.

NMR로 결정된 구조식은 BO-(CF₂CF(CF₃)O)_m(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_p-T이며, 이때 m/n/p는 1.0/0.8/0.2이며, B 및 T는 CF(CF₃)COF, CF₂COF, COF, CF₃, C₂F₅, C₃F₇, CF₂COCF₃이다. 생성물의 산도는 0.74 meq/오일 1g 이다.

상기 시료 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250mL 유리반응기에 도입한다. 2g의 AgF를 반응기에 도입한다. 이를 자동온도조절조에 의해 80°C의 온도로 상승시키고 부피비가 1/3이 되도록 질소로 희석시킨 원소폰루오르의 혼합물을 총 49시간동안 40°C/h의 속도로 흐르도록 한다.

49시간후에 반응물을 여과하여 194g (수율 = 97.0 %)의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR 및 IR분석에 의해 케톤 및 아실플루오라이드 말단기가 완전히 소멸했음이 밝혀졌다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g미만이었다. NMR분석 및 요오드적정 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혀냈다.

변환율은 3.9g/h 이다.

[실시예 11]

실시예 10에 기재된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g을 교반기 및 냉각기가 장치된 250mL 유리 반응기에 도입한다. 2g의 AgF를 2g의 KF와 함께 반응기에 도입한다. 온도를 자동온도조절조에 의해 40°C로 유지시키고 1/3비의, 질소로 희석된 원소 플루오르의 혼합물을 총 35시간동안 40°C/h의 속도로 공급한다.

35시간후, 반응물을 여과하여 181.3g (수율 = 90.6 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR분석 및 IR 분석에 의해 케톤 및 아실플루오라이드 말단기의 소멸을 밝혀냈다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g미만 이었다.

NMR분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 존재하지 않음을 밝혀냈다.

변환율은 5.18g/h 였다.

[실시예 12]

실시예 1에서 수득된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g 을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기 에 도입한다. 2g의 AgF 및 2g의 KF를 반응기에 도입한다. 자동온도조절조에 의해 온도를 80°C로 유지시키고 1/3비의 질소로 희석시킨 원소플루오르의 혼합물을 총 25시간동안 4L/h의 속도로 흐르게 한다.

25시간후, 반응물을 여과하여 183g (수율 = 91.5 %) 의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR 분석 및 IR 분석에 의해 케톤 및 아실 플루오라이드 말단기의 소멸을 밝혀냈다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다.

NMR분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혀냈다.

변환율은 7.3g/h 였다.

[실시예 13]

실시예 1에서 수득된 퍼플루오로폴리옥시알킬렌 200g 을 교반기 및 냉각기가 장치된 250m³ 유리 반응기 에 도입한다. 2g의 NiF₂ 및 2g의 KF를 반응기에 도입한다. 자동온도조절 조에 의해 온도를 20°C로 유지시키고, 1/3비의, 질소로 희석된 원소 플루오르의 혼합물을 총 60시간동안 4L/h의 속도로 흐르게 한다.

60시간후에 반응물을 여과하여 175g (수율 = 87.5%)의 생성물을 수득한다. 생성물의 NMR분석 및 IR 분석에 의해 케톤계 말단기 및 아실 플루오라이드 말단기가 소멸했음을 밝혀냈다. 적정하여, 산도는 5×10^{-4} meq/오일 1g 미만이었다.

NMR분석 및 요오드정량 분석에 의해 하이포아플루오르산염 말단기가 전혀 없음을 밝혀냈다.

변환율은 2.9g/h 이었다.

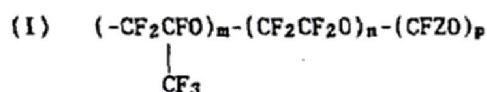
(57) 청구의 범위

청구항 1

Ag, Pb, Ni, Co, Cu, Mn, V, Fe 또는 Cr 플루오라이드의 각각으로 또는 그의 혼합물로 구성되고 담체상에 지지된 측매의 존재하에 -20 ~ 150°C 범위의 온도에서 액상 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 원소플루오르와 반응시킴을 특징으로하는, 하기 일반식 (A)의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화 방법:

(A) B - Rf - T

[식중, 1는 말단기 -COF, -CF_XCOF, (식중, X=F, CF₃) -CF₂COCF₃ 및 -CF₂CF₂COF 중의 하나일 수 있으며; B 는 -OI, -OCF₃, -OC₂F₅, -OC₃F₇ 또는 -OT 기 일 수 있으며; Rf 는 하기 일반식 (I) 및 (II) 중의 하나를 갖는 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌 사슬이다;



(식중, Z 는 F, CF₃이고; m, n, p 는 동시에 아니지만 0 일수 있는 수이며; 특히 하기의 값을 나타낸다;

(1) n=0일 경우, Z는 F, CF₃이고 m 및 p는 m/p가 > 30이 되는 수이다.

(2) m=0일 경우, Z는 F이고 n 및 p는 n/p가 0.3 ~ 5 범위내인 수이다.

(3) m, n, p가 0이 아닐 경우, n/p비 및 m/n+p비는 1 ~ 10의 범위이다).

(II) (CF₂CF₂CF₂O)_n].

청구항 2

제1항에 있어서, 합체가 AlF_3 , 알루미나, 최소한 일부분이 플루오르화된 알루미나, 폴리테트라플루오로에틸렌으로부터 선택되는 퍼플루오로 폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 담체가 AlF_3 인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 반응온도가 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 5

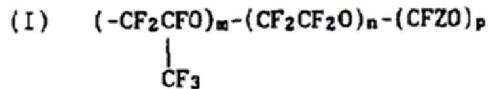
제4항에 있어서, 반응온도가 $20 \sim 45^\circ\text{C}$ 인 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌의 중화방법.

청구항 6

a) 한 종류이상의 Ag , Pb , Co , Cu , Ni , Mn , V , Fe 또는 Cr 플루오라이드; b) 한 종류이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 플루오라이드, 또는 플루오라이드 선구물질을 함유하는 촉매의 존재하에 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 액상의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌을 원소 플루오르와 반응시킴을 특징으로하는, 하기 일반식 (A)의 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법:

$$(A) \quad \mathbf{B} - \mathbf{Rf} - \mathbf{T}$$

[식중, T는 말단기 $-\text{COF}$, $-\text{CF}_2\text{COF}$, (식중, $\text{X}=\text{F}$, CF_3) $-\text{CF}_2\text{COCF}_3$ 및 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$ 중의 하나일 수 있으며; B는 $-\text{Cl}$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OC}_2\text{F}_5$, $-\text{OC}_3\text{F}_7$ 또는 $-\text{OT}$ 기 일 수 있으며; Rf는 하기 일반식 (I) 및 (II) 중의 하나를 갖는 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌 사슬이다;



(식중, Z는 F, CF_3 이고; m, n, p는 동시에 아니지만 0일수 있고 특히 하기의 값을 나타낸다;

(1) $n=0$ 일 경우, Z는 F, CF_3 이고 m 및 p는 m/p가 30l 되는 수이다.

(2) $m=0$ 일 경우, Z는 F이고 n 및 p는 n/p가 0.3 5범위내인 수이다.

(3) m, n, p가 0이 아닐 경우, n/p비 및 $m/n+p$ 비 $1 \sim 10$ 의 범위이다).

$$(II) \quad (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n]$$

청구항 7

제6항에 있어서, 촉매가, AlF_3 , 알루미나, 최소한 일부분이 플루오르화된 알루미나, 폴리테트라플루오로에틸렌으로부터 선택된 담체상에 지지되는 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 담체가 AlF_3 인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항의 어느 한 항에 있어서, 반응온도가 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 인 퍼플루오로폴리옥시알킬렌의 중화방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 반응온도가 $20 \sim 45^\circ\text{C}$ 인 퍼플루오로폴리옥시 알킬렌의 중화방법.