

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C08G 65/00
C08G 65/323

(11) 공개번호 10-2005-0098849
(43) 공개일자 2005년10월12일

(21) 출원번호 10-2005-7012364

(22) 출원일자 2005년06월30일

번역문 제출일자 2005년06월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/038196

(87) 국제공개번호 WO 2004/060964

국제출원일자 2003년11월26일

국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장 10/331,816 2002년12월30일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 플린, 리차드, 엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
비트카, 다니엘, 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
벽케닌, 리차드, 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
엘스번드, 체릴, 엘., 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 플루오르화 폴리에테르 조성물

요약

다양한 기질을 처리하기 위한 플루오르화 조성물 중에 사용되는 중간체이고, 750 g/몰 내지 4000 g/몰의 분자량 범위를 갖는 플루오르화 폴리에테르 화합물이 기재되어 있다.

색인어

플루오르화 폴리에테르, 750 g/몰 초과, 4000 g/몰 미만, 분자량

명세서

기술분야

본 발명은 유용한 플루오르화합물 중합체 조성물의 제조를 위한 중간체로서의 선택된 분자량 범위의 플루오르화 폴리에테르에 관한 것이다.

배경기술

플루오르화 폴리에테르는 수년째 알려져있다. 예를 들면, 이러한 폴리에테르는 미국 특허 제3,214,478호, 제3,242,218호, 제3,322,826호, 및 밀라우어(Millauer) 등의 문헌[*Angewandte Chemie Int. Ed.*, 제24(3)호, 1995, 161-179 페이지]에 기재되어 있으며, 상기 모두는 본원에 참고로 포함된다. 상기 폴리플루오르화 에테르는 경질 표면 기질 및 섬유상 기질과 같은 기질에 도포되어 발유성 및/또는 발수성 특성을 부여하는 유용한 조성물의 제조에서 중간체로서 사용되어 왔다. 예를 들면, 이러한 조성물 중의 중간체로서 퍼플루오르화 폴리에테르 화합물은 유럽 특허 제1,038,919호, 유럽 특허 제273,449호, JP-A-04-146917호, JP-A-10-081873호, 미국 특허 제3,536,710호, 제3,814,741호, 제3,553,179호, 및 제3,446,761호에 기재되어 있다.

상기 유용하고 효과적인 조성물을 찾는 데 있어서, 사용할 특별한 플루오르화 폴리에테르의 선택이 중요하다. 예를 들면, 플루오르화합물 조성물이 환경친화적이어야 할 필요도 있다. 이는 플루오르화합물 중합체 조성물이 살아있는 유기체의 신체로부터 서서히 제거되는 플루오르화합물 성분이 실질적으로 없도록 수득된다는 의미이다.

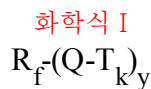
환경친화성 이외에, 공정 효율도 비용을 절감하고 상기 플루오르화합물 조성물의 제조가 용이하도록 요구된다.

<발명의 요약>

본 발명자들은, 약 750 g/몰 내지 약 4000 g/몰의 분자량을 갖는 플루오르화 폴리에테르 화합물 또는 퍼플루오르화 폴리에테르로부터 유도된 플루오르화합물 조성물이 환경친화적이면서도, 공정시 수월히 제조될 수 있는 최종 조성물을 제공함을 발견하였다.

게다가, 상기 물질로부터 형성될 수 있는 플루오르화합물 분해물도 살아있는 유기체의 신체로부터 잘 제거되는 것으로 여겨진다. 특히, 분자량이 750 g/몰 이상인 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기를 갖는 플루오르화 폴리에테르 화합물 및 이로부터 형성될 수 있는 퍼플루오르화 폴리에테르 분해물이 살아있는 유기체의 신체로부터 더 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다. 특히, 핵사플루오로프로필렌 옥사이드의 축중합으로부터 유도될 수 있는 플루오르화 폴리에테르 잔기를 갖는 분자량 750 g/몰 이상의 플루오르화 폴리에테르 화합물이 장쇄 퍼플루오로지방족 화합물에 비하여 살아있는 유기체의 신체로부터 보다 효과적으로 제거되는 것으로 나타난다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 I의 퍼플루오르화 폴리에테르를 포함하는 플루오르화합물 조성물 또는 그의 혼합물을 제공한다.



상기 식에서,

R_f 는 약 750 g/몰 내지 4000 g/몰의 분자량을 갖는 1가 또는 2가 퍼플루오르화 폴리에테르기를 나타내고;

Q는 화학 결합 또는 2가 또는 3가 유기 연결기이고;

T는 $-C(O)F$, $-CO_2R_3$ (식 중, R_3 는 수소, 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-C(O)N(R_1)(R_2)$ (식 중, R_1 및 R_2 는 독립적으로 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-OH$, $-SH$, 및 $-NH_2$ 로부터 선택된 관능기이고;

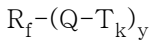
k는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이다.

발명의 상세한 설명

플루오르화합물 조성물 중에 사용된 플루오르화 화합물은 하기 화학식 I을 갖는다.

<화학식 I>



상기 식에서,

R_f 는 1가 또는 2가 퍼플루오르화 폴리에테르기를 나타내고,

Q는 화학 결합 또는 2가 또는 3가 비-플루오르화 유기 연결기를 나타내고,

T는 $-C(O)F$, $-CO_2R_3$ (식 중, R_3 는 수소, 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-C(O)N(R_1)(R_2)$ (식 중, R_1 및 R_2 는 독립적으로 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-OH$, $-SH$, 및 $-NH_2$ 로부터 선택된 관능기를 나타내고,

k는 1 또는 2이고,

n은 1 또는 2이다.

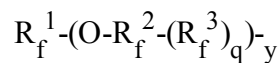
용어 "저급 알킬"은 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸-2-에틸, 부틸 등을 포함한다.

용어 "시클로알킬"은 3개 내지 6개의 탄소 원자의 환형 탄화수소기, 예를 들면, 시클로프로필 또는 시클로헥실 등을 포함한다.

용어 "알칸올"은 함께 연결되고 하나 이상의 히드록실기에 의해 치환된 메틸렌기의 직쇄 또는 분지쇄, 예를 들면, $-CH_2OH$, $-CH_2CH(OH)CH_3$, $-CH_2CH(OH)CH_2OH$ 등이다.

상기 화학식 I의 플루오르화 폴리에테르의 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기 R_f 는 바람직하게는 하기 화학식 II에 상응한다.

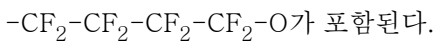
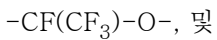
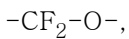
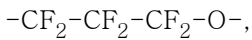
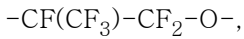
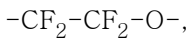
화학식 II



상기 식에서, R_f^1 은 퍼플루오르화 알킬 또는 알킬렌기를 나타내고, R_f^2 는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬렌옥시기로 구성된 퍼플루오르화 폴리알킬렌옥시기 또는 상기 퍼플루오르화 알킬렌옥시기의 혼합물을 나타내고, R_f^3 는 퍼플루오르화 알킬렌기를 나타내고, q는 0 또는 1이고, y는 1 또는 2이다.

상기 화학식 II 중의 퍼플루오르화 알킬 또는 알킬렌기 R_f^1 은 직쇄, 분지쇄 또는 환형일 수 있으며 쇠모양 이중 원자, 예를 들어 N, O 또는 S를 함유할 수 있고, 1개 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유할 수 있

다. 전형적인 퍼플루오르화 알킬기는 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ 이다. R_f^3 은 전형적으로 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오르화 알킬렌기이다. 예를 들면, R_f^3 은 $\text{-CF}_2\text{-}$ 또는 $\text{-CF(CF}_3\text{)-}$ 이다. 퍼플루오르화 폴리알킬렌옥시기 R_f^2 의 퍼플루오로알킬렌옥시기의 예에는

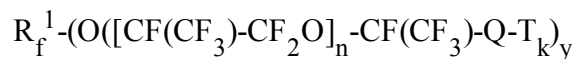


퍼플루오로알킬렌옥시기는 동일한 퍼플루오로알킬렌옥시 단위 또는 상이한 퍼플루오로알킬렌옥시 단위들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 퍼플루오로알킬렌옥시기가 상이한 퍼플루오로알킬렌옥시 단위로 구성된 경우, 이들은 불규칙적인 배위, 교호 배위 내 존재하거나 블록으로서 존재할 수 있다. 퍼플루오르화 폴리알킬렌옥시기의 전형적인 예로는 $\text{-[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_r\text{-}$, $\text{-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O]}_n\text{-}$, $\text{-[CF}_2\text{CF}_2\text{-O]}_1\text{-}$, $\text{-[CF}_2\text{O]}_j\text{-}$, $\text{-[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_1\text{-}$, 및 $\text{-[CF}_2\text{CF-(CF}_3\text{)-O]}_m\text{-}$ 이 포함된다. 상기 화학식 II에 상응하는 바람직한 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기는 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-[CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{O]}_n\text{-CF(CF}_3\text{)-}$ (식 중, n은 3 내지 23의 정수임)이다. 상기 퍼플루오르화 폴리에테르기는 n이 3일 경우 분자량이 783이며 헥사플루오로프로필렌 옥사이드의 올리고머화로부터 유도될 수 있다. 이러한 퍼플루오르화 폴리에테르기가 그들의 온화한 환경적 특성 때문에 특히 바람직하다.

연결기 Q의 예에는 O, N 또는 S가 삽입될 수 있고 치환될 수 있는 방향족 또는 지방족기, 알킬렌기, 옥시기, 티오기, 및/또는 카르보닐기를 포함하는 유기기가 포함된다.

특정 실시양태에서, 플루오르화 폴리에테르는 하기 화학식 III에 상응한다.

화학식 III



상기 식에서, R_f^1 은 퍼플루오르화 알킬 또는 알킬렌기, 예를 들면, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 퍼플루오르화 알킬기를 나타내고, n은 3 내지 23의 정수이고, Q는 화학 결합 또는 유기 2가 또는 3가 연결기, 예를 들면 상기 언급된 바와 같은 연결기이고, k는 1 또는 2이고, T는 상기 언급된 바와 같고 각각의 T는 동일하거나 상이할 수 있고, y는 1 또는 2이다. 특히 바람직한 화합물은 R_f^1 이 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}$ 를 나타내는 것이다. 특정 실시양태에 따르면, 잔기 Q-T_k는 화학식 $\text{-CO-X-R}^a\text{(OH)}_k$ 의 잔기이고, 여기서 k는 1 또는 2이고, X는 O 또는 NR^b (R^b 는 수소 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자의 알킬기를 나타냄)이고, R^a 는 1개 내지 15개의 탄소 원자의 알킬렌이다.

상기 상기 화학식 III 중의 잔기 Q-T_k의 대표적인 예에는 하기 잔기들이 포함된다.

1. $-\text{CONR}^c-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (식 중, R^c 는 수소, 또는 예를 들어 탄소 원자 1개 내지 4개의 알킬기임);
2. $-\text{CH}_2\text{OH}$;
3. $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
4. $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;
5. $-\text{CONR}^d-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$
6. $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
7. $-\text{C}(\text{O})\text{F}$
8. $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^d$
9. $-\text{CO}_2\text{H}$

(상기 식에서, R_d 는 수소 또는 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 헥실이고 m 은 2 내지 12임).

상기 화학식 III에 따른 화합물은 예를 들면, 퍼플루오로폴리에테르 카르보닐 플루오라이드가 생성되는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HFPO)의 올리고머화에 의해 수득할 수 있다. 상기 카르보닐 플루오라이드는 당업자들에게 잘 공지된 반응에 의해 산, 산염, 에스테르, 아미드 또는 알코올로 전환될 수 있다. 이어서 그로부터 유도된 카르보닐 플루오라이드 또는 산, 에스테르 또는 알코올을 공지된 방법에 따라 추가로 반응시켜 목적하는 반응기를 도입할 수 있다. 예를 들면, 알코올 관능기는 알코올을 (메트)아크릴로일 클로라이드와 함께 에스테르화시킴으로써 용이하게 (메트)아크릴레이트 관능기로 전환될 수 있다. 또한, 유럽 특허 제870 778호는 목적하는 잔기 $-\text{Q}-\text{T}_k$ 를 가지는 화학식 III에 따른 화합물을 제조하는 적합한 방법을 기재한다. 상기 기재된 잔기 1을 갖는 화합물은 플루오르화 폴리에테르의 메틸 에스테르 유도체를 3-아미노-2-히드록시-프로판올과 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 기재된 잔기 5를 갖는 화합물은 유사한 방법으로 단지 1개의 히드록시 관능기를 갖는 아미노-알코올과 반응시킴으로써 수득할 수 있다. 예를 들면 2-아미노에탄올은 R^d 가 수소이고 m 이 2인 상기 기재된 잔기 5를 갖는 화합물을 생성한다.

상기 화학식 I에 따른 화합물의 다른 추가적인 예는 유럽 특허 제870 778호 또는 미국 특허 제3,536,710호에 개시되어 있다.

상기 화학식 I에 따른 플루오르화 폴리에테르의 혼합물이 플루오르화합물 조성물의 플루오르화 폴리에테르 화합물을 제조하기 위해 사용될 수 있다는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 일반적으로, 본 발명을 위한 화학식 I에 따른 플루오르화 폴리에테르의 제조 방법은, (1) 분자량이 750 g/몰 미만인 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기를 갖는 플루오르화 폴리에테르 화합물 및 (2) 분자량이 4000 g/몰 초과하는 폴리플루오르화 폴리에테르 잔기를 갖는 플루오르화 폴리에테르 화합물이 없는, 상이한 분자량을 갖는 플루오르화 폴리에테르의 혼합물을 생성한다.

약 4000 g/몰 초과하는 분자량에 상응하는 플루오르화 폴리에테르의 사용은 공정시 문제를 일으킬 수 있다. 상기 문제는 전형적으로 상기 더 높은 분자량의 물질이 유화, 불안정성 및 불용해성 문제로 이어진다는 사실에 기인한다. 또한, 더 높은 분자량의 플루오르화 폴리에테르 유도체의 존재는 분별을 통한 물질의 분리 과정의 효율에 상당한 영향을 미친다.

플루오르화합물 조성물은 750 g/몰 미만의 분자량 및 4000 g/몰 초과하는 분자량을 갖는 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기가 없거나 실질적으로 없다. 용어 "실질적으로 없는"은 상기 분자량 범위 밖의 특정한 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기가 조성물 중 퍼플루오르화 폴리에테르 잔기의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.05 중량% 이하의 양으로 존재한다는 의미이다. 상기 잔기들이 없거나 실질적으로 없는 조성물이 바람직하며, 이는 이들의 유익한 환경적인 특성 및 다음 반응 단계에서의 그들의 가공성 때문이다.

본 발명의 플루오르화 폴리에테르 화합물은 경질 표면 또는 섬유상 기질, 예를 들어 직물과 같은 기질을 처리하기 위한 플루오르화 조성물의 제조에서 중간체로서 사용될 수 있다.

공지된 방법으로 제조되었으나 분자량이 750 g/몰 초과하고 4000 g/몰 미만인 본 발명의 퍼플루오르화 폴리에테르 화합물은 디글림(diglyme)과 같은 비양성자성 유기 용매를 사용한 공비 증류 또는 분별 증류를 신중하게 함으로써, 또는 촉매 선택, 촉매량, 온도, 용매, 및 출발 물질의 순도 및 출발 물질비와 같은 올리고머화 변수들을 신중하게 조절함으로써 상기 분자량 범위 밖의 이물 잔기가 없도록 제조된다.

실시예

HFPO 올리고머의 평균 분자량 (MW_{avg})을 각각의 개별 올리고머 당 glc 면적의 생성물의 합(%) 및 그의 상응하는 분자량에 의해 측정하였다.



실시예 1. n이 5 이상인 HFPO 올리고머

HFPO 올리고머의 혼합물 (460 그램, glc에 의해 측정시 6량체 13.5%를 포함하고 MW_{avg} 약 1336 이하, 미국 특허 제 3,242,218호에 기재된 대로 제조할 수 있음)을 은 코팅된 진공 재킷 칼럼 (61 cm 길이 및 25.4 mm I.D.; 에이스 글래스 인코퍼레이티드(Ace Glass Incorporated, 미국 뉴저지주 바인랜드 소재)로부터 입수 가능함)을 사용하여 진공 분별시키고, 프로-팩(Pro-Pak) 증류 패키징 (0.24 in (6.0 mm) ; 에이스 글래스 인코퍼레이티드로부터 입수가능함)으로 패키징시켰다. 증류 헤드 (에이스 글래스 인코퍼레이티드로부터 입수가능함; 카탈로그 # 6598-10), 자석 교반기, 및 드라이 아이스-아세톤 슬러쉬조 (증류액을 수집하기 위함)가 장착된 1L 증류 플라스크 (에이스 글래스로부터 입수가능함; 카탈로그 # 6935-78)를 사용하였다. 증류를 0.1 mmHg 압력의 진공에서 수행하였다. 건조 질소를 사용하여 증류하는 동안 필요하다면 진공 상태를 없앴다. 증류액을 환류비 60 대 1로 제거하기 전에, 즉 60 부가 칼럼으로 되돌아가고 1 부가 증류액으로서 제거되기 전에 칼럼을 총 환류에서 1 시간 동안 평형시켰다. 증류액을 칼럼 헤드 온도 140 °C/0.1 mmHg 이하에서 제거하고 상부상으로서 디글림 42 그램을 함유하는 증류액 130 그램을 회수하였다. 냉각 후, 질소 덮개 하에서 오버헤드 및 칼럼을 제거하고 첨가 깔대기로 교환하였다. 무수 메탄올 (28 g)을 30 °C 이하의 반응 온도를 유지하면서 서서히 적가하였다. 30분 후, 탈이온수 (34 g)를 첨가하고 얻어진 메틸 에스테르 용액을 세척하고 상을 분리하였다. 목적하는 메틸 에스테르가 물질의 하부상 (284 g)을 이루고 glc로 측정시 단지 HFPO 6량체 0.19%를 함유하고 1434 g/몰의 MW_{avg} 을 가졌다.

실시예 2. n=4 및 5인 HFPO 올리고머 (6량체 및 7량체)

HFPO 올리고머의 혼합물을 실시예 1에 기재된 대로 분별하여 glc에 의해 측정시 6량체 65% 및 7량체 33%를 함유하는 분별 분획 182 그램을 수득하였다. 상기 분획을 동심 튜브 칼럼 (에이스 글래스 인코퍼레이티드로부터 입수가능함; 카탈로그 # 9331-12)을 사용하여 진공 하에 재증류시켰다. 하기 표에 7 대 1의 환류비 및 0.5 mmHg (66.7 Pa)의 진공 하에서 수행한 상기 분별을 요약하였다.

표 1.

분별의 요약

분획 (Cut) 번호	증류 헤드 온도 (°C)	증류량 (g)	6량체 (%)	7량체 (%)
1	N/R*	10.0	94.05	0.18
2	N/R	17.0	95.54	2.71
3	N/R	9.0	95.70	2.74
4	N/R	14.0	95.20	3.64
5	120	23.0	95.20	3.45
6	N/R	24.0	65.50	31.90
7	160	20.0	2.20	95.70

* 기록되지 않음

분획 2 내지 5를 합하고 메틸 에스테르를 상기 기재한 대로 제조하였다. 얻어진 생성물은 glc에 의해 분석 시 6량체 메틸 에스테르 95.0%였다.

분획 7을 사용하여 6량체를 위해 사용한 바와 동일한 방법에 의해 순수한 7량체 메틸 에스테르 95.0%를 제조하였다.

실시예 3. n=2인 HFPO 올리고머 (4량체)

glc에 의해 측정시 27% 4량체를 함유하고 실시예 1에 기재된 대로 제조된 조 HFPO 올리고머 100 ml를 실시예 2 중에 기재된 것과 동일한 동심 튜브 칼럼을 사용하여 대기압에서 분별하였다. 20 그램 4량체 증류 분획을 160 °C 헤드 온도에서 30 대 1 환류비를 사용하여 수득하였다. 무수 메탄올을 사용한 에스테르화 및 물 세척 후, 94.5% glc 순도의 4량체 20 그램을 수득하였다.

실시예 4. n=3인 HFPO 올리고머 (5량체)

HFPO 올리고머 메틸 에스테르 샘플을 실시예 1 중에 기재된 것과 본질적으로 동일한 패킹된 칼럼 증류 장치 내에서 증류시켰다 (3 mmHg). 포트 온도를 144 °C에서 185 °C로 상승시켰을 때, glc에 의해 5량체 31.4%를 함유하는 분획을 수득하였다. 상기 분획을 재증류시키고, 118 °C/8 mmHg에서 비등시켜 glc에 의해 95.1% 순도인 5량체 메틸 에스테르를 포함하는 분획을 수득하였다.

실시예 5. n이 4 이상인 HFPO 올리고머

HFPO 올리고머 메틸 에스테르 샘플을 실시예 1에 기재된 대로 제조하고, 상기 샘플이 HFPO 3량체 (n=1) 약 0.3 중량% 및 이의 약 10분의 1 양의 HFPO 2량체 (n=0)를 함유함을 발견하였다. 상기 샘플에 무수 디클림 50 ml를 첨가하고 혼합물을 대기압에서 증류시켰다. 증류액 몇 ml를 수득한 후, 증류 용기 중에 남아있는 물질을 glc에 의해 분석하여 상기 물질이 약 84 ppm 이하의 3량체를 함유하고 있음을 발견하였다. 상기 물질을 무수 메탄올로 여러번 세척하여 잔존하는 디클림을 제거하였다. MW_{avg}은 1742였다.

실시예 6. n이 5 이상인 HFPO 올리고머

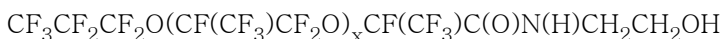
상기 샘플을 본질적으로 실시예 1에 기재된 대로 제조하여 4량체를 단지 22 ppm만 함유하고 더 저급의 동족체가 없는 MW_{avg}=1648의 HFPO 올리고머 샘플을 수득하였다.

실시예 7. 알코올의 제조: $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CONHC_2H_4OH$

실시예 1 내지 6에 기재된 HFPO 메틸 에스테르를 매우 유사한 방법으로 아미드 알코올로 전환시켰다. 에스테르를 주위 온도에서 과량의 에탄올아민 (에스테르 1 몰 당 에탄올아민 약 1.25 몰)과 함께 혼합하였다. 16 시간 동안 교반시킨 후, 상기 용액은 완전히 균일해졌다. 이어서 메탄올의 제거에 의해 발포가 실질적으로 멈출 때까지 샘플을 진공 하, 전형적으로 약 50 °C에서 10-15 mmHg의 압력하에 둬으로써 부산물 메탄올을 제거하였다. 상기 과정이 과량의 에탄올아민을 제거하지는 않으나 이는 생물학적 시험을 방해하지 않았다. 실시예 6의 에스테르를 위해서 약간 상이한 방법을 사용하였다. 과량의 에탄올아민과 에스테르의 반응 후의 생성물 혼합물을 디에틸 에테르 약 200 ml 중에 용해시켰다. 이어서 에테르 용액을 약 5%의 수성 염화나트륨으로 두번 세척하고 약 2N HCl로 한번 그리고 다시 염화나트륨 용액으로 두번 세척하였다. 무수 황산마그네슘 상에서 에테르 용액을 건조시킨 후, 더 이상의 발포가 관찰되지 않을 때까지 에테르를 약 15 mmHg 및 50 °C에서 회전 증발에 의해 제거하였다. GC-MS 및 IR으로 알코올 생성물의 구조를 확인하였다.

비교예 C1 및 실시예 1-5

HFPO 알코올에 대한 독역학(Toxicokinetic) 연구:



이 연구의 목적은 래트에서 6종의 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 (HFPO)-알코올 올리고머 ($(CF_3CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_xCF(CF_3)C(O)N(H)CH_2CH_2OH)$), 또는 그의 혼합물의 경구 흡수 및 혈청 제거 반감기를 평가하는 것이다. 수컷 스프라그-돌리(Sprague-Dawley) 래트 (투여군 당 N=4 내지 6마리의 래트)에 5 ml/kg 부피의 경구 위관영양에 의해 프로필렌 글리콜 중의 다양한 HFPO 알코올 올리고머의 단일 투여량 30 mg/kg을 투여하였다. 투여 후 1일 및 4일째에 부검을 수행하였다.

부검에서 수득한 혈청 샘플을 안텍(Antek) 9000F 플루오라이드 분석 시스템을 사용하여 공지된 방법 (하기 참고문헌 1)에 기초하여 총 플루오르에 대해 분석하였다. 상기 방법은 1050 °C에서의 산소-열가수분해에 기초하는데, 이에 의하여 C-F 결합을 해리하고 얻어진 생성물인 플루오르화수소 (HF)를 완충액 중에 포집하여 플루오라이드 이온 전극을 사용하여 측정하였다. 상기 방법에 의해 수득한 총 플루오르 수준은 혈청 샘플 중의 총 유기 플루오르를 나타내며, 이는 표 2에 기재하였다.

이들 데이터는 HFPO 알코올 실시예 C1에 대한 혈청 플루오르 수준의 걸보기 반감기가 약 4일임을 나타낸다. 750 g/몰 또는 그 이상의 평균 분자량을 갖는 HFPO 알코올 올리고머 (실시예 1 내지 5)는 총 유기 플루오르에 의해 측정 시 투여 후 1일째 또는 4일째에 혈청 중에 뚜렷이 나타나지 않았으며, 이는 상기 더 높은 분자량의 올리고머가 C1 실시예에 비해 생체 이용률이 비교적 낮거나 전혀 없음을 제안한다.

표 2.

실시예	x	MW _{avg}	혈청 중 총 F ppm 값 (SD)	
			투여후 1일째	투여후 4일째
C1	2	705	7.55 (1.34)	3.90 (0.00)
1	3	871	0.15 (0.00)	0.15 (0.00)
2	4	1037	0.15 (0.00)	0.15 (0.00)
3	5	1203	0.15 (0.00)	0.15 (0.00)
4	2 ≤ x ≤ 11	1354	0.15 (0.00)	0.15 (0.00)
5	5 ≤ x ≤ 11	1460	0.15 (0.00)	0.15 (0.00)

검출 한계치(LOD)는 0.3 ppm이므로, LOD 절반을 사용한 표준 FDA 접근법을 사용하여 평균을 계산하였다.

참고 문헌

1. 문헌[반 고흐, 에이치(Van Gogh, H.), Pharm. Weeblad, 1966, 101, 881-898]

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 플루오르화 폴리에테르를 포함하는 플루오르화합물 조성물 또는 그의 혼합물.

<화학식 I>

$$R_f-(Q-T_k)_y$$

상기 식에서,

R_f 는 약 750 g/몰 내지 약 4000 g/몰의 분자량을 갖는 1가 또는 2가 퍼플루오르화 폴리에테르기를 나타내고,

Q는 화학 결합 또는 2가 또는 3가 유기 연결기를 나타내고,

T는 $-C(O)F$, $-CO_2R_3$ (식 중, R_3 은 수소, 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-C(O)N(R_1)(R_2)$ (식 중, R_1 및 R_2 는 독립적으로 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), $-OH$, $-SH-$, 및 NH_2 으로 구성된 군으로부터 선택되고,

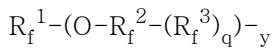
k는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 I 중의 R_f 가 하기 화학식 II를 갖는 조성물.

<화학식 II>



상기 식에서, R_f^1 는 퍼플루오르화 알킬 또는 알킬렌기이고,

R_f^2 는 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 퍼플루오르화 알킬렌옥시기로 구성된 퍼플루오르화 폴리알킬렌옥시기 또는 상기 퍼플루오르화 알킬렌옥시기의 혼합물이고,

R_f^3 은 퍼플루오르화 알킬렌기이고,

q는 0 또는 1이고,

y는 1 또는 2이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, R_f^2 이 화학식 $-[CF(CF_3)-CF_2O]_n-$ (식 중, n은 3 내지 23의 정수임)인 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, R_f^3 은 $CF(CF_3)$ 이고, q는 1이고, R_f^2 이 화학식 $-[CF(CF_3)-CF_2O]_n-$ (식 중, n은 3 내지 23의 정수임)인 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, T가 히드록시 및 아미노기로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

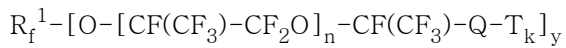
청구항 6.

제1항에 있어서, T가 $-C(O)F$, $-CO_2R_3$ (식 중, R_3 은 수소, 저급 알킬, 시클로알킬 또는 알칸올임), 및 $-C(O)N(R_1)(R_2)$ (식 중, R_1 및 R_2 는 독립적으로 저급 알킬, 시클로알킬, 또는 알칸올임)로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 화학식 I의 플루오르화 폴리에테르가 하기 화학식에 상응하는 조성물.

<화학식 III>



상기 식에서, R_f^1 은 퍼플루오르화 알킬 또는 알킬렌기를 나타내고,

n은 3 내지 23의 정수이고,

Q는 화학 결합 또는 유기 2가 또는 3가 연결기이고,

T는 히드록시 또는 아미노이고,

k는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이다.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 유기 연결기 Q가 알킬렌, 옥시알킬렌, 아미노알킬렌, 아미도알킬렌 및 카르복시알킬렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, y가 1인 조성물.