



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0031481  
 (43) 공개일자 2019년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 65/00 (2006.01) C08G 65/26 (2006.01)  
 C08G 65/331 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08G 65/007 (2013.01)  
 C08G 65/2609 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-7001474  
 (22) 출원일자(국제) 2017년07월19일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2019년01월16일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/068190  
 (87) 국제공개번호 WO 2018/015417  
 국제공개일자 2018년01월25일  
 (30) 우선권주장  
 16180395.2 2016년07월20일  
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.  
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바  
 르디아 20  
 (72) 발명자  
 구아르다, 피에르 안토니오  
 이탈리아 20020 아레세 (밀라노) 비아 바르치 7/  
 씨  
 스파타로, 지안프랑코  
 이탈리아 20035 리소네 (몬차에브리안차) 비아 마  
 치니 53  
 (74) 대리인  
 양영준, 정진일

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폴리알콕시화 중합체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리알콕시화 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 65/266* (2013.01)

*C08G 65/331* (2013.01)

*C08G 2650/48* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 하나의 -OH 기를 포함하는 수소화 중합체 또는 (피)할로겐화 중합체의 알콕시화 유도체[중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)]를 제조하기 위한 방법으로서,

(a) 하기 화학식 1:

[화학식 1]

$E(Q)_t$

(식에서,

E는 IV족 금속, 전이후 금속 및 규소로부터 선택되는 원소이고,

Q는 염소, 브롬, 요오드 또는 선택적으로 플루오린화된 알콕시 기 또는 아릴옥시 기이고,

t는 E의 원자가에 상응하는 정수임)

에 따른 적어도 하나의 전촉매[전촉매 C]를,

(a-i) 적어도 하나의 -OH 기를 포함하는 적어도 하나의 수소화 중합체 또는(피)할로겐화 중합체[중합체(P<sub>OH</sub>)]와 접촉시켜,

상기 중합체(P<sub>OH</sub>), 및 상기 전촉매 C와 상기 중합체(P<sub>OH</sub>)의 반응에 의해 수득된 생성물[생성물(C-P<sub>OH</sub>)]을 포함하는 혼합물[혼합물(M<sub>a-1</sub>)]을 제공하는 단계, 또는

(a-ii) 적어도 하나의 요오드 원[화합물 I]과 접촉시켜,

상기 전촉매 C 및 상기 화합물(I)을 포함하는 혼합물[혼합물(M<sub>a-2</sub>)]을 제공하는 단계;

(b) 상기 혼합물(M<sub>a-1</sub>)과 적어도 하나의 요오드 원[화합물 I]을 접촉시키거나,

상기 혼합물(M<sub>a-2</sub>)과 적어도 하나의 중합체(P<sub>OH</sub>)를 접촉시켜,

상기 중합체(P<sub>OH</sub>), 상기 생성물(C-P<sub>OH</sub>) 및 상기 화합물(I)을 포함하는 혼합물(M<sub>b</sub>)을 수득하는 단계;

(c) 상기 혼합물(M<sub>b</sub>)을 적어도 하나의 알킬렌 산화물과 접촉시켜,

선택적으로 상기 중합체(P<sub>OH</sub>), 상기 생성물(C-P<sub>OH</sub>) 및/또는 상기 화합물(I)과의 혼합물[[혼합물(M<sub>c</sub>)]로 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 수득하는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, E는, 티타늄 및 지르코늄으로부터 선택되는 IV족 금속; 갈륨, 인듐, 주석 및 알루미늄으로부터 선택되는 전이후 금속; 및 규소를 포함하는, 더 바람직하게는 이로 이루어진 군에서 선택되는 원소인, 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, Q는 선택적으로 플루오린화된 알콕시 기 또는 아릴옥시 기이고, 바람직하게는 화학식 -O-T(식에서, T는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 사슬 또는 선택적으로 플루오린화된 5원 또는 6원 아릴 기이고, 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 불소 원자로 선택적으로 치환됨)인, 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전축매 C는 티타늄(IV) 이소프로폭시드, 티타늄(IV) 프로폭시드, 티타늄(IV) tert-부톡시드, 티타늄(IV) 메톡시드, 지르코늄(IV) 프로폭시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 주석(IV) 이소프로폭시드, 테트라에틸 오르토구산염, 인듐 알콕시드 및 갈륨 알콕시드를 포함하는 군에서 선택되는, 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전축매 C는 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 -OH 기 당량 수 당 전축매 C의 몰로 표시된, 0.01% 내지 10% 범위의 양으로 사용되는, 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 화합물(I)은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 요오다이드; 암모늄 및 알킬-암모늄 요오다이드; 요오드 원소; 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는, 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 화합물(I)은 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 -OH 기 당량 수 당 요오드 원의 몰로 표시된, 0.01% 내지 8% 범위의 양으로 사용되는, 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 수소화 중합체(P<sub>OH</sub>)는 화학식 R<sub>H</sub>-OH(식에서, R<sub>H</sub>는 3개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬임)의 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 (피)할로겐화 중합체(P<sub>OH</sub>)는

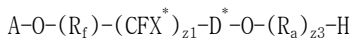
- 화학식 R<sub>FH</sub>-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(식에서, R<sub>FH</sub>는 1개 내지 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬임)에 따른 중합체, 및
- 적어도 2개의 사슬 말단(여기서 적어도 하나의 사슬 말단은 화학식 -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-인 적어도 하나의 기 및 적어도 하나의 히드록시 기를 포함함)을 갖는, 부분적으로 또는 완전히 플루오린화된, 선형 또는 분지형 폴리옥시알킬렌 사슬[사슬(R<sub>f</sub>)]을 포함하는 (피)플루오로폴리에테르 중합체[중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)]

로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)는 하기 화학식 I을 따르는 방법:

[화학식 I]



(식에서,

A는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (피)플루오로알킬 사슬 또는 화학식 H-(R<sub>a</sub>)<sub>z4</sub>-O-D-(CFX<sup>#</sup>)<sub>z2</sub>-의 기이고;

서로 동일하거나 상이한 z1 및 z2는 1 이상이고;

서로 동일하거나 상이한 z3 및 z4는 0 또는 1이고;

서로 동일하거나 상이한 각각의 R<sub>a</sub>는 화학식 -[CH<sub>2</sub>CH(J)O]<sub>na</sub>[CH(J)CH<sub>2</sub>O]<sub>na'</sub>- (식에서, 각각의 J는 독립적으로 수소 원자, 선형 또는 분지형 알킬 사슬 또는 아릴 기로부터 선택되고, na 및 na' 각각은 독립적으로 0 또는 15 이

하의 정수이며, 단,  $na+na'$  는 1 내지 15임)의 기이고;

서로 동일하거나 상이한  $X^\#$  및  $X^*$ 는 -F 또는  $-CF_3$ 이며, 단,  $z1$  및/또는  $z2$ 가 1보다 클 경우  $X^\#$  및  $X^*$ 는 -F이고;

서로 동일하거나 상이한 D 및  $D^*$ 는 1개 내지 6개, 훨씬 더 바람직하게는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 사슬이며, 상기 알킬 사슬은 1개 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 퍼플루오로알킬 기로 선택적으로 치환되고;

( $R_f$ )는 반복 단위  $R^\circ$  를 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며, 상기 반복 단위는 독립적으로

(i)  $-CFXO-$ (식에서, X는 F 또는  $CF_3$ 임);

(ii)  $-CFXCFXO-$ (식에서, 각각의 경우 동일하거나 상이한 X는 F 또는  $CF_3$ 이며, 단, X 중 적어도 하나는 -F임);

(iii)  $-CF_2CF_2CW_2O-$ (식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 W는 F, Cl, H임);

(iv)  $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ ;

(v)  $-(CF_2)_j-CFZ-O-$ (식에서, j는 0 내지 3의 정수이고, Z는 화학식  $-O-R_{(f-a)}-T$ 의 기이며, 여기서  $R_{(f-a)}$ 는 0개 내지 10개의 다수의 반복 단위를 포함하는 플루오로폴리옥시알케인 사슬이며, 상기 반복 단위는  $-CFXO-$ ,  $-CF_2CFXO-$ ,  $-CF_2CF_2CF_2O-$ ,  $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$ 로부터 선택되고, 여기서 각각의 X는 독립적으로 F 또는  $CF_3$ 이고, T는  $C_1-C_3$  퍼플루오로알킬 기임)

로 이루어진 군으로부터 선택됨).

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중합체( $P_{OH-PFPE}$ )는 하기 화학식 I-A를 따르는, 방법:

[화학식 I-A]



(식에서,

-  $R_f$ 는 제10항에 정의된 바와 같고;

- A는  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-CF_2CF_2Cl$ ,  $-C_3F_6Cl$  또는 화학식  $-CF_2CH_2O-(R_a)_{z4}-H$ 의 기로부터 선택되고;

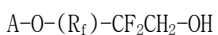
- 서로 동일하거나 상이한  $z3$  및  $z4$ 는 0 또는 1이고;

- 서로 동일하거나 상이한 각각의 ( $R_a$ )는 화학식  $-[CH_2CH(J)O]_{na}[CH(J)CH_2O]_{na'}$ -(식에서, 각각의 J는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸로부터 선택되고, na 및 na' 각각은 독립적으로 0 또는 1~7의 정수이며, 단,  $na+na'$  는 1 내지 7임)의 기임).

### 청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체( $P_{OH-PFPE}$ )는 하기 화학식 I-B를 따르며:

[화학식 I-B]



(식에서,

-  $R_f$ 는 제10항에 정의된 바와 같고,

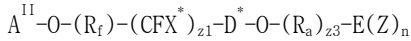
- A는  $-CF_2CH_2-OH$ , 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (퍼)플루오로알킬 사슬임),

여기서 상기 단계 (a-i) 이전에, 화학식 I-B의 중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)를 염기와 접촉시켜, 중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)의 상응하는 알콕시드를 제공하는 단계를 포함하는 단계 (a-i-0)이 수행되는, 방법.

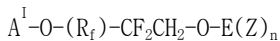
**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 생성물(C-P<sub>OH</sub>)은 하기 화학식 II-A 또는 화학식 II-B를 따르는, 방법:

[화학식 II-A]

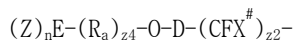


[화학식 II-B]



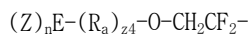
(식에서,

R<sub>f</sub>, X<sup>\*</sup>, D<sup>\*</sup>, (R<sub>a</sub>), z1, 및 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 (퍼)플루오로알킬 사슬, 또는 하기 화학식



(식에서, X<sup>#</sup>, D, (R<sub>a</sub>), z2 및 z4는 중합체 P<sub>OH</sub>에 대해 상기 정의된 바와 같음)의 기이며;

A<sup>I</sup>는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (퍼)플루오로알킬 사슬, 또는 하기 화학식



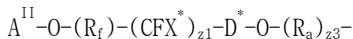
(식에서, (R<sub>a</sub>) 및 z4는 제10항에 정의된 바와 같음)의 기이고;

E는 제2항에 정의된 바와 같고;

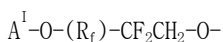
n은 E의 원자가에 상응하는 정수이고;

Z는 독립적으로 제3항에 정의된 바와 같은 기 Q, 또는 다른 중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)와의 반응에서 유래하는 기, 즉 하기 화학식 Z-I 또는 화학식 Z-II의 기임:

[화학식 Z-I]



[화학식 Z-II]



(식에서, A<sup>I</sup>, A<sup>II</sup>, R<sub>f</sub>, X<sup>\*</sup>, D<sup>\*</sup>, (R<sub>a</sub>), z1 및 z3는 상기 정의된 바와 같음)).

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 단계 (c)는:

(c-i) 2개 이상의 알킬렌 산화물을 동시에 공급함으로써, 즉 적어도 제1 알킬렌 산화물과, 제1 알킬렌 산화물과 상이한 화학식을 갖는 제2 알킬렌 산화물이 단계 (c-i)의 반응 환경에 동시에 공급되어, 적어도 상기 제1 알킬렌 산화물과 제2 알킬렌 산화물로부터 유래하는, 무작위로 배열된 반복 단위들을 포함하는 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 수득하는 단계; 또는

(c-ii) 제1 알킬렌 산화물을 공급하고, 이 제1 알킬렌 산화물의 공급을 종결/중단하고, 제1 알킬렌과 상이한 화

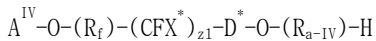
화합물을 갖는 제2 알킬렌 산화물을 공급하고, 제2 알킬렌 산화물의 공급을 종결/중단하고, 선택적으로 제2 알킬렌 산화물과 상이한 화학식을 갖는 제3 알킬렌 산화물을 공급하고, 반응이 종결될 때까지 상기 단계들을 반복함으로써, 블록으로 배열된, 적어도 상기 제1 알킬렌 산화물 및 제2 알킬렌 산화물로부터 유래한 반복 단위를 포함하는 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 수득하는 단계

와 같이 수행되는, 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)는 하기 화학식 IV를 따르는, 방법:

[화학식 IV]



(식에서,

R<sub>f</sub>, X\*, D\*, (R<sub>a</sub>) 및 z1은 제10항에 정의된 바와 같고,

A<sup>IV</sup>는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (퍼)플루오로알킬 사슬 또는 화학식 H-(R<sub>a-IV\*</sub>)-O-D-(CFX<sup>#</sup>)<sub>z2</sub>-(식에서, (R<sub>a</sub>) 및 z2는 제10항에 정의된 바와 같음)의 기이고,

(R<sub>a-IV</sub>) 및 (R<sub>a-IV\*</sub>) 각각은 독립적으로 화학식 -[CH<sub>2</sub>CH(J)O]<sub>na\*</sub>[CH(J)CH<sub>2</sub>O]<sub>na#</sub>-(식에서, 각각의 J는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸이고, na\* 및 na# 각각은 독립적으로 0 또는 1 내지 100의 정수이며, 단, na\* 및 na# 중 적어도 하나는 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 na 및 na' 각각의 값보다 더 큰 값을 갖는 정수임)의 기로부터 선택됨).

**청구항 16**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 전족매 C의 원소 E와, 제1항 및 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 중합체 P<sub>OH</sub>의 적어도 하나의 -OH 기의 반응에 의해 수득된 생성물[생성물(C-P<sub>OH</sub>)].

**청구항 17**

제1항 또는 제15항에 정의된 바와 같은 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>), 제1항 및 제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 중합체(P<sub>OH</sub>), 및 선택적으로 제1항 또는 제13항에 정의된 바와 같은 생성물(C-P<sub>OH</sub>), 및/또는 제6항에 정의된 바와 같은 화합물(I)을 포함하는 혼합물[혼합물(M<sub>C</sub>)].

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련 출원의 상호참조**

[0002] 본 출원은, 유럽특허출원 제16180395.2호(2016년 7월 20일 출원)에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 폴리알콕시화 중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 통상적으로 2 내지 10 범위의 낮은 알콕시화도를 갖는 플루오린화 알코올의 알콕시화 유도체, 구체적으로 (퍼)플루오로폴리에테르(PFPE) 알코올의 에톡시화 유도체는 추가의 관능성 유도체와 혼합 공중합체의 합성을 위한 유용한 구성 블록(building block)이다. 실제로, 중합체 말단에서 짧은 폴리에틸렌옥시 사슬의 존재는 수소화 시약의 상용성을 개선시키며, 이는 수소화 블록을 갖는 공중합체 합성에 특히 바람직하다. 수소화 화합물과의

상용성은 또한 PFPE 알코올이 수소화 성분들과 혼합되는 조성물의 제조에서 이점이 될 수 있다.

- [0006] 그러나, 1 내지 약 2의 에톡시화도를 갖는 PFPE 알코올의 에톡시화 유도체는, 촉매량의 상응하는 PFPE 알콕시드 존재 하에 PFPE 알코올과 에틸렌 산화물의 반응에 의해 합성될 수 있지만, 2 이상의 에톡시화도를 갖는 에톡시화 유도체는 그렇지 않다.
- [0007] 이러한 단점을 극복하기 위해 대안적인 방법을 개발하려는 시도가 있어 왔다.
- [0008] 다수의 선행 문헌은 플루오린화 알코올의 에톡시화 유도체의 제조에서 붕소계 촉매의 사용을 개시하고 있다(예를 들어 WO 95/35272(DU PONT), WO 96/28407(DU PONT), US 8039677(DU PONT), WO 2009/073641(CHEM GUARD LTD), WO 2010/127230(DU PONT) 및 WO 2012/139070(E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY)).
- [0009] 구체적으로, WO 2010/127230(DU PONT)는 붕소계 촉매의 존재 하에 알킬렌 에폭시드를 사용하여 알코올을 알콕시화하기 위한 방법에 관한 것이다. 상세한 설명에는, 루이스 산, 예컨대 트리플루오린화 붕소 또는 테트라플루오린화 규소를 단독으로, 금속 수소화물, 플루오린화물, 알킬 또는 알콕시드와 함께 사용하는 것이 포함된, 당 분야에 이미 알려진 플루오린화 알코올의 알콕시화를 위한 촉매 시스템 및 방법이 언급되어 있다. 그러나, 이러한 산성 물질들은 또한 부반응, 예컨대 알킬알콕시화 동안 디옥산을 형성하는 알킬렌 에폭시드의 이량체화의 촉매 작용을 한다. 이러한 이유로 알코올을 알콕시화하는 강염기성 촉매가 제안되었다. 그러나 일부 알코올은 강한 염기에 안정하지 않다. 비교예 1 및 2는, 알콕시드 에톡시화 촉매를 생성하기 위해 (피)할로젠화 알코올, 예컨대 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH가, 특히 NaH 및 KOH와 같은 강 염기로 처리되는 경우, 플루오린화 알코올이 플루오린화물을 제거하고 올레핀을 형성하는 경향이 있기 때문에 반응이 진행되지 못함을 보여주었다.
- [0010] WO 2014/090649(SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.)는
- [0011] 1) PFPE 알코올, 및 촉매량의 상응하는 알콕시드(이하 본원에서 "PFPE-alk"라 칭함)를 포함하는 혼합물[M1]을 개별적으로 제공하는 단계;
- [0012] 2) 혼합물[M1]과 동일 PFPE 알코올의 붕산 트리에스테르(이하 본원에서 "PFPE-triBor"라 칭함)를, PFPE-alk:PFPE-triBor의 몰비가 적어도 1이 되는 양으로 접촉시켜, 혼합물[M2]을 수득하는 단계;
- [0013] 3) 혼합물[M2]을 촉매량의 요오드 원과 접촉시켜, 혼합물[M3]을 수득하는 단계;
- [0014] 4) 혼합물[M3]을 알콕시화제로 처리하여, PFPE 알코올의 알콕시화 유도체를 함유하는 혼합물[M4]을 제공하는 단계
- [0015] 를 포함하는 방법을 개시한다.
- [0016] 이 특허 출원에 개시된 모든 실시예에서, PFPE 알코올의 알콕시화 유도체를 제공하기 위해, 염기, 특히 20%의 탄산칼륨 수용액의 존재 하에 정제 단계가 필수적으로 수행되었다.
- [0017] 플루오린화 알코올의 알콕시화에 유용한 추가의 촉매는 당 분야에 개시되어 있다.
- [0018] 예를 들어, US 4490561(CONOCO INC.)은, 약 90°C 내지 약 260°C의 온도에서 촉매의 존재 하에 플루오린화 알코올을 알콕시화제와 접촉시키는 단계를 포함하는, 플루오린화 알코올의 알콕시화 방법에 관한 것이며, 여기서 촉매는 특히 하기 화학식을 갖는 것들로부터 선택된다:
- [0019] (1) (R)<sub>q-v</sub>MX<sub>v</sub>
- [0020] (식에서,
- [0021] M은 갈륨, 인듐, 탈륨, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄 및 티타늄으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속이고;
- [0022] v는 1 내지 q-1이고,
- [0023] q는 M의 원자가이고,
- [0024] R은 독립적으로 수소, 불소, 알킬 기, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 알콕시드 기이고,
- [0025] X는 할로젠임).
- [0026] 티타늄 및 지르코늄을 기재로 하는 촉매는, 예를 들어 활성 H 원자를 함유하는 화합물을 에톡시화하거나 프로폭시화하기 위한 방법을 개시하는 US 4983778(HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN)에 개시되어 있으며, 상



기 방법은 티탄산 및/또는 지르콘산과, 1개 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 모노알칸올의 에스테르가, 황산 및/또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알칸설폰산 및/또는 히드록시아릴설폰산과 함께 사용된다. 바람직한 촉매는  $H_2SO_4$ ,  $HO-C_6H_4-SO_3H$ 와 조합된  $Ti(OiC_3H_7)_4$ , 및  $CH_3SO_3H$ 와 조합된  $Zr(OiC_3H_7)_4$ 이다.

[0027] 상이한 알콕실레이트 생성물, 특히 알칸올 알콕실레이트를 제조하기 위한 추가의 방법이 EP 0228121 A(SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.)에 개시되어 있다.

**발명의 내용**

[0028] 최근, 붕산 및 이의 유도체의 독성학적 프로필에 대한 우려가 증가하고 있다. 결과적으로 본 출원인은 PFPE 중합체의 알콕시화를 위한 편리한 공정에 사용될 수 있고, 붕산 및 이의 유도체와 비교하였을 때 독성학적 프로필이 더 우수한 대안적 촉매를 제공해야 하는 문제에 직면하였다.

[0029] 따라서, 제1 양태에서, 본 발명은 적어도 하나의 -OH 기를 포함하는 수소화 중합체 또는 (피)할로겐화 중합체의 알콕시화 유도체[중합체( $P_{ALK-OH}$ )]를 제조하기 위한 방법으로서,

[0030] (a) 하기 화학식 1:

[0031] [화학식 1]

[0032]  $E(Q)_t$

[0033] (식에서,

[0034] E는 IV족 금속, 전이후 금속 및 규소로부터 선택되는 원소이고,

[0035] Q는 염소, 브롬, 요오드 또는 알콕시 기 또는 아릴옥시 기이고,

[0036] t는 E의 원자가에 상응하는 정수임)

[0037] 에 따른 적어도 하나의 전촉매[전촉매 C]를,

[0038] (a-i) 적어도 하나의 -OH 기를 포함하는 적어도 하나의 수소화 중합체 또는 (피)할로겐화 중합체[중합체( $P_{OH}$ )]와 접촉시켜,

[0039] 상기 중합체( $P_{OH}$ ), 및 상기 전촉매 C와 상기 중합체( $P_{OH}$ )의 반응에 의해 수득된 생성물[생성물( $C-P_{OH}$ )]을 포함하는 혼합물[혼합물( $M_{a-1}$ )]을 제공하는 단계, 또는

[0040] (a-ii) 적어도 하나의 요오드 원[화합물 I]과 접촉시켜,

[0041] 상기 전촉매 C 및 상기 화합물(I)을 포함하는 혼합물[혼합물( $M_{a-2}$ )]을 제공하는 단계;

[0042] (b) 상기 혼합물( $M_{a-1}$ )과 적어도 하나의 요오드 원[화합물 I]을 접촉시키거나,

[0043] 상기 혼합물( $M_{a-2}$ )과 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 중합체( $P_{OH}$ )를 접촉시켜,

[0044] 상기 중합체( $P_{OH}$ ), 상기 생성물( $C-P_{OH}$ ) 및 상기 화합물(I)을 포함하는 혼합물( $M_b$ )을 수득하는 단계;

[0045] (c) 상기 혼합물( $M_b$ )을 적어도 하나의 알킬렌 산화물과 접촉시켜,

[0046] 선택적으로 상기 중합체( $P_{OH}$ ), 상기 생성물( $C-P_{OH}$ ) 및/또는 상기 화합물(I)과의 혼합물[혼합물( $M_c$ )]로 중합체( $P_{ALK-OH}$ )를 수득하는 단계

[0047] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 출원인은 놀랍게도 전촉매 C가 몇몇 알킬렌 산화물 원의 존재 하에 작용하여, 상이한 알콕시화 기로부터 유래하는 반복 단위를 포함하는 중합체( $P_{ALK-OH}$ )를 동일한 반응 환경 내에서 제공할 수 있음을 발견하였다.

[0049] 더욱이 본 출원인은 본 발명에 따른 방법이, 특히 NaH 및 KOH 등과 같은 강 염기와 접촉될 때 분해가 진행되는 기(들)를 포함하는, 수소화 중합체 및 (피)할로겐화 중합체 둘 모두의 알콕시화에 사용할 수 있음을

발견하였다.

- [0050] 유리하게도, 본 출원인은 본 발명에 따른 방법이 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 높은 수율로 제공함을 발견하였다.
- [0051] 어떤 이론에도 구애됨이 없이, 본 출원인은 상기 정의된 바와 같은 전촉매 C가 중합체 P<sub>OH</sub>와 접촉할 때, 전촉매 C의 상기 원소 E와, 중합체 P의 상기 적어도 하나의 -OH 기 사이에서 생성물[생성물(C-P<sub>OH</sub>)]이 생성되는 에스테르화 반응이 일어난다고 생각한다. 상기 생성물(C-P<sub>OH</sub>)은 중합체 P<sub>OH</sub>의 후속 알콕시화 반응(즉 단계 (c))에서 촉매 종으로서의 역할을 하는 것으로 여겨진다. 에스테르화 반응, 즉 단계 (a-i)은 전촉매 C 중 기 Q의 제거로 진행된다며, 여기서 기 Q는 화학식 HQ의 화합물의 형태로 반응 환경으로부터 제거된다.
- [0052] 따라서, 제2 양태에서, 본 발명은 전촉매 C의 원소 E와, 중합체 P<sub>OH</sub>의 적어도 하나의 -OH 기의 반응에 의해 수득되는 생성물[생성물(C-P<sub>OH</sub>)]에 관한 것이다.
- [0053] 또한, 제3 양태에서, 본 발명은 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>), 중합체(P<sub>OH</sub>), 및 선택적으로 생성물(C-P<sub>OH</sub>) 및/또는 상기 화합물(I)을 포함하는 혼합물[혼합물(M<sub>c</sub>)]에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0054] 본 발명의 상세한 설명 및 하기 청구범위의 목적을 위하여:
- [0055] - 예를 들어, "중합체(P)" 등과 같은 표현에서, 화학식을 명시하는 부호나 수치에 괄호를 사용하는 것은 오로지 부호나 수치를 본문의 나머지와 더 잘 구별하기 위한 목적을 가지며, 따라서 상기 괄호는 생략될 수도 있고;
- [0056] - 약어 "PFPE"는 "(퍼)플루오로폴리에테르"를 나타내며, 명사로 사용되는 경우 문맥에 따라 단수형 또는 복수형을 의미하려는 것이고;
- [0057] - 용어 "(퍼)플루오로폴리에테르"는 완전히 또는 부분적으로 플루오린화된 폴리에테르 중합체를 나타내려는 것이고;
- [0058] - 용어 "전촉매"는 촉매 반응의 과정에서 촉매 종으로 전환되는 화합물을 나타내려는 것이고;
- [0059] - 표현 "촉매 종"은 "촉매"의 동의어로 사용된다.
- [0060] 바람직하게, E는 티타늄 및 지르코늄을 포함하는, 더 바람직하게는 이로 이루어진 군으로부터 선택되는 IV족 금속; 갈륨, 인듐, 주석 및 알루미늄을 포함하는, 더 바람직하게는 이로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이후 금속; 및 규소를 포함하는, 더 바람직하게는 이로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.
- [0061] 바람직하게, Q는 선택적으로 플루오린화된 알콕시 기 또는 아릴옥시 기이다. 더 바람직하게 Q는 화학식 -O-T(식에서, T는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 사슬 또는 선택적으로 플루오린화된 5원 또는 6원 아릴 기이고, 상기 알킬 사슬은 하나 이상의 불소 원자로 선택적으로 치환됨)을 따른다. 훨씬 더 바람직하게, Q는 화학식 -O-T(식에서, T는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 사슬 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>임)의 기이다.
- [0062] 훨씬 더 바람직하게, 상기 전촉매 C는 티타늄(IV) 이소프로폭시드, 티타늄(IV) 프로폭시드, 티타늄(IV) tert-부톡시드, 티타늄(IV) 메톡시드, 지르코늄(IV) 프로폭시드, 알루미늄 이소프로폭시드, 주석(IV) 이소프로폭시드, 테트라에틸 오르토규산염, 인듐 알콕시드 및 갈륨 알콕시드를 포함하는 군에서 선택된다.
- [0063] 티타늄(IV) 이소프로폭시드, 티타늄(IV) 프로폭시드, 티타늄(IV) tert-부톡시드, 티타늄(IV) 메톡시드 및 지르코늄(IV) 프로폭시드가 특히 바람직하다.
- [0064] 바람직하게, 전촉매 C는 촉매량으로, 더 바람직하게는 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 -OH 기 당량 수 당 전촉매 C의 몰로 표시된, 0.01% 내지 10%, 더 바람직하게는 0.1% 내지 5%의 범위로 사용된다.
- [0065] 화합물(I)은, 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 요오다이드, 예컨대 NaI, KI, CaI<sub>2</sub>; 암모늄 및 알킬-암모늄 요오다이드, 예컨대 NH<sub>4</sub>I 및 (R)<sub>4</sub>NI(식에서, 각각의 R은 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬임); 요오드 원소; 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된다. KI를 사용하여 우수한 결과를 달성하였다.

- [0066] 화합물(I)은, 유리하게는 촉매량으로 사용된다. 바람직하게, 화합물(I)은 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 -OH 기 당량 수 당 요오드 원의 몰로 표시된, 0.01% 내지 8%, 더 바람직하게는 0.5% 내지 2.5% 범위의 양으로 사용된다.
- [0067] 바람직하게, 출발 물질로 사용되는 상기 수소화 중합체(P<sub>OH</sub>)는 화학식 R<sub>H</sub>-OH(식에서, R<sub>H</sub>는 3개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬임)의 선택된 중합체이다.
- [0068] 바람직하게, 출발 물질로 사용되는 상기 (퍼)할로겐화 중합체(P<sub>OH</sub>)는
- [0069] - 화학식 R<sub>FH</sub>-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(식에서, R<sub>FH</sub>는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬임)에 따른 중합체, 및
- [0070] - 적어도 2개의 사슬 말단(여기서 적어도 하나의 사슬 말단은 화학식 -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-인 적어도 하나의 기 및 적어도 하나의 히드록시 기를 포함함)을 갖는, 부분적으로 또는 완전히 플루오린화된 선형 또는 분지형 폴리옥시알킬렌 사슬[사슬(R<sub>f</sub>)]을 포함하는 (퍼)플루오로폴리에테르 중합체[중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)]
- [0071] 로부터 선택된다.
- [0072] 바람직하게, 상기 중합체(P<sub>OH-PPFE</sub>)는 하기 화학식 I을 따르며:
- [0073] [화학식 I]
- [0074] A-O-(R<sub>f</sub>)-(CFX<sup>\*</sup>)<sub>z1</sub>-D<sup>\*</sup>-O-(R<sub>a</sub>)<sub>z3</sub>-H
- [0075] 식에서,
- [0076] A는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (퍼)플루오로알킬 사슬 또는 화학식 H-(R<sub>a</sub>)<sub>z4</sub>-O-D-(CFX<sup>#</sup>)<sub>z2</sub>-의 기이고;
- [0077] 서로 동일하거나 상이한 z<sub>1</sub> 및 z<sub>2</sub>는 1 이상이고;
- [0078] 서로 동일하거나 상이한 z<sub>3</sub> 및 z<sub>4</sub>는 0 또는 1이고;
- [0079] 서로 동일하거나 상이한 각각의 (R<sub>a</sub>)는 화학식 -[CH<sub>2</sub>CH(J)O]<sub>na</sub>[CH(J)CH<sub>2</sub>O]<sub>na'</sub>- (식에서, 각각의 J는 독립적으로 수소 원자, 선형 또는 분지형 알킬 사슬, 또는 아릴 기로부터 선택되고, na 및 na' 각각은 독립적으로 0 또는 15 이하의 정수이며, 단, na+na' 는 1 내지 15임)의 기이고;
- [0080] 서로 동일하거나 상이한 X<sup>#</sup> 및 X<sup>\*</sup>는 -F 또는 -CF<sub>3</sub>이며, 단, z<sub>1</sub> 및/또는 z<sub>2</sub>가 1보다 클 경우 X<sup>#</sup> 및 X<sup>\*</sup>는 -F이고;
- [0081] 서로 동일하거나 상이한 D 및 D<sup>\*</sup>는 1개 내지 6개, 훨씬 더 바람직하게는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 사슬이며, 상기 알킬 사슬은 1개 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 하나의 퍼플루오로알킬 기로 선택적으로 치환되고;
- [0082] (R<sub>f</sub>)는 반복 단위 R° 를 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며, 상기 반복 단위는 독립적으로
- [0083] (i) -CFXO-(식에서, X는 F 또는 CF<sub>3</sub>임);
- [0084] (ii) -CFXCFXO-(식에서, 각각의 경우 동일하거나 상이한 X는 F 또는 CF<sub>3</sub>이며, 단, X 중 적어도 하나는 -F임);
- [0085] (iii) -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CW<sub>2</sub>O-(식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 W는 F, Cl, H임);
- [0086] (iv) -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-;
- [0087] (v) -(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-CFZ-O-(식에서, j는 0 내지 3의 정수이고, Z는 화학식 -O-R<sub>(f-a)</sub>-T의 기이며, 여기서 R<sub>(f-a)</sub>는 0개 내지 10개의 다수의 반복 단위를 포함하는 플루오로폴리옥시알켄 사슬이며, 상기 반복 단위는 -CFXO-, -CF<sub>2</sub>CFXO-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-로부터 선택되고, 각각의 X는 독립적으로 F 또는 CF<sub>3</sub>이고, T는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 퍼플루오로알킬 기임)

- [0088] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0089] 바람직하게, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 상기 선형 또는 분지형 (퍼)플루오로알킬 사슬은  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-CF_2CF_2Cl$  및  $-C_3F_6Cl$ 로부터 선택된다.
- [0090] 바람직하게, 서로 동일하거나 상이한  $z_1$  및  $z_2$ 는 1 내지 10, 더 바람직하게는 1 내지 6, 훨씬 더 바람직하게는 1 내지 3이다.
- [0091] 바람직하게, J는 수소 원자, 메틸, 에틸 또는 페닐이다.
- [0092] 바람직하게,  $na$  및  $na'$  각각은 0, 또는 1 내지 12의 정수, 더 바람직하게는 2 내지 12의 정수, 훨씬 더 바람직하게는 2 내지 10의 정수이다.
- [0093] 더 바람직하게, 각각의 ( $R_a$ )는 에톡시화 및/또는 프로폭시화 반복 단위(들)를 포함한다. 훨씬 더 바람직하게 각각의 ( $R_a$ )는 하기 화학식  $R_a-I$  내지 화학식  $R_a-III$  중 하나를 따른다:
- [0094] [화학식  $R_a-I$ ]
- [0095]  $-(CH_2CH_2O)_{j_1}-$
- [0096] [화학식  $R_a-II$ ]
- [0097]  $-[CH_2CH(CH_3)O]_{j_2}-$
- [0098] [화학식  $R_a-III$ ]
- [0099]  $-[(CH_2CH_2O)_{j_3}-(CH_2CH(CH_3)O)_{j_4}]_{j(x)}-$
- [0100] (식에서,
- [0101]  $j_1$  및  $j_2$ 는 각각 독립적으로 1 내지 15의 정수, 바람직하게는 2 내지 15의 정수, 더 바람직하게는 3 내지 15의 정수, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 15의 정수, 더욱 더 바람직하게는 4 내지 10의 정수이고,
- [0102]  $j_3$ ,  $j_4$  및  $j(x)$ 는 1보다 큰 정수로서,  $j_3$  및  $j_4$ 의 합은 2 내지 15, 더 바람직하게는 3 내지 15, 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 15, 더욱 더 바람직하게는 4 내지 10임).
- [0103] 더 바람직하게, 서로 동일하거나 상이한  $D$  및  $D^*$ 는 화학식  $-CH_2-$  또는  $-CH(CF_3)-$ 의 사슬이다.
- [0104] 바람직하게, 사슬( $R_f$ )은 하기 화학식  $R_f-I$ 을 따른다:
- [0105] [화학식  $R_f-I$ ]
- [0106]  $-[(CFX^1O)_{g_1}(CFX^2CFX^3O)_{g_2}(CF_2CF_2CF_2O)_{g_3}(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{g_4}]-$
- [0107] (식에서,
- [0108] -  $X^1$ 은 독립적으로  $-F$  및  $-CF_3$ 로부터 선택되고,
- [0109] - 서로 그리고 각각의 경우 동일하거나 상이한  $X^2$ ,  $X^3$ 는 독립적으로  $-F$  및  $-CF_3$ 이며, 단,  $X$  중 적어도 하나는  $-F$  이고;
- [0110] - 서로 동일하거나 상이한  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  및  $g_4$ 는 독립적으로 0 이상의 정수로서,  $g_1+g_2+g_3+g_4$ 는 2 내지 300, 바람직하게는 2 내지 100의 범위이며;  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  및  $g_4$  중 적어도 2개가 0이 아닌 경우, 상이한 반복 단위들은 일반적으로 사슬을 따라 통계학적으로 분포함).
- [0111] 더 바람직하게, 사슬( $R_f$ )은 하기 화학식의 사슬로부터 선택된다:
- [0112] [화학식  $R_f-IIA$ ]

- [0113]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a1}(\text{CF}_2\text{O})_{a2}-$
- [0114] (식에서,
- [0115] -  $a_1$  및  $a_2$ 는, 수 평균 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 5,000이 되도록, 독립적으로 0 이상의 정수이고;  $a_1$  및  $a_2$ 는 둘 모두 바람직하게는 0이 아니며, 여기서 비  $a_1/a_2$ 는 바람직하게는 0.1 내지 10에 포함됨);
- [0116] [화학식 R<sub>f</sub>-IIB]
- [0117]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{b1}(\text{CF}_2\text{O})_{b2}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{b3}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{b4}-$
- [0118] (식에서,
- [0119]  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ 는, 수 평균 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 5,000이 되도록, 독립적으로 0 이상의 정수이고; 바람직하게  $b_1$ 은 0이고,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ 는 0보다 크며, 여기서 비  $b_4/(b_2+b_3)$ 는 1 이상임);
- [0120] [화학식 R<sub>f</sub>-IIC]
- [0121]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{c1}(\text{CF}_2\text{O})_{c2}(\text{CF}_2(\text{CF}_2)_{cw}\text{CF}_2\text{O})_{c3}-$
- [0122] (식에서,
- [0123]  $cw$ 는 1 또는 2이고;
- [0124]  $c_1$ ,  $c_2$  및  $c_3$ 는, 수 평균 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 5,000이 되도록 선택된, 독립적으로 0 이상의 정수이고; 바람직하게  $c_1$ ,  $c_2$  및  $c_3$ 는 모두 0보다 크며, 여기서 비  $c_3/(c_1+c_2)$ 는 일반적으로 0.2보다 작음);
- [0125] [화학식 R<sub>f</sub>-IID]
- [0126]  $-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_d-$
- [0127] (식에서,
- [0128]  $d$ 는, 수 평균 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 5,000이 되도록, 0보다 큰 정수임);
- [0129] [화학식 R<sub>f</sub>-IIE]
- [0130]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{Hal}^*)_2\text{O})_{e1}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_{e2}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{Hal}^*)\text{O})_{e3}-$
- [0131] (식에서,
- [0132] - 각각의 경우 동일하거나 상이한  $\text{Hal}^*$ 은 불소 원자 및 염소 원자로부터 선택되는 할로젠, 바람직하게는 불소 원자이고;
- [0133] - 서로 동일하거나 상이한  $e_1$ ,  $e_2$  및  $e_3$ 은 독립적으로,  $(e_1+e_2+e_3)$ 의 합이 2 내지 300에 포함되도록, 0 이상의 정수임).
- [0134] 훨씬 더 바람직하게, 사슬( $R_f$ )은 하기 화학식 R<sub>f</sub>-III을 따른다:
- [0135] [화학식 R<sub>f</sub>-III]
- [0136]  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a1}(\text{CF}_2\text{O})_{a2}-$
- [0137] (식에서,
- [0138] -  $a_1$  및  $a_2$ 는, 수 평균 분자량이 400 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 5,000이 되도록, 0보다 큰 정수이며, 여기서 비  $a_1/a_2$ 는 일반적으로 0.1 내지 10, 더 바람직하게는 0.2 내지 5에 포함됨).
- [0139] 중합체 P<sub>OH-PPFE</sub>에서, 하나의 사슬 말단은 하나의 히드록실 기를 보유하고, 하나의 사슬 말단은  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $-\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$  및  $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$ 로부터 선택되는 중성 기를 보유하는 경우, 중합체 P<sub>OH-PPFE</sub>를 또한 "일관능성

PFPE 알코올"이라 지칭한다.

- [0140] 중합체  $P_{OH-PFPE}$ 에서, 두 사슬 말단 모두가 하나의 히드록실 기를 보유할 경우, 중합체  $P_{OH-PFPE}$ 를 또한 "이관능성 PFPE-디올" 및 "PFPE-디올"이라 지칭한다.
- [0141] 더 바람직하게, 중합체  $P_{OH-PFPE}$ 는 하기 화학식 I-A를 따른다:
- [0142] [화학식 I-A]
- [0143]  $A-O-(R_f)-CF_2CH_2O-(R_a)_{z3}-H$
- [0144] (식에서,
- [0145] -  $R_f$ 는 상기 정의된 바와 같고, 바람직하게는 상기 화학식  $R_f$ -III을 따르고;
- [0146] - A는  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-CF_2CF_2Cl$ ,  $-C_3F_6Cl$  또는 화학식  $-CF_2CH_2O-(R_a)_{z4}-H$ 의 기로부터 선택되고;
- [0147] - 서로 동일하거나 상이한  $z3$  및  $z4$ 는 0 또는 1이고;
- [0148] - 서로 동일하거나 상이한 각각의  $(R_a)$ 는 화학식  $-[CH_2CH(J)O]_{na}[CH(J)CH_2O]_{na}$ -(식에서, 각각의 J는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸로부터 선택되고,  $na$  및  $na'$  각각은 독립적으로 0 또는 7 이하의 정수이며, 단,  $na+na'$ 는 1 내지 7임)의 기임).
- [0149] 훨씬 더 바람직하게,  $na$  및  $na'$  각각은 독립적으로 0 또는 3 이하의 정수이며, 단,  $na+na'$ 는 1 내지 3이다.
- [0150] A가 화학식  $CF_2CH_2O-(R_a)_{z4}-H$ (식에서,  $(R_a)$  및  $z4$ 는 상기 정의된 바와 같음)의 기인 이관능성 중합체( $P_{OH-PFPE}$ )가 특히 바람직하다.
- [0151] 상기 화학식 I 또는 화학식 I-A을 따르는 바람직한 중합체  $P_{OH-PFPE}$ 는, 당 분야에 알려진 몇몇 방법들에 따라 환원제, 예컨대  $NaBH_4$ 를 사용하거나, 예를 들어 US 6509509(AUSIMONT S.P.A., 2001년 7월 5일), US 6573411(AUSIMONT SPA, 2002년 11월 21일), WO 2008/122639(SOLVAY SOLEXIS SPA, 2008년 10월 16일)에 개시된 바와 같은 촉매성 수소화에 의해, 상응하는 PFPE 카르복실산 또는 에스테르의 화학적 환원에 의해 제조될 수 있다. PFPE 카르복실산의 전구체 또는 PFPE 에스테르의 전구체는 상이한 방법에 따라, 예를 들어 플루오로올레핀의 산화중합(oxypolymerization)에 의하거나, US 3847978(MONTEDISON SPA, 1974년 11월 12일), US 3766251(MONTEDISON SPA, 1973년 10월 16일), US 3715378(MONTEDISON SPA, 1973년 2월 6일), US 3665041(MONTEDISON SPA, 1972년 5월 23일), US 4647413(MINNESOTA MINING & MFG, 1987년 3월 3일), EP 151877 A(MINNESOTA MINING & MFG, 1985년 8월 21일), US 3442942(MONTEDISON SPA, 1969년 5월 6일), US 577291(AUSIMONT SPA, 1998년 7월 7일), US 5258110(AUSIMONT SRL, 1993년 11월 2일) 또는 US 7132574 B(SOLVAY SOLEXIS SPA, 2006년 11월 7일)에 교시된 바와 같이, HFPO(헥사플루오로프로필렌 산화물)의 개환 중합에 의해 제조될 수 있다.
- [0152] 예를 들어, 본 발명에 따른 방법에서 출발 물질로서 유용한 적합한 중합체는 Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.에서 상표명 Fluorolink<sup>®</sup>로 구매할 수 있다.
- [0153] 바람직하게, 단계 (a-i)는 예를 들어 약 50°C 내지 약 150°C의 온도에서 가열 하에 수행된다.
- [0154] 바람직하게, 단계 (a-i)는 진공 하에 수행된다.
- [0155] 일 구현예에 따르면, 상기 중합체( $P_{OH-PFPE}$ )가 하기 화학식 I-B를 따르는 경우:
- [0156] [화학식 I-B]
- [0157]  $A-O-(R_f)-CF_2CH_2-OH$
- [0158] (식에서,
- [0159] -  $R_f$ 는 상기 정의된 바와 같고,
- [0160] - A는  $-CF_2CH_2-OH$ , 또는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (꺾)플루오로알킬 사슬임),

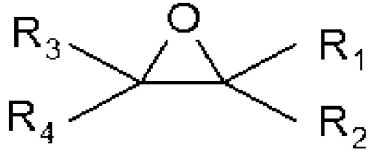
- [0161] 상기 단계 (a-i) 이전에, 화학식 I-B의 중합체(P<sub>OH-PPPE</sub>)를 염기와 접촉시켜, 중합체(P<sub>OH-PPPE</sub>)의 상응하는 알콕시드를 제공하는 단계를 포함하는 단계 (a-i-0)이 수행된다.
- [0162] 결과적으로, 본 구현예에 따르면, 단계 (a-i)는 상기 전촉매 C를 화학식 I-B의 중합체(P<sub>OH-PPPE</sub>)의 알콕시드와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0163] 바람직하게, 상기 염기는 NaH, NaOH, KOH로부터 선택된다.
- [0164] 바람직하게, 상기 염기는 중합체(P<sub>OH-PPPE</sub>)에 비해 아-화학양론적(sub-stoichiometric) 양으로 사용된다.
- [0165] 바람직하게, 염기와 전촉매 C의 비는 1보다 크고, 더 바람직하게는 1 내지 2이다.
- [0166] 생성물(C-P<sub>OH</sub>)은 하기 화학식 II-A 또는 화학식 II-B를 따른다:
- [0167] [화학식 II-A]
- [0168]  $A^{II}-O-(R_f)-(CFX^*)_{z1}-D^*-O-(R_a)_{z3}-E(Z)_n$
- [0169] [화학식 II-B]
- [0170]  $A^I-O-(R_f)-CF_2CH_2-O-E(Z)_n$
- [0171] (식에서,
- [0172] R<sub>f</sub>, X<sup>\*</sup>, D<sup>\*</sup>, (R<sub>a</sub>), z<sub>1</sub> 및 z<sub>3</sub>은 중합체 P<sub>OH</sub>에 대해 상기 정의된 바와 같고;
- [0173] A<sup>II</sup>는 A에 대해 상기 정의된 바와 같이 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (피)플루오로알킬 사슬, 또는 화학식 (Z)<sub>n</sub>E-(R<sub>a</sub>)<sub>z4</sub>-O-D-(CFX<sup>#</sup>)<sub>z2</sub>-(식에서, X<sup>#</sup>, D, (R<sub>a</sub>), z<sub>2</sub> 및 z<sub>4</sub>는 중합체 P<sub>OH</sub>에 대해 상기 정의된 바와 같음)의 기이고;
- [0174] A<sup>I</sup>는 A에 대해 상기 정의된 바와 같이 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (피)플루오로알킬 사슬, 또는 화학식 (Z)<sub>n</sub>E-(R<sub>a</sub>)<sub>z4</sub>-O-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(식에서, (R<sub>a</sub>) 및 z<sub>4</sub>는 중합체 P<sub>OH</sub>에 대해 상기 정의된 바와 같음)의 기이고;
- [0175] E는 전촉매 C에 대해 상기 정의된 바와 같고;
- [0176] n은 E의 원자가에 상응하는 정수이고;
- [0177] Z는 독립적으로 전촉매 C에 대해 상기 정의된 바와 같은 기 Q이거나, 또 다른 중합체(P<sub>OH-PPPE</sub>)와의 반응에서 유래하는 기, 즉 하기 화학식 Z-I 또는 화학식 Z-II의 기임:
- [0178] [화학식 Z-I]
- [0179]  $A^{II}-O-(R_f)-(CFX^*)_{z1}-D^*-O-(R_a)_{z3}-$
- [0180] [화학식 Z-II]
- [0181]  $A^I-O-(R_f)-CF_2CH_2-O-$
- [0182] (식에서, A<sup>I</sup>, A<sup>II</sup>, R<sub>f</sub>, X<sup>\*</sup>, D<sup>\*</sup>, (R<sub>a</sub>), z<sub>1</sub> 및 z<sub>3</sub>는 상기 정의된 바와 같음)).
- [0183] 바람직하게, Z는 화학식 II-A에서 화학식 Z-I로 표시되는 기, 그리고 화학식 II-B에서 화학식 Z-II로 표시되는 기이다.
- [0184] 바람직하게, 단계 (a-ii)는 가열 하의 실온에서, 예를 들어 약 50°C 내지 약 150°C의 온도에서 수행된다.
- [0185] 바람직하게, 단계 (a-ii)는 진공 하에 수행된다.



[0186] 바람직하게, 단계 (b)는 단계 (a-i)에서 수득된 혼합물(M<sub>a-1</sub>)과 상기 화합물(I)을 함께 혼합하거나, 단계 (a-ii)에서 수득된 혼합물(M<sub>a-2</sub>)과 상기 중합체(P<sub>OH</sub>)를 함께 혼합함으로써 수행된다.

[0187] 바람직하게, 상기 적어도 하나의 알킬렌 산화물은 하기 화학식 III의 것들로부터 선택된다:

[0188] [화학식 III]



[0189] (식에서, 서로 동일하거나 상이한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 수소, 1개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 사슬로부터 선택됨).

[0191] 바람직하게, 상기 알킬렌 산화물은 에틸렌 산화물, 프로필렌 산화물, 부틸렌 산화물 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0192] 일 구현예에 따르면, 단계 (c)는 하나의 알킬렌 산화물을 공급함으로써 1회 수행된다.

[0193] 대안적 구현예에 따르면, 단계 (c)는 동일 방법 내에서 상이한 화학식을 갖는 알킬렌 산화물 2개 이상을 공급함으로써 수행된다.

[0194] 이러한 경우에, 단계 (c)는

[0195] (c-i) 2개 이상의 알킬렌 산화물을 동시에 공급함으로써, 즉 적어도 제1 알킬렌 산화물과, 제1 알킬렌 산화물과 상이한 화학식을 갖는 제2 알킬렌 산화물이 단계 (c-i)의 반응 환경에 동시에 공급되어, 적어도 상기 제1 알킬렌 산화물과 제2 알킬렌 산화물로부터 유래하는, 무작위로 배열된 반복 단위들을 포함하는 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 수득하는 단계;

[0196] (c-ii) 제1 알킬렌 산화물을 공급하고, 제1 알킬렌 산화물의 공급을 종결/중단하고, 제1 알킬렌과 상이한 화학식을 갖는 제2 알킬렌 산화물을 공급하고, 제2 알킬렌 산화물의 공급을 종결/중단하고, 선택적으로 제2 알킬렌 산화물과 상이한 화학식을 갖는 제3 알킬렌 산화물을 공급하고, 반응이 종결될 때까지 상기 단계들을 반복함으로써, 블록으로 배열된, 적어도 상기 제1 알킬렌 산화물 및 제2 알킬렌 산화물로부터 유래한 반복 단위를 포함하는 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 수득하는 단계

[0197] 를 포함할 수 있다.

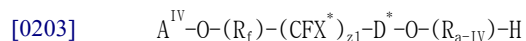
[0198] 바람직하게, 단계 (c)에 공급될 알킬렌 산화물(들)의 양은, 최종 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)에 요구되는 최종 알콕시화도에 따라, 그리고 출발 중합체(P<sub>OH</sub>) 중 -OH 기의 당량 수에 따라 용이하게 계산될 수 있다.

[0199] 바람직하게, 단계 (c)는 알킬렌 산화물(들)의 소모 및/또는 알콕시화 중합체의 형성을 모니터링함으로써 수행된다. 통상적으로, 반응은 단계 (c)가 수행되는 반응기 내 알킬렌 산화물(들)의 압력을 검사함으로써 모니터링된다.

[0200] 에틸렌 산화물이 알킬렌 산화물로서 사용될 경우, 단계 (c)는, 바람직하게는 압력을 약 0.1 atm 내지 6 atm, 바람직하게는 약 1 atm 내지 5 atm으로 유지함으로써 수행된다.

[0201] 바람직한 구현예에 따르면, 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)는 하기 화학식 IV를 따른다:

[0202] [화학식 IV]



[0204] (식에서,



- [0205]  $R_f$ ,  $X^*$ ,  $D^*$ ,  $(R_a)$  및  $z1$ 은 중합체  $P_{OH}$ 에 대해 상기 정의된 바와 같고,
- [0206]  $A^{IV}$ 는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 (피)플루오로알킬 사슬 또는 화학식  $H-(R_{a-IV*})-O-D-(CFX^{\#})_{z2}-$ (식에서,  $(R_a)$  및  $z2$ 는 중합체  $P_{OH}$ 에 대해 상기 정의된 바와 같음)의 기이고,
- [0207]  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  각각은 독립적으로 화학식  $-[CH_2CH(J)O]_{na*}[CH(J)CH_2O]_{na\#}-$ (식에서, 각각의  $J$ 는 독립적으로 수소 원자 또는 메틸이고,  $na^*$  및  $na\#$  각각은 독립적으로 0 또는 1 내지 100의 정수이며, 단,  $na^*$  및  $na\#$  중 적어도 하나는 중합체( $P_{OH}$ ) 중  $na$  및  $na'$  각각의 값보다 더 큰 값을 갖는 정수임)의 기로부터 선택됨).
- [0208] 더 바람직하게,  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  각각은 독립적으로 에톡시화, 프로폭시화, 부톡시화 반복 단위로부터 선택된다. 훨씬 더 바람직하게,  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  각각은 하기 화학식  $R_a-I$  내지 화학식  $R_a-III$  중 하나를 따른다:
- [0209] [화학식  $R_a-I$ ]
- [0210]  $-(CH_2CH_2O)_{j1*}-$
- [0211] [화학식  $R_a-II$ ]
- [0212]  $-[CH_2CH(CH_3)O]_{j2*}-$
- [0213] [화학식  $R_a-III$ ]
- [0214]  $-[(CH_2CH_2O)_{j3*}(CH_2CH(CH_3)O)_{j4*}]_{j(x)*}-$
- [0215] (식에서,  $j1^*$ ,  $j2^*$ ,  $j3^*$ ,  $j4^*$  및  $j(x)^*$ 는,  $j1^*$ ,  $j2^*$ ,  $j3^*$ ,  $j4^*$  및  $j(x)^*$  각각의 값이 출발 중합체( $P_{OH}$ ) 중  $j1$ ,  $j2$ ,  $j3$ ,  $j4$  및  $j(x)$  (각각의) 값보다 더 크도록, 각각 독립적으로 2보다 큰 정수, 훨씬 더 바람직하게는 2 내지 100 임).
- [0216] 바람직한 구현예에 따르면,  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  둘 모두는 상기 화학식  $R_a-I$ 의 반복 단위이다.
- [0217] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면,  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  각각은 독립적으로 화학식  $R_a-I$ , 화학식  $R_a-II$  및 화학식  $R_a-III$  중 적어도 2개를 따르는 무작위로 배열된 반복 단위를 포함한다.
- [0218] 또 다른 구현예에 따르면,  $(R_{a-IV})$  및  $(R_{a-IV*})$  각각은 독립적으로 화학식  $R_a-I$ , 화학식  $R_a-II$  및 화학식  $R_a-III$  중 적어도 2개를 따르는 반복 단위의 블록을 포함한다.
- [0219] 중합체( $P_{ALK-OH}$ )는 단계 (c)의 종료 시에 수득된다.
- [0220] 바람직하게, 단계 (a), (b) 및 (c)는 중합체( $P_{OH}$ )의 중합체( $P_{ALK-OH}$ )로의 전환율이 적어도 90%, 더 바람직하게는 적어도 95%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 97%가 되도록 하는 조건 하에서 수행된다.
- [0221] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에 따르면, 단계 (c)의 종료 시에, 중합체( $P_{ALK-OH}$ )는 98%보다 높은 전환률로 수득되는데, 즉 출발 중합체( $P_{OH}$ )의 적어도 98%가 중합체( $P_{ALK-OH}$ )으로 전환된다.
- [0222] 그러나, 중합체( $P_{ALK-OH}$ )가 99% 미만의 전환률로 수득되는 구현예도 또한 본 발명에 포함된다.
- [0223] 이러한 구현예에 따르면, 중합체( $P_{ALK-OH}$ )는 미반응 중합체( $P_{OH}$ ), 선택적으로는 미반응 생성물( $C-P_{OH}$ ) 및/또는 미반응 화합물(I)과 혼합물로, 단계 (c)의 종료 시에 수득된다.
- [0224] 따라서, 혼합물( $M_c$ )은, 상기 혼합물( $M_c$ )의 총 중량을 기준으로 적어도 90 중량%, 바람직하게는 적어도 95 중량%, 그리고 더 바람직하게는 적어도 97 중량%의 중합체( $P_{ALK-OH}$ )를 포함하고, 100 중량%에서 상기 중량%를 뺀 나머지 중량%는 미반응 중합체( $P_{OH}$ ), 및 선택적으로 미반응 생성물( $C-P_{OH}$ ) 및/또는 미반응 화합물(I)을 포함한다.

- [0225] 바람직하게 단계 (c) 이후, 상기 혼합물(M<sub>c</sub>)을 용매와 접촉시켜 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 추출하거나 정제하기 위한 단계 (d)가 수행된다.
- [0226] 바람직하게, 상기 용매는 물 또는 물-알코올 혼합물, 바람직하게는 물과, 에탄올, i-프로판올 및 i-부탄올로부터 선택되는 알코올의 혼합물이며, 여기서 알코올은 물-알코올 혼합물의 총 중량을 기준으로 10 중량% 미만의 양으로 존재한다.
- [0227] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 선행 기술로부터 알려진 방법들에 사용되는 통상의 유기 용매가 아닌 용매를 사용하여 최종 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)가 용이하게 회수되는 대단한 이점을 제공한다. 물 또는 물-알코올 혼합물의 사용은 유기 용매와 폐수의 감소 면에서 환경적인 이점을 제공한다.
- [0228] 바람직하게, 단계 (d) 이후, 수성 층과, 최종 중합체(P<sub>ALK-OH</sub>)를 포함하는 유기 층을 분리하는 단계 (e)가 당 분야에 알려진 방법들에 따라 수행된다.
- [0229] 바람직하게, 단계 (e) 이후, 단계 (e)로부터 수득된 유기 층을 여과하는 단계 (f)가 수행된다.
- [0230] 본원에 참조로 포함된 임의의 특허, 특허출원 및 공보가 용어를 불명확하게 만들 수 있을 정도로 본 출원의 상세한 설명과 상충될 경우, 본 명세서가 우선되어야 할 것이다.
- [0231] 본 발명은 이하 실험 섹션과 비제한적 실시예들에서 더욱 상세히 예시될 것이다.
- [0232] **실험 파트**
- [0233] **재료 및 방법**
- [0234] 하기를 Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.로부터 입수하였다:
- [0235] - 화학식 HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>H의 Fluorolink<sup>®</sup> E10H PFPE[PFPE-1](m/n=1.2, p=1.79, 평균 분자량 M<sub>n</sub>=1.765 및 당량 E<sub>w</sub>=962입);
- [0236] - 화학식 HOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH의 이관능성 PFPE 디올[PFPE-2](m/n=1.2, 평균 분자량 M<sub>n</sub>=1.550 및 당량 E<sub>w</sub>=861입).
- [0237] 다른 시약들과 용매들은 Sigma-Aldrich로부터 구입하여, 입수한 대로 사용하였다.
- [0238] <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 및 <sup>19</sup>F-NMR 스펙트럼은, <sup>1</sup>H에 대해서는 499.86 MHz, <sup>13</sup>C에 대해서는 125.70 MHz 및 <sup>19</sup>F에 대해서는 470.30 MHz에서 작동되는 Agilent System 500에 기록하였다.
- [0239] Perkin Elmer ICP-OES 분광기(모델명: Optima 4300 DV)로 유도결합플라즈마(ICP) 분석을 수행하였다.
- [0240] **실시예 1**
- [0241] **단계 1 - 에톡시화 PFPE 디올의 합성**
- [0242] 기계식 교반기, 기계식 진공 펌프 및 펌프 전에 냉각 트랩이 장착된 2L-반응기에 PFPE-1 2.9 kg을 채웠다.
- [0243] 티타늄(IV) 프로폭시드 16.65 g(58.6 mmol)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 교반하고 오일조로 100°C로 가열한 다음, 반응기에 진공을 적용하여 압력을 약 10 mbar로 유지시켰고; 혼합물 중 모든 고체가 사라지고 투명한 용액이 수득되었다(약 1 시간). 냉각 트랩 중 노르말 프로필 알코올의 양은, 상응하는 티타늄 에스테르를 형성하기 위한, 티타늄(IV) 프로폭시드와 PFPE-1의 반응에서 예상되는 양(약 14 그램)과 일치하였다.
- [0244] 수득된 용액을 10L 반응기에 채우고, 건조 요오드화칼륨 10.5 g을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 교반하면서 100°C에서 가열하고 질소 흐름으로 스트리핑(stripping)하여 미량의 물을 제거하였다. 온도를 140°C까지 올리고 반응기를 비웠다.
- [0245] 반응기에서 에틸렌 산화물(EO)을 3.5 atm의 압력까지 공급하였고, EO의 소비는 압력 감소에 의해 쉽게 관찰되었다. 압력을 3 atm 내지 3.5 atm으로 유지하기 위해 EO를 연속하여 공급하였다.
- [0246] 1.5 시간 후, 약 368.5 g의 EO가 공급되었다. EO 공급을 중단하였고 50 분 이내에 반응기 내부 압력이 3.5 atm에서 1 atm으로 감소하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 질소로 스트리핑하여 용해된 잔류 EO를 제거하였고, 약

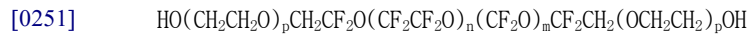
3,250 g의 생성물을 회수하였다.

[0247] **단계 2 - 에톡시화 PFPE 디올의 정제 및 분석**

[0248] 단계 1에서 수득한 생성물 100 g을 이소부틸 알코올 수용액(8% w/w)에 공급하고, 환류 온도에서 1 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 하부 유기층을 수집하고 용매(물, 이소부탄올)를 제거하기 위해 증류시켰다.

[0249] 고체 생성물을 0.45 μm PTFE 막을 사용하여 여과하여, 침전된 티타늄 이산화물을 제거하였고, 투명한 담황색 액체 97g으로 구성된 잔류물을 NMR 분석 과정에 제공하였다.

[0250] <sup>1</sup>H-NMR(A113/CD<sub>3</sub>OD 중 용액) 및 <sup>19</sup>F-NMR 분석 결과, 하기 구조가 확인되었다:



[0252] (평균 에톡시화도(p)가 4.6이고, 이관능성 PFPE-1 함량이 약 0.3%(전환율: 99% 초과)임).

[0253] <sup>13</sup>C-NMR 분광법으로, <sup>1</sup>H-NMR에 의해 얻어진 에톡시화도 값을 확인하였다.

[0254] 유도결합플라즈마(ICP) 분석 결과, 무시할 수 있을 정도의 티타늄 함량(5 ppm)을 나타냈다.

[0255] **실시예 2**

[0256] **단계 1 - 에톡시화 PFPE 디올의 합성**

[0257] PFPE-2 3.8 kg을 10 L-반응기에 채우고, KOH 30% 수용액 60.0 g(KOH 325 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 물이 완전히 제거될 때까지 80°C에서 진공 하에(50 mbar에서 10 mbar까지) 가열하였다.

[0258] 반응기를 60°C에서 냉각하였다. 이어서, 티타늄(IV) 프로폭시드 46.0 g(162 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 약간의 질소 과압(0.2 bar) 하에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서 반응기에 진공을 적용하고, 프로필 알코올이 완전히 제거될 때까지 온도를 80°C로 다시 올렸다.

[0259] 출발 PFPE 200 g과 슬러리에 분산된 KI 17.2 g을 혼합물에 첨가하고, 반응기를 질소 흐름으로 15 분 동안 스트리핑하였다.

[0260] 온도를 약 110°C까지 올리고 반응기를 비웠다. EO를 3.4 atm의 압력까지 공급하였고(약 270 g), 에틸렌 산화물의 소비는 압력 감소에 의해 쉽게 관찰되었다. 자동 압력 제어를 이용하여 압력을 3 atm 내지 3.5 atm으로 유지하기 위해 EO를 연속하여 공급하였다.

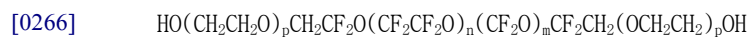
[0261] 1.5 시간 후, EO 약 310 g(이론상 평균 에톡시화도 p=1.69)을 반응기에 공급하였으나, 이후의 소비 속도가 느려졌고 1 시간 후 EO의 추가 공급이 관찰되지 않았다.

[0262] 이어서, 약 30 분에 걸쳐 140°C까지 온도를 상승시켰고, EO의 소비가 다시 관찰되었다. 소비 속도가 더 빨라졌고, 약 6 시간 후 총 613 g의 EO(13.9 mole)(이론상 평균 에톡시화도 p=3)가 반응기에 공급되었다. 공급을 중단하였고 45 분 이내에 반응기 내부 압력이 3.5 atm에서 1 atm으로 감소하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 질소로 스트리핑하여, 용해된 잔류 EO를 제거하였고, 약 4620 g의 생성물을 반응기로부터 배출시켰다.

[0263] **단계 2 - 에톡시화 PFPE 디올의 정제 및 분석**

[0264] 상기 단계 1에서 수득된 중합체 일부를 실시예 1의 절차에 따라 처리하여, 촉매로부터 정제하고 분석하였다.

[0265] <sup>1</sup>H-NMR(A113/CD<sub>3</sub>OD 중 용액) 및 <sup>19</sup>F-NMR 분석 결과, 하기 구조가 확인되었다:



[0267] (평균 에톡시화도(p)가 3.1이고, 잔류 ZDOL 사슬 말단의 함량이 1.0%(전환율 99%인)에 가까움).