



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)

C07C 22/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0000462

(43) 공개일자 2007년01월02일

(21) 출원번호 10-2006-7015475

(22) 출원일자 2006년07월31일

심사청구일자 2006년07월31일

번역문 제출일자 2006년07월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/003433

(87) 국제공개번호 WO 2005/074639

국제출원일자 2005년01월28일

국제공개일자 2005년08월18일

(30) 우선권주장 60/540,612 2004년01월30일 미국(US)

(71) 출원인 그레이트 레이크스 케미칼 코퍼레이션
미합중국 인디애나 웨스트 라파예트 원그레이트 레이크스 볼러바드 피.오.박스 2200

(72) 발명자 보그스 자넷
미국 인디애나 46112 브라운스버그 노쓰 900 이스트 6925
브랜드스테드터 스테판 엠.
미국 인디애나 47906 인디애나폴리스 노쓰 워싱턴 볼러바드 3946
카이엔 존
미국 인디애나 47906 웨스트 라파예트 흙볼트 스트리트 3318
샤르마 비말
미국 인디애나 47906 웨스트 라파예트 5104 콰버랜드 애비뉴 2101
에드워즈 이. 브래들리
미국 인디애나 47905 라파예트 우드클리프 드라이브 3704
헤드릭 빅토리아
미국 인디애나 47923 브룩스톤 사우스 300 이스트 9262
잭슨 앤드류
미국 인디애나 47906 웨스트 라파예트 휠 어웨이 코트 3346
레만 그레고리
미국 인디애나 47906 웨스트 라파예트 크로포드 스트리트 3319
노먼 에드워드
미국 펜실베이니아 19425 체스터 스프링스 세인트 매튜스 로드 942
카우프만 로버트
미국 미주리 63130 세인트 루이스 스탠포드 애비뉴 8129

(74) 대리인 김정욱
박종혁
정삼영

전체 청구항 수 : 총 96 항

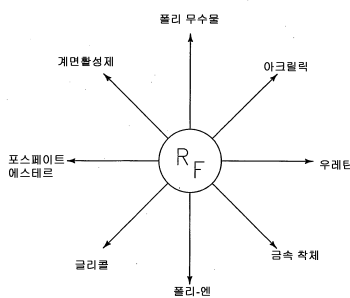
(54) 제조 방법 및 시스템, 조성물, 계면활성제, 모노머 유닛, 금속 착체, 포스페이트 에스테르, 글리콜, 수성 막 형성발포제, 및 발포 안정제

(57) 요약

할로겐화 화합물을 반응시키고, 화합물을 탈할로겐화하고, 알코올을 반응시키고, 올레핀과포화 화합물을 반응시키고, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를 갖는 반응물을 고리 기를 갖는 반응물과 반응시키는 것을 포함하는 제조 방법 및 시스템이 제공된다. R_F -중간체, R_F -계면활성제, R_F -모노머, R_F -모노머 유닛, R_F -금속 착체, R_F -포스페이트 에스테르, R_F -글리콜, R_F -우레탄 및/또는 R_F -발포 안정제와 같은 R_F -조성물.

R_F -부분은 적어도 2개의 $-CF_3$ 기, 적어도 3개의 $-CF_3$ 기, 및/또는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 적어도 2개의 $-CH_2$ -기를 포함할 수 있다. R_F -계면활성제 조성물을 포함하는 세정제, 유화제, 페인트, 접착제, 잉크, 습윤제, 발포제, 및 소포제 가 제공된다. R_F -모노머 유닛을 포함하는 아크릴제품, 수지, 및 폴리머가 제공된다. 그 위에 R_F -조성물을 갖는 기판을 포함하는 조성물이 제공된다. R_F -계면활성제 및/또는 R_F -발포 안정제를 포함할 수 있는 수성 막 형성 발포제 ("AFFF") 조제물이 제공된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1.

R_F - Q_S 를 포함하는 수성 막 형성 발포제로서, 여기서 R_F 는 적어도 두 부분을 갖는 시스템의 제 1 부분에 대해 Q_S 보다 큰 친화성을 가지고; Q_S 는 이 시스템의 제 2 부분에 대해 R_F 보다 큰 친화성을 가지고; R_F 는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기와 적어도 2개의 수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, R_F 는 Q_S 에 비해 소수성인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, Q_S 는 R_F 에 비해 친수성인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, R_F 는 소수성이고, Q_S 는 친수성인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 고리 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 고리 기는 방향족 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 3개의 $-CF_3$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

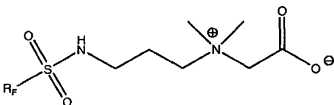
청구항 10.

제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 2개의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 11.

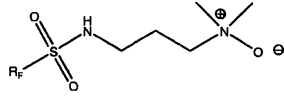
제 1 항에 있어서, R_F 는 적어도 4개의 탄소를 포함하며, 이 4개 탄소 중 하나는 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 13.

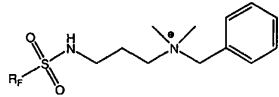
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 14.

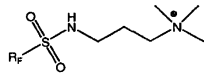
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 15.

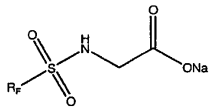
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 16.

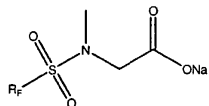
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 17.

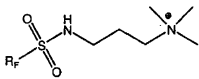
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 18.

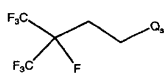
제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는



인 것을 특징으로 하는 제제.

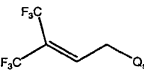
청구항 19.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S는

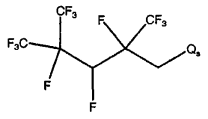


인 것을 특징으로 하는 제제.

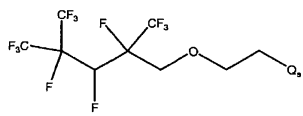
청구항 20.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

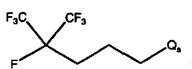
청구항 21.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

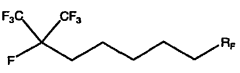
청구항 22.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

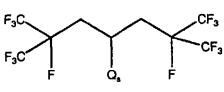
청구항 23.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

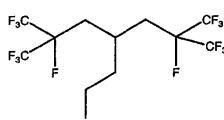
청구항 24.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

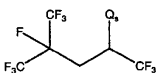
청구항 25.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

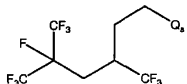
청구항 26.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

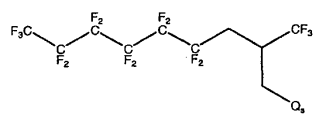
청구항 27.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

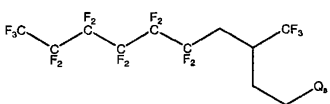
청구항 28.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

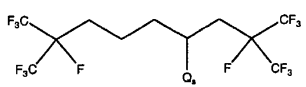
청구항 29.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

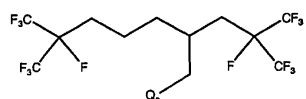
청구항 30.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

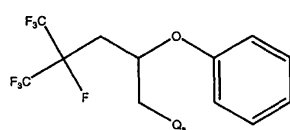
청구항 31.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

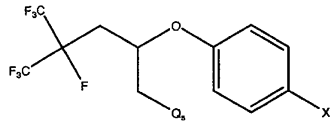
청구항 32.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 33.

제 1 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 34.



제 1 항에 있어서, R_F - Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 35.

기관에 수성 막 형성 발포제를 제공하는 방법으로서, 수성 막 형성 발포제는 R_F - Q_S 를 포함하고, 여기서 R_F 는 적어도 두 부분을 갖는 시스템의 제 1 부분에 대해 Q_S 보다 큰 친화성을 가지고; Q_S 는 이 시스템의 제 2 부분에 대해 R_F 보다 큰 친화성을 가지고; R_F 는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기와 적어도 2개의 수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

제 35 항에 있어서, R_F 는 Q_S 에 비해 소수성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37.

제 35 항에 있어서, Q_S 는 R_F 에 비해 친수성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38.

제 35 항에 있어서, R_F 는 소수성이고, Q_S 는 친수성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39.

제 35 항에 있어서, 기관은 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40.

제 35 항에 있어서, 기관은 시스템의 일부인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 고리 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43.

제 42 항에 있어서, 고리 기는 방향족 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 3개의 $-CF_3$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

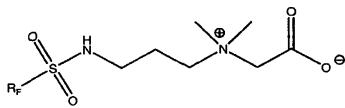
청구항 46.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 2개의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

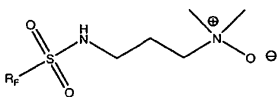
청구항 47.

제 35 항에 있어서, R_F 는 적어도 4개의 탄소를 포함하며, 이 4개 탄소 중 하나는 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

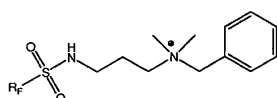
청구항 48.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

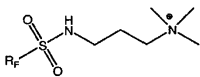
청구항 49.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

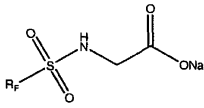
청구항 50.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

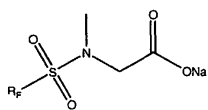
청구항 51.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

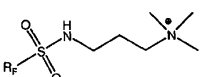
청구항 52.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

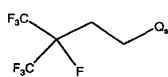
청구항 53.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

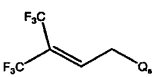
청구항 54.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

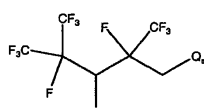
청구항 55.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

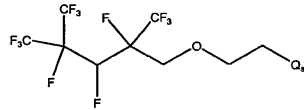
청구항 56.

제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 57.

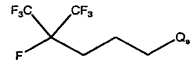
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는  인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 58.



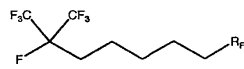
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 59.



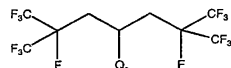
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 60.



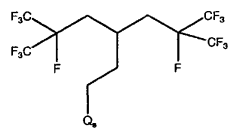
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 61.



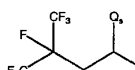
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 62.



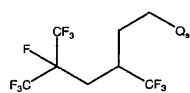
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 63.



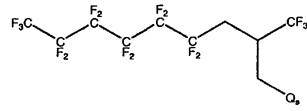
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 64.



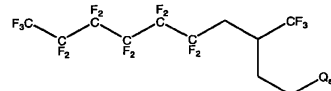
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 65.



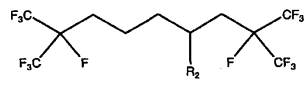
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 66.



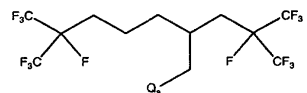
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 67.



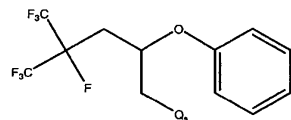
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 68.



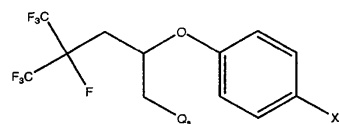
제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 69.



제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 70.



제 35 항에 있어서, R_F-Q_S 는 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 71.

R_F-Q_{FS} 를 포함하는 발포 안정제로서, 여기서 R_F 는 Q_{FS} 에 비해 소수성이고, R_F 는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기와 적어도 2개의 수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 발포 안정제.

청구항 72.

제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 73.

제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 고리 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 74.

제 73 항에 있어서, 고리 기는 방향족 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 75.

제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 하나의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 76.

제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 3개의 $-CF_3$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

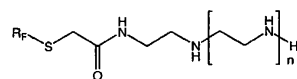
청구항 77.

제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 2개의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 78.

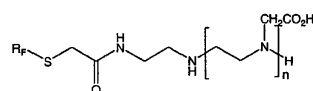
제 71 항에 있어서, R_F 는 적어도 4개의 탄소를 포함하며, 이 4개 탄소 중 하나는 $-CH_2-$ 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 79.



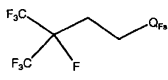
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 80.

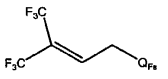


제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

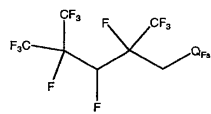
청구항 81.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

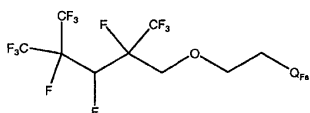
청구항 82.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

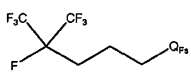
청구항 83.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

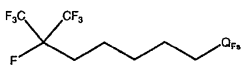
청구항 84.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

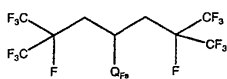
청구항 85.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

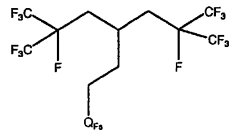
청구항 86.

제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 87.

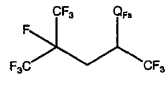
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는  인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 88.



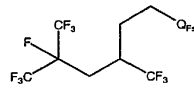
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 89.



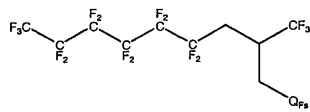
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 90.



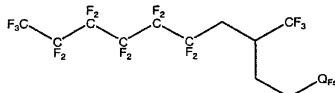
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 91.



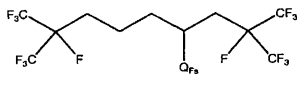
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 92.



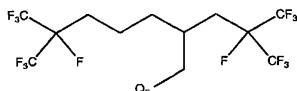
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 93.



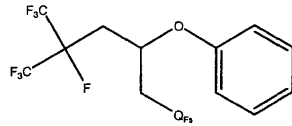
제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 94.



제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는 인 것을 특징으로 하는 안정제.

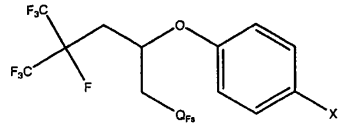
청구항 95.



제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는

인 것을 특징으로 하는 안정제.

청구항 96.



제 71 항에 있어서, R_F-Q_{FS} 는

안정제.

이고, 여기서 X는 할로젠을 포함하는 것을 특징으로 하는

명세서

기술분야

본 출원은 참고문헌에 의해 전체가 본원에 포함되는 2004년 1월 30일 출원의 "플루오르 작용기, 플루오르 조성물, 플루오르 조성물의 제조 방법, 및 재료 처리"라는 표제의 미국 가특허 출원 번호 60/540,612에 대한 우선권을 청구한다.

본 발명은 할로젠화 조성물, 할로젠화 조성물의 제조 방법, 및 보다 구체적으로는, 플루오르화 조성물, 플루오르화 조성물의 제조 방법 및 플루오르화 조성물로 기판을 처리하는 방법의 분야에 관한 것이다.

배경기술

계면활성제 및 폴리머와 같은 조성물은, 예를 들어, 조성물이 재료의 처리로서 사용될 때 그리고 조성물이 재료의 성능을 강화하는데 사용될 때, 조성물의 성능에 영향을 주기 위해 플루오르를 포함하였다. 예를 들어, 플루오르화 작용기를 포함하는 계면활성제 단독으로 또는 수성 막 형성 발포제 (AFFP)와 같은 조제물로 소화(消火)제로서 사용될 수 있다. 퍼플루오로-옥틸 술포네이트 유도체(PFOS)와 같은 종래의 플루오로계면활성제는 선형 퍼플루오르화 부분을 갖는다.

폴리머 포함 플루오르는 재료를 처리하는데 사용되었다. 플루오르화 처리의 예는 Scotchguard®와 같은 조성물을 포함한다.

발명의 상세한 설명

요약

글래스를 포함하는 적어도 하나의 내부 측벽을 갖는 반응기를 포함하는 제조 방법 및 시스템이 제공되고; 할로젠화 화합물을 물의 존재하에서 알킬-포함 화합물과 반응시켜 할로젠화 중간체를 형성하고; 헤테로할로젠화 알코올의 일부분을, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 플루오르가 아닌 적어도 하나의 할로젠을 포함하는 헤테로할로젠화 알코올로 탈할로젠화하여 호모 할로젠화 알코올을 형성하고; 알코올을, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 고리 기를 포함하는 알코올과 반응시켜 아크릴레이트를 형성하고; 올레핀을 포화된 화합물과 반응시켜 포화된 생성물을 형성하고, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를 포함하는 올레핀과 함께, 포화된 화합물은 적어도 2개의 다른 $-CF_3$ 기를 포함하고, 포화된 생성물은 올레핀의 $-CF_3$ 기와 포화된 화합물의 $-CF_3$ 기 둘다를 포함하고; 및/또는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를 포함하는 제 1 반응물을 고리 기를 포함하는 제 2 반응물과 반응시켜 2개의 $-CF_3$ 기 및 고리기를 포함하는 화합물을 형성한다.

R_F -중간체, R_F -계면활성제, R_F -모노머, R_F -모노머 유닛, R_F -금속 착체, R_F -포스페이트 에스테르, R_F -글리콜, R_F -우레탄, 및/또는 R_F -발포 안정제와 같은 R_F 조성물. R_F 부분은 적어도 2개의 $-CF_3$ 기, 적어도 3개의 $-CF_3$ 기, 및/또는 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 적어도 2개의 $-CH_2-$ 기를 포함할 수 있다.

R_F -Qs 와 같은 R_F -계면활성제 조성물에 적어도 2개의 부분을 갖는 시스템의 제 1 부분에 대해서 Qs 부분보다 더 큰 친화력을 갖는 R_F 부분, 및 시스템의 제 2 부분에 대해서 R_F 부분보다 더 큰 친화력을 갖는 Qs이 제공된다. R_F -계면활성제 조성물을 포함하는 세정제, 유화제, 페인트, 접착제, 잉크, 습윤제, 발포제, 및 소포제 가 제공된다.

제 1 화합물, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 2개의 수소를 포함하는 제 1 화합물, 및 R_F -계면활성제의 R_F 부분을 나타내는 제 1 화합물의 부분을 제공하고 Qs 부분을 R_F 부분에 첨가하여 R_F -계면활성제를 형성하는 것을 포함하는 제조 방법이 제공된다. R_F -계면활성제를 첨가하는 것을 포함하는, 적어도 2개의 부분을 갖는 시스템의 부분의 표면 장력을 바꾸는 공정이 제공된다.

예를 들어, 모노머 유닛의 펜단트 기를 포함하는 R_F 부분과 함께 R_F -모노머 유닛을 포함하는 아크릴제품, 수지, 및 폴리머가 제공된다. 그 위에 R_F -조성물을 갖는 기판을 포함하는 조성물이 제공된다.

R_F -모노머를 제공하고 R_F -모노머를 또다른 모노머와 조합하여 올리고머를 형성하는 것을 포함할 수 있는 제조 방법이 제공된다. 올리고머의 예는 R_F -모노머 유닛을 포함할 수 있다.

리간드가 R_F -QMc를 포함하는 금속과 리간드를 포함할 수 있는 R_F -금속 착체가 제공된다. Q_{MC} 부분은 예를 들어 착체의 금속과 배위결합한다.

R_F - Q_{PE} 를 포함할 수 있는 R_F -포스페이트 에스테르가 제공되고, Q_{PE} 부분은 에스테르의 인 부분을 포함한다.

R_F - Q_h 를 포함할 수 있는 R_F -글리콜이 제공되고, Q_h 는 글리콜의 하이드록실 부분을 포함한다.

R_F - Q_U 와 같은 R_F -우레탄은 또한 제공되고, Q_U 부분은 우레탄의 잔여부이다.

R_F -계면활성제 및/또는 R_F -발포 안정제를 포함할 수 있는 수성 막 형성 발포제 ("AFFF") 조제물이 제공된다.

도면의 간단한 설명

구체예는 하기에 수반된 도면을 참조하여 아래에 기술된다.

도 1 는 대표적인 R_F -조성물의 일반 도면이다.

도 2는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 3는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 4는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 5는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 6는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 7는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

도 8는 구체예에 따르는 조성물을 제조하기 위한 시스템의 예시이다.

상세한 설명

대표적인 R_F -조성물 및 제조 시스템은 도 1-8을 참조하여 기술된다. 도 1을 참조하면, 대표적인 R_F -조성물의 일반 도면이 보여진다. R_F -조성물은, 이것으로 한정되지는 않지만, R_F -계면활성제, R_F -모노머, R_F -모노머 유닛, R_F -금속 착체, R_F -포스페이트 에스테르, R_F -글리콜, R_F -우레탄, 및 또는 R_F -발포 안정제를 포함한다. 대표적인 구체예에서, 폴리-무수물, 아크릴, 우레탄, 금속 착체, 폴리엔, 및/또는 포스페이트 에스테르는 R_F 부분도 포함할 수 있다.

R_F -조성물은 R_F 부분 및/또는 R_F 부분을 갖는 조성물을 포함한다. R_F 부분 펜던트 기 및/또는 조성물의 부분과 같은 R_F -기가 될 수 있다. R_F 부분은 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를 포함할 수 있고 $-CF_3$ 기는 종말이 될 수 있다. R_F 부분은 또한 $-CF_3$ 기와 플루오르를 함유하는 추가 기, 이를테면 $-CF_2$ -기 둘다를 포함할 수 있다.

대표적인 구체예에서, R_F 부분은 2개 이하인 $-CF_2$ -기 대 $-CF_3$ 기의 기, 이를테면 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함할 수 있다. R_F 부분은 또한 수소를 포함할 수 있다. 예를 들어, R_F 부분은 2개의 $-CF_3$ 기 및 수소, 이를테면 $(CF_3)_2CH-$ 기를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서 R_F 부분은 2개의 $-CF_3$ 기 및 $-CH_2-$ 기를 포함할 수 있다. R_F 부분은 적어도 3개의 $-CF_3$ 기, 이를테면 2개의 $(CF_3)_2CF-$ 기를 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서, R_F 부분은 고리 기 이를테면 방향 기를 포함할 수 있다. R_F 부분은 적어도 2개의 $-CF_3$ 기 및 적어도 4개의 탄소를 포함할 수 있고, 예를 들어, 4개 탄소 중 하나는 $-CH_2-$ 기를 포함한다.

실행 예에서, R_F -조성물은 노출되는 용액의 표면 장력에 영향을 주고, 및/또는 그들이 도포 및/또는 포함되는 재료의 환경 저항성에 영향을 주는 바람직한 표면 에너지를 나타낼 수 있다. 조성물의 예는, 이것으로 한정되지는 않지만, 그 위에 R_F -조성물을 갖는 기판 및/또는 그 안에 R_F -조성물을 갖는 액체를 포함한다. R_F 부분은 조성물 이를테면 폴리머, 아크릴레이트 모노머 및 폴리머, 글리콜, 플루오로계면활성제, 및/또는 AFFF 조제물 안으로 포함될 수 있다. 이들 조성물은 분산제로서 사용되거나 기판 이를테면 의복품, 벽지, 종이백, 카드보드 박스, 다공질 점토, 건축 재료 이를테면 벽돌, 돌, 나무, 콘크리트, 세라믹, 타일, 유리, 치장 벽토, 석고, 건식벽체, 입자 보드, 칩보드, 카펫, 피륙, 실내장식재료, 자동차, 차량 조직, 및 비옷은 물론이고 직물 조직, 직물 방적사, 가죽, 종이, 플라스틱, 시팅, 나무, 세라믹 클레이를 처리하기 위해 사용될 수 있다. R_F -조성물은 R_F -중간체로부터 제조될 수 있다.

R_F 부분은 R_F -조성물 안으로 포함될 수 있고 및/또는 R_F -중간체를 통해 R_F -조성물을 위한 출발 재료가 될 수 있다. R_F -중간체의 예는 R_F 부분을 조성물 안으로 포함시켜 R_F -조성물을 형성하는 적어도 하나의 작용부분은 물론이고, 위에서 기술된 R_F 부분을 포함한다. 작용 부분은 예를 들어 할로젠 (예를 들어, 요오드), 메르캅탄, 티오시아네이트, 염화술포닐, 산, 산 할로젠화물, 하이드록실, 시아노, 아세테이트, 알릴, 에폭사이드, 아크릴 에스테르, 에테르, 술페이트, 티올, 포스페이트, 및/또는 아민을 포함할 수 있다. 포함 및/또는 반응없이, R_F -중간체는 예를 들어 R_F -조성물, 이를테면 R_F -금속 착체의 R_F -모노머 및/또는 리간드를 포함할 수 있다.

R_F -중간체는 R_F 부분을 나타내는 R_F 과 Q_g , 예를 들어, 작용 부분을 나타내는 R_F - Q_g , 및/또는, 또다른 예로서, 원소들의 주기율표 원소를 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서, Q_g 는 프로톤, 메틸, 및/또는 메틸렌 기가 아니다. R_F -중간체의 예는, 이것으로 한정되지는 않지만, 하기 표 1의 그것들을 포함한다.

[표 1-1]

대표적인 RF-중간체		

[표 1-2]

대표적인 RF-중간체		

[표 1-3]

대표적인 RF-중간체		

[표 1-4]

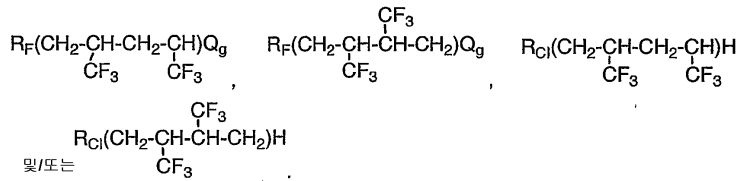
대표적인 RF-중간체	

[표 1-5]

대표적인 RF-중간체	

R_F-중간체는 또한

$$\begin{array}{c} Q_g(R_1-\text{CH})_nR_F \\ \text{CF}_3 \end{array}, \quad \begin{array}{c} R_F(R_1-\text{CH})Q_g \\ \text{CF}_3 \end{array} \quad \text{및/또는} \quad \begin{array}{c} R_F(R_1-\text{CH})_nQ_g \\ \text{CF}_3 \end{array} \quad \text{및} \quad \begin{array}{c} R_F(\text{CH}_2-\text{CH})_nQ_g \\ \text{CF}_3 \end{array}$$
 중 하나 또는 둘다를 포함할 수 있고, 이때 R_1 은 적어도 하나의 탄소 원자, 예를 들어 이라면 $-\text{CH}_2-$ 를 포함한다. 대표적인 구체예에서, n 은 적어도 1이 될 수 있고 다른 구체예에서 n 은 적어도 2가 될 수 있고 R_F -중간체는



중 하나 이상을 포함할 수 있다.

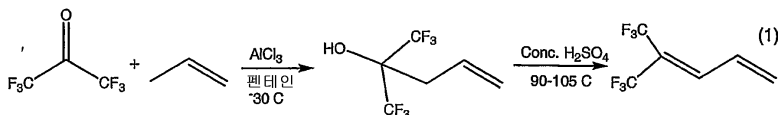
$$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$$

$$\text{R}_F\text{-중간체} \quad (4\text{-요오도-2-(트리플루오로메틸)-1,1,1,2-테트라플루오로부테인})$$
 을 예를 들어, Matrix Scientific, P. O. Box 25067, Columbia, SC 92994-5067에서 얻을 수 있다.

$$\begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ | \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$$

$$\text{R}_F\text{-중간체} \quad (1,1,1\text{-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜타디엔})$$
 은 본원에 참조에 의해 포함된 J.Org. Chem. , Vol. 35, No. 6, 1970, pp. 2096-2099에 따르는 대표적인 관점에서 제조될 수 있다. 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜타디엔은 하기 실시예에 따라 또한 제조할 수 있다.

1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜타디엔은 하기 개략도 (1)에 따라 제조할 수 있다.



상기 개략도 (1)를 참조하면, 펜테인 (300mL)을 500mL 3구 플라스크 안에 넣고 -30°C 아래로 냉각시킬 수 있다. 펜테인에 헥사플루오로아세톤 (59 그램, 0.36 mole), 프로필렌 (16.2 그램, 0.38 mole), 및 무수알루미늄 트리클로라이드 (0.77g, 0.006 mole)을 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 이 혼합물을 교반할 수 있고 온도를 3 시간에 걸쳐서 실온으로 데울 수 있다. 15% (wt/wt) 수성 HCl 용액 (20 mL)을 혼합물에 첨가할 수 있고, 혼합물을 H_2O 로 3번 세척할 수 있다. 수성 층은, 세척 후에, 솟물을 가만히 따라버릴 수 있고, 유기층 (펜테인 및 프로필렌)을 MgSO_4 로 건조시킬 수 있다. 남아있는 펜테인과 프로필렌을 60°C 에서 갑자기 증발시켜 54.4 그램 (가스 크로마토그래피에 의한 70% 면적 퍼센트)의 이성체 1,1-비스(트리플루오로메틸)-3-펜텐-1-올을 수득할 수 있다.

미정제 1,1-비스(트리플루오로메틸)-3-펜텐-1-올 (54 그램)을 250mL 3구 플라스크에 넣고 125mL의 농축 H_2SO_4 를 첨가하여 혼합물을 형성하고 이것을 교반하고 95°C 로 천천히 가열할 수 있다 (34°C 와 55°C 사이에서 더 낮은 끓는점을 갖는 화합물을 혼합물로부터 분리함). 제조된 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2,4-펜타디엔 (15.6 그램, 45.5% 수율)은 70°C 와 74°C 사이에서 가스로서 혼합물로부터 분리될 수 있다.

대표적인 R_F -중간체는 반응물 2-요오도헵타플루오로프로페인으로부터 제조할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 도 2를 참조하여 할로젠화 화합물 이라면 2-요오도헵타플루오로프로페인을 제조할 수 있다. 도 2를 참조하면, 알킬 반응물 저장소(24), 할로젠화제 저장소(26), 및 할로젠화 화합물 저장소(28)에 연결된 반응기(22)를 포함하는 시스템(20)이 도시되어 있다. 대표적인 구체예에 따르면, 시스템(20)은 알킬 반응물을 반응기(22)내의 할로젠화제로 할로젠화하여 할로젠화 화합

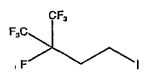
물을 형성하는데 사용될 수 있다. 알킬 반응물 저장소(24) 내의 알킬 반응물은 올레핀 이클테면 플루오로-올레핀, 예를 들어 헥사플루오로프로펜을 포함할 수 있다. 할로젠화제 저장소(26)내의 할로젠화제는 염과 2원자 할로젠, 이클테면 KF 및 I₂, KF 및 Br₂의 혼합물, 및 예를 들어 염 이클테면 암모늄 염을 포함할 수 있다.

대표적인 구체예에서, 반응기(22)는 유리 및/또는 hastelloy®, 이클테면 hastelloy® C로 라이닝될 수 있다. 또다른 구체예에 따르면, 도관(29)은 저장소 (24)와 (26)의 내용물을 반응기(22)로 제공하고 및/또는 반응기(22)의 내용물을 저장소 (28)로 제공하도록 구성될 수 있다. 도관(29)은 유리 및/또는 hastelloy®, 이클테면 hastelloy® C로 라이닝 될 수 있다. 도관(29)과 반응기(22) 둘다 유리 및/또는 hastelloy®, 예를 들어 이클테면 hastelloy® C로 라이닝될 수 있다.

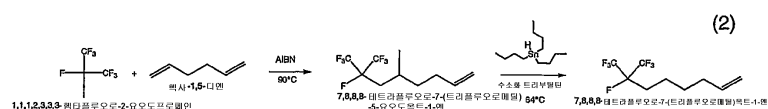
대표적인 구체예에서, 할로젠화제는 반응물 매질, 이클테면 예를 들어, 아세토니트릴 및/또는 디메틸 포름아미드 (DMF)을 포함하는 극성, 비극성 용매와 함께 반응기(22)에 제공될 수 있다. 반응물 매질은 또다른 도관 (도시하지 않음)을 통해 또는, 저장소(26)를 통해 할로젠화제와 동시에 첨가된다. 함께, 할로젠화제와 반응물 매질은 반응기(22)내에서 알킬 반응물이 첨가되어 작용제, 매질, 및 반응물을 포함하는 또다른 혼합물을 형성할 수 있는 혼합물을 형성할 수 있다. 알킬 반응물은 이 혼합물 내에서 반응하여 할로젠화 화합물을 형성할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 알킬 반응물이 혼합물 내에서 반응할때 반응물 매질은 액상이 될 수 있다. 혼합물은 또한 알킬 반응물이 반응할때 교반될 수 있고, 예를 들어, 혼합물이 또한 가열할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 헥사플루오로프로펜이 그 안에 KF, I₂, 및 아세토니트릴을 갖는 반응기(22)에 제공될 수 있고 반응기(22)의 내용물의 부분이 적어도 약 90 °C, 및/또는 약 90°C 내지 약 135°C으로 가열되어 2-요오도헥타플루오로프로페인을 형성한다. 헥사플루오로프로펜은 그 안에 KF, I₂, 및 아세토니트릴을 갖는 반응기(22)로 반응기 (22)내에서 약 446 kPa 내지 929 kPa인 압력과 함께 공급되어 2-요오도헥타플루오로프로페인을 형성할 수 있다.

할로젠화 화합물은 또한 도관(29)을 통해 반응기(22)로부터 저장소 (28)로 제거될 수 있다. 대표적인 구체예에서, 저장소 (28)와 반응기(22) 사이의 도관(29)은 응축장치 (도시하지 않음)를 포함할 수 있다. 반응기(22)내에 형성된 할로젠화 화합물의 일부는 가스로 변환될 수 있고, 가스는 응축장치로 이동될 수 있고, 응축장치는 가스를 액체로 되돌릴 수 있고, 액체는 응축장치로부터 제거되어 저장소 (28)로 이동될 수 있다. 대표적인 구체예에서, 응축장치를 포함하도록 구성되는 반응기(22)와 (28) 사이의 도관(29)은 증류 장치로 언급될 수 있다.

할로젠화 화합물 이클테면 위에서 기술한 2-요오도헥타플루오로프로페인은, 2-요오도헥타플루오로프로페인의 적어도 부분을 적어도 약 40°C로 가열함으로써 반응기(22)로부터 제거될 수 있다.

위에서 기술된 대표적인 할로젠화 화합물은 R_F-중간체 이클테면  (1,1, 1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도부테인)를 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 105.14 그램의 2-요오도헥타플루오로프로페인과 10 그램의 에틸렌이 800mL Parr 반응기에 첨가될 수 있다. 반응기는 약 180°C로 약 6시간동안 가열할 수 있다. 반응기는 그후 냉각될 수 있고 제거된 내용물의 일부는 약 86% 순수한 (가스 크로마토그래피에 의해 결정될때) 약 105.99 그램의 R_F-중간체 1,1, 1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4- 요오도부테인을 제공한다. 1,1, 1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도부테인은 56°C/96 Torr에서 증류될 수 있다. 1,1, 1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도부테인은 또한 Matrix Scientific (카탈로그 번호 1104)로부터 구입할 수 있다.

할로젠화 화합물은 또한 R_F- 중간체 이클테면 헥테로할로젠화 중간체 7,8,8, 8-테트라플루오로-7 (트리플루오로메틸)-5-요오도옥트-1-엔을 제조하는데 사용될 수 있다. R_F-중간체를 제조할 수 있고 그후 하기 개략도(2)에 따라 탈할로젠화하여 또다른 R_F-중간체를 형성할 수 있다.



상기 개략도(2)를 참조하면, 2-요오도헥타플루오로프로페인 (231.3 그램, 0.782mole), 1,5-헥사디엔 (126.6g, 0.767 mole), 및 2,2'- 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (13.6g, 0.083 mole)은 함께 파열, 디스크, 열전쌍, 히터 밴드, 전자 온도 제어기, 바늘 밸브를 갖는 덩-튜브, 바늘 밸브를 갖는 가스 배출구, 압력 게이지, 및 교반기가 구비된 깨끗하고 건조된 750mL 스테인레스 스틸 오토클레이브 장치 안으로 충전될 수 있다. 장치를 그후 밀봉하고 천천히 발열이 관찰될 수 있는 약 60°C로 가열할 수 있고 천천히 온도를 약 80°C로 올릴 수 있다. 장치 내용물은 80°C에서 약 72시간동안 유지되어 약

337g의 미정제 재료를 제공할 수 있다. 내용물은 진공 증류되어(53°C/5.0 Torr) 약 125g 99.6% 면적 퍼센트 순도 (가스 크로마토그래피에 의해)의 R_F -중간체 7,8,8,8-테트라플루오로-7 (트리플루오로메틸)-5-요오도옥트-1-엔을 제공할 수 있다 (m/z 377.7 (M^+), 251($M-I$)), IR 스펙트라: (w) 3082 cm^{-1} 에서 올레핀 C-H 스트레치, (w) 1643 cm^{-1} 에서 C=C 스트레치, 및 729,1149, 1224, 및 1293 cm^{-1} 에서 지문 밴드, ^1H NMR, ^{19}F NMR, ^{13}C NMR, 고 해상도 MS를 이용하여 7,8,8,8-테트라플루오로-7 (트리플루오로메틸)-5-요오도옥트-1-엔을 또한 결정할 수 있다.

상기 개략도(2)를 다시 언급하면, 7,8,8,8-테트라플루오로-7-(트리플루오로메틸)-5-요오도옥트-1-엔 (36.1 그램, 0.095 mole)이 환류 응축장치, 가열 맨틀, 열전쌍, 전자 열 제어기, 및 교반기가 구비된 100mL 3구 둥근 바닥 플라스크로 첨가되고 75°C로 가열할 수 있다. 트리부틸린 수소화물 (34.6 그램, 0.119 mole)이 첨가 깔대기를 통해 3시간에 걸쳐서 적어지며 혼합물을 형성할 수 있다. 첨가하는 동안 발열이 관찰될 수 있다. 혼합물은 진공 증류되어(25°C/5.0 Torr) 약 99.8% 면적 퍼센트 순도 (가스 크로마토그래피에 의해)를 갖는 깨끗한 용액으로서 15.6 그램의 R_F -중간체 7,8,8,8-테트라플루오로-7(트리플루오로메틸) 옥트-1-엔과, 5.5g의 더 낮은 순도 7,8,8,8-테트라플루오로-7 (트리플루오로메틸) 옥트-1-엔을 제공할 수 있다 (m/z 252 (M^+), 183 (M^+-CF_3), 69($M^+-C_8H_{11}F_4$), 55($M^+-C_5H_4F_7$)); IR : (w) 3087 cm^{-1} 에서 올레핀 C-H 스트레치, (w) 1644 cm^{-1} 에서 C=C 스트레치, 및 720,1135, 1223, 및 1315 cm^{-1} 에서 지문 밴드; ^1H NMR(CDC1₃,300MHz) 81.40-1.50 (m, 2H), 1.54-1.65 (m, 2H), 1.95-2.14 (m, 2H), 4.95-5.06 (m, 2H), 5.72-5.85 (ddt,J=17.1,10.2,6.7,1H) ; ^{19}F NMR (CDC1₃,CFC1₃, 282 MHz) 6-76.57 (d,J=7.9, 7F), -183.2 (m,'F)).

도 3을 참조하면, 할로젠화 화합물 저장소(33)으로부터 할로젠화 화합물, 이를테면 위에서 기술한 2-요오도헵타플루오로프로페인을 수용하도록 구성된 반응기(32)를 포함하는 시스템 (30)이 도시된다. 할로젠화 화합물은 예를 들어 적어도 2개의 CF_3 -기; 적어도 하나의 $(CF_3)_2CF$ -기; 및/또는 적어도 2개의 CF_3 -기 및 플루오르가 아닌 할로젠을 또한 포함할 수 있다. 반응기(32)은 또한 알릴-포함 화합물 저장소(34)로부터 알릴-포함 화합물을, 물 저장소(35)로부터 물을 수용하도록 구성될 수 있다. 알릴-포함 화합물은 예를 들어 에스테르 이를테면 알릴 아세테이트를 포함할 수 있다. 알릴 포함 화합물은 또한 또다른 예로서 알코올 이를테면 알릴 알코올을 포함할 수 있다.

반응기(32)는 물의 존재하에서 할로젠화 화합물을 알릴-포함 화합물과 반응시켜 R_F -중간체를 형성하고 RF -중간체를 중간체 저장소(36)로 제공하도록 구성될 수 있다. 할로젠화 화합물, 알릴-포함 화합물 및 물은 반응기(32)에서 조합되어 혼합물을 형성할 수 있다. 염, 이를테면 $Na_2S_2O_5$ 은, 예를 들어 혼합물을 형성하기 전에 물에 첨가되어 수성 용액을 형성할 수 있다. 염은 30% (wt/wt)의 용액만큼 많을 수 있다.

대표적인 구체예에서, 할로젠화 화합물은 2-요오도헵타플루오로프로페인을 포함하고; 알릴-포함 화합물은 알릴 아세테이트를 포함하고; 수성 용액은 $Na_2S_2O_5$ 을 포함하고, R_F -중간체는 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아세테이트를 포함할 수 있다. 용액의 존재하에서 2-요오도헵타플루오로프로페인을 알릴 아세테이트와 반응시켜 반응기(32)내에서 혼합물의 적어도 일부는 적어도 약 80°C, 약 65°C 내지 약 100°C, 및/또는 약 80°C 내지 약 90°C로 가열하는 것을 포함할 수 있다.

또다른 대표적인 구체예에서, 할로젠화 화합물이 2-요오도헵타플루오로프로페인을 포함하고; 알릴-포함 화합물은 알릴 알코올을 포함하고; 용액은 $Na_2S_2O_5$ 을 포함하고, R_F -중간체는 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 포함할 수 있다. 2-요오도헵타플루오로프로페인을 알릴 알코올과 반응시키는 것은 용액의 존재하에서 반응기(32)내에서 혼합물의 적어도 일부를 적어도 약 80°C, 약 65°C 내지 약 100°C, 및/또는 약 80°C 내지 약 90°C로 가열하는 것을 포함할 수 있다.

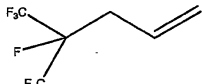
기폭제가 또한 반응기(32)에 제공되어 할로젠화 화합물을 알릴-포함 화합물과 반응시키는 것을 촉진할 수 있다. 대표적인 기폭제는 AIBN을 포함할 수 있다. 반응기(32)는 기폭제의 약 0.01 % (wt/wt) 내지 약 10 % (wt/wt), 및/또는 약 0.1% (wt/wt) 내지 5 % (wt/wt)을 함유할 수 있다.

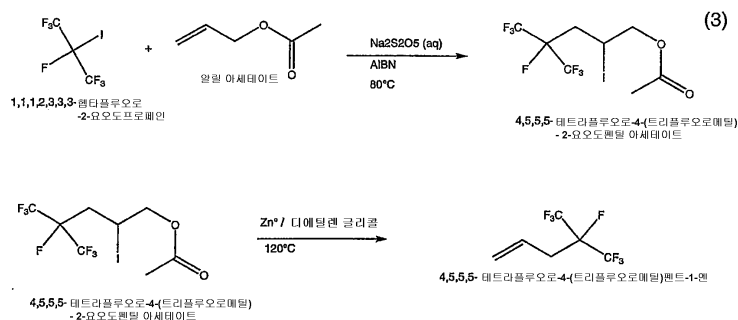
대표적인 구체예에 따르면, R_F -중간체는 반응기(32)내에서 형성할 때 중간체 저장소(36)로 제공될 수 있다. R_F -중간체를 제공하는 것은 반응기의 나머지 내용물로부터 RF -중간체를 분리시키기 위한 공정을 포함하고, 그 내용물은 반응물 및 또는 부산물을 포함한다. R_F -중간체를 저장소(36)로 제공하기 위한 대표적인 방법은 액체/액체 분리 및/또는 증류를 포함할 수 있다.

위에서 형성된 R_F -중간체는 또한 반응하여 추가 R_F -중간체를 포함하는 추가 중간체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 중간체의 일부분은 불포화되어 할로젠화 올레핀을 포함하는 R_F -중간체를 형성할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 중간체를 포함하지 않는 것은 중간체를 환원제에 노출하는 것을 포함할 수 있다. 환원제는 예를 들어 Zn 및/또는 Zn 과 디에틸렌 글리콜의 혼합물을 포함할 수 있다. R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아세테이트는 한 구체예에 따라 불포화되어 R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜트-1-엔을 형성할 수 있다. R_F -중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아세테이트는 예를 들어 Zn과 디에틸렌 글리콜의 혼합물과 조합되어, 또다른 혼합물을 형성하고 나머지 다른 혼합물은 적어도 약 120°C로 가열되어 R_F -중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔을 형성할 수 있다.

또다른 예로서, R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올은 이를테면 Zn과 디에틸렌 글리콜의 혼합물과 같은 환원제의 존재하에서 반응하여 R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔을 형성할 수 있다.

또다른 구체예에 따르면, 환원제는 $POCl_3$ 피리딘, 및/또는 $POCl_3$ 및 피리딘의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올은 $POCl_3$ 과 피리딘의 혼합물의 존재하에서 반응하여 R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔을 형성할 수 있다. 예를 들어 약 0°C 내지 약 5°C 사이로 혼합물의 온도를 유지하면서 이 반응이 수행될 수 있다.

R_F -중간체  (4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔)은 또한 본원에 참고문헌으로 포함되는 *Synthesis and Characterization of a New Class of Perfluorinated Alkanes: Tetrabis (퍼플루오로알킬) alkan* 예를 들어 Gambaretto et al., Journal of Fluorine Chemistry, 5892 (2003) pgs 1-7 및 Knell et.al.의 미국 특허 3,843, 735에 따라 예시적 관점에서 제조할 수 있다. 예를 들어 하기 개략도 (3)에 따라 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔을 또한 제조할 수 있다.

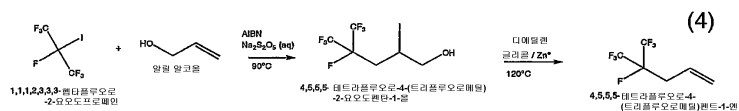


상기 개략도 (3)을 참조하면, AIBN (9.2g, 0.06mole), 1,1, 1,2, 3,3,3-헵타플루오로-2-요오도프로판 (1651 g, 5.6 mole), 및 293g의 30% (wt/wt) 수성 $Na_2S_2O_5$ 를 2L 압력 반응기 안으로 넣고 혼합물을 형성할 수 있다. 반응기를 밀봉하고 80°C로 내생 압력 하에서 가열할 수 있다. 알릴 아세테이트 (587g, 5.9 mole)를 천천히 이 혼합물에 첨가하고 혼합물을 추가 4시간동안 교반할 수 있다. 교반 후에, 유기층이 관찰되고, 제거되고, H_2O 로 두번 세척되고, $MgSO_4$ 로 건조하여 2212g의 94% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트) R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아세테이트를 제공하였다.

디에틸렌 글리콜 (2944g) 및 아연 분말 (1330g)을 간단한 증류 장치가 구비된 5L 5-구 플라스크 안에 넣고 혼합물을 형성할 수 있다. 이 혼합물을 교반하고 120°C로 가열할 수 있고 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아세테이트 (4149g)를 천천히 첨가할 수 있다. 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜틸 아

세테이트가 첨가될 때, R_F-중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔 (2075 그램)은 플래시-오프되고 1L 아이스 트랩에 수집될 수 있다. 아이스 트랩의 내용물은 증류되어 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔 > 99.5% (가스 크로마토그래피에 의해 면적 퍼센트) (b.p.54℃)를 제공할 수 있다.

R_F-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔은 하기 개략도 (4)에 따라 제조될 수 있다.

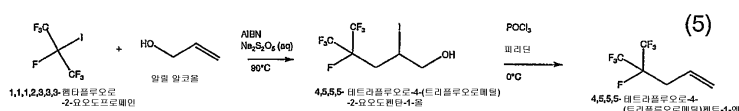


상기 개략도 (4)를 참조하면, 약 10.3 그램의 2-요오도헵타플루오로프로페인에 유리 압력 튜브에 첨가될 수 있다. 튜브는 격벽으로 밀봉되고, 약 75℃로 가열되고 1.9 mL의 30% (wt/wt) 수성 Na₂S₂O₅이 튜브에 주사기를 통해 격벽을 통해 첨가되어 튜브 내에서 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 약 80℃로 가열할 수 있고, 0.07 그램의 AIBN이 알릴 알코올에 용해되어 용액을 형성할 수 있다. 이 용액을 격벽을 통해 튜브에 천천히 첨가하여 또다른 혼합물을 형성할 수 있다. 이 다른 혼합물은 교반될 수 있고 약 80℃의 온도에서 3시간동안 유지될 수 있다. 혼합물은 그후 냉각될 수 있고 11.2 그램의 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올은 분리할때 유기 층으로서 제거될 수 있다. R_F-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올은 93% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)만큼 많이 가질 수 있다.

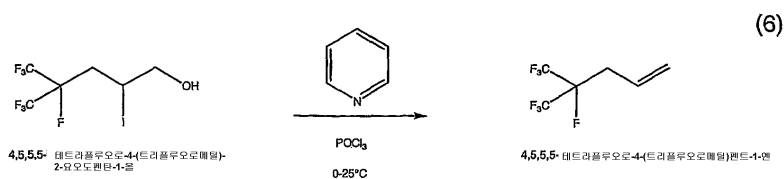
약 11 g의 R_F-중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올이 유리 압력 튜브에 첨가될 수 있고 약 13 그램의 30% (wt/wt) 수성 아세트산이 다른 튜브에 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 약 80℃로 가열할 수 있고, 고체 추가 시스템을 통해 4 그램의 분말 아연이 천천히 첨가될 수 있다. 냉각되고 2 mL의 1.5 N HCl을 첨가하기 전에 혼합물을 추가의 2시간동안 교반시켜 혼합물을 상 분리시킬 수 있다. 유기층의 물을 따라내어 75.14% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)이 될 수 있는 3 그램의 R_F-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-엔을 얻을 수 있다.

또다른 예로서, 약 254 그램의 디에틸렌 글리콜 및 127.5 그램의 Zn 분말을 딥-스타크 장치, 온도계, 및 딥 튜브가 장착된 1000 mL 3구 둥근 바닥 플라스크 안으로 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 교반하면서 120℃로 가열할 수 있고 약 213.81 그램의 R_F-중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 천천히 표면 아래에서 혼합물로 펌핑할 수 있다. 88% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)이 될 수 있는 약 111.4 그램의 RF-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-엔을 수집한다.

R_F-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔은 하기 개략도 (5)에 따라 제조될 수 있다



상기 개략도 (5)를 참조하면, RF-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 위에서 기술한 바와 같이 제조할 수 있고 하기 개략도 (6)에 따라 변환되었다.

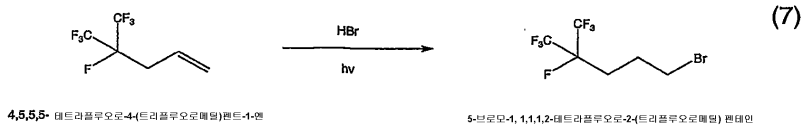


상기 개략도 (6)을 참조하면, 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올 (11.42g, 0.032 mole) 및 피리딘 (84.17g, 1.06 mole)이 열전쌍, 자기 교반 막대, 가열 펜틀, 및 포스포러스옥시클로라이드 (2.23g, 0.015 mole)을 함유하는 50 mL 압력 균등화 첨가 깔대기가 구비된 250mL 2개의 -구 둥근 바닥 플라스크에 첨가되어 혼합물을

형성할 수 있다. 혼합물을 0℃-5℃ 사이로 냉각할 수 있고, POCl_3 을 25분에 걸쳐서 적가할 수 있다. 반응 혼합물의 노란 색에서 어두운 빨강색으로 색상 변화와 발열이 관찰될 수 있다. 혼합물을 실온으로 데우고 그 후 밤새 유지할 수 있다. 화합물의 부분들을 모으고, H_2O 에 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 그 후 가스 크로마토그래피 및/또는 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 분석할 수 있다.

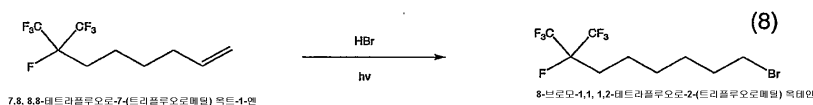
가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피/질량 분석법 및 ^1H NMR 을 이용하여 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔을 결정할 수 있다.

R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔은 다른 R_F -중간체를 또한 제조하는데 사용할 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 하기 개략도 (7)에 따르면, 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔은 할로겐화되어 적어도 2개의 CF_3 -기와 플루오르 아닌 할로젠을 포함하는 R_F -중간체, 이를테면 R_F -중간체 5-브로모-1,1, 1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 펜테인를 형성할 수 있다.



상기 개략도 (7)을 참조하면, 약 45g (0.214 mole)의 4,5, 5,5- 테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔은 50mL 자동 주사기 위에 로딩될 수 있고 Claisen 어댑터를 통해 석영 튜브 안으로 공급되기 전에 가열된 코일에서 증발되고, 이것은 10% (wt/wt) KOH 용액을 함유하는 HBr 스크러버가 구비된 250mL 2개의 -구 둥근 바닥 플라스크 안으로 종결된다. 석영 튜브는 내부 열전쌍 및 드라이 아이스 및 아세톤 환류 응축장치가 장착되어 있고, 자외선 광 (254 nm) 캐러셀로 둘러싸일 수 있다. 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔 첨가와 동시에, 무수HBr는 동일한 Claisen 어댑터를 통해 규제된 탱크로부터 석영 튜브 안으로 공급할 수 있다. HBr 및 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-1-엔에 대한 공급 속도는 각각 39.3 g/시간과 13.4 g/시간으로 세팅될 수 있다. 약 53.94g (0.19 mole)의 생성물을 수집하고 NaHCO_3 으로 세척하고 그 후 H_2O 으로 세척하고 물 체 위에서 건조시킬 수 있다. 생성물의 샘플을 가스 크로마토그래피/질량 분석법 분석을 위해 모을 수 있다 (m/z 290.8(M^+), 209.0($\text{M}^+ - \text{HBr}$), 189.1($\text{M}^+ - 101.9$)).

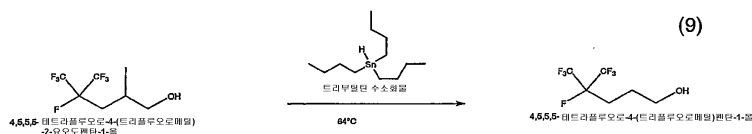
또다른 예로서, 위에서 기술한 바와 같이 제조된 R_F -중간체 7,8,8,8-테트라플루오로-7-(트리플루오로메틸)옥트-1-엔은 예를 들어, 하기 개략도 (8)를 따라 R_F -중간체 이를테면 8-브로모-1, 1,1,2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 옥테인을 포함하는 또다른 R_F -중간체를 제조하는데 사용될 수 있다.



상기 개략도 (8)를 참조하면, 9 인치 Pen-Ray® Hg 램프, 압력 게이지, 교반기, 및 덩 튜브가 구비된 250 mL 압력 튜브 안으로, 67.06 그램 (0.266 mole)의 R_F -중간체 7,8, 8,8-테트라플루오로-7-(트리플루오로메틸) 옥트-1-엔을 첨가할 수 있다. 튜브를 밀봉하고, 가스질 무수HBr를 시스템 안으로 버블링하고, 압력 을 약 184kPa에서 유지하였다. 튜브를 3시간 동안 방사선 조사하고, 튜브내의 혼합물 을 NaHCO_3 로 세척하고, 그 후 물로 2번 세척하고 물 체 위에서 건조하여 약 68.89 그램 (0.21 mole)의 R_F -중간체 8-브로모-1,1, 1, 2-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 옥테인을 수득할 수 있다.

알코올 작용기를 갖는 R_F -중간체는 출발 재료로서 사용되어 추가 R_F -중간체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 위에서 기술된 R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올의 부분은 데할로수소화될 수 있다. 예를 들어, R_F -중간체 이를테면 적어도 2개의 CF_3 -기 및 플루오르가 아닌 할로젠을 포함하는 헤테로할로겐화 화합물 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올은 데할로수소화되어 호호할로겐화 알

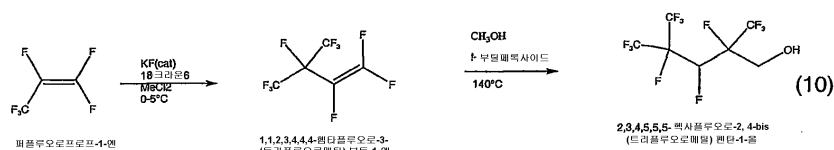
코올을 형성할 수 있다. 데할로수소화는 예를 들어 중간체를 트리부틸틴 수소화물에 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에 따르면, R_F -중간체는 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 포함할 수 있고 예를 들어, 하기 개략도 (9)에 따라



알코올은 을 포함할 수 있다.

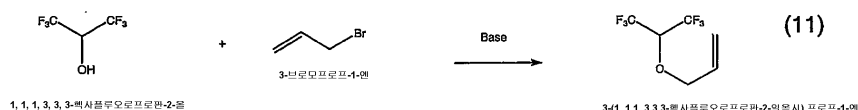
상기 개략도 (9)에 따르면, 열전쌍, 교반기, 및 가열 맨틀이 구비된 500mL 2개의 목 둥근 바닥 플라스크가 될 수 있다. 약 212.1g (0.599 mole) 4,5, 5,5-테트라플루오로-4 (트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올 (212.1g, 0.599 mole)이 플라스크에 첨가되고 약 60 °C 내지 70 °C로 가열할 수 있다. 100mL 압력 균등화 첨가 깔대기로부터, 약 196.4g(0.675 mole) 트리부틸틴 수소화물을 4 시간에 걸쳐서 적가하고 이어서 2 시간의 계속된 가열과 교반이 이어진다. R_F -중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4 (트리플루오로메틸) 펜탄-1-올은 진공 증류를 통해 얻고 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 확인될 수 있다 (m/z 228(M^+), 211($M^+ - OH$), 159($M^+ - CF_3$)).

하기 개략도 (10)에서 기술되고 본원에서 참조에 의해 포함되는 미국 특허 3,467, 247, 에서 상술된 과정에 따라 여전히 또다른 R_F -중간체, 예를 들어, 2,3, 4,5, 5,5-헥사플루오로-2, 4-비스 (트리플루오로메틸) 펜탄올을 제조할 수 있다.

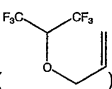


개시의 대표적인 구체예에 따라, 알코올 작용기를 갖는 R_F -중간체 이룰테면 위에서 기술된 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-올 및/또는 2,3, 4,5, 5,5-헥사플루오로-2, 4-비스(트리플루오로메틸) 펜탄-1-올은 할로젠화 올레핀과 반응하여 또다른 R_F -중간체 이룰테면 알릴-에테르 화합물을 형성할 수 있다. 위에서 기술한 바와 같이, R_F -중간체는 적어도 2개의 CF_3 -기; 적어도 하나의 $(CF_3)_2CF$ - 기; 및/또는 적어도 3개의 CF_3 -기를 포함할 수 있다. 대표적인 할로젠화 올레핀은 예를 들어 브롬과 같은 플루오르 이외의 할로젠을 포함하는 올레핀을 포함한다. 3-브로모프로프-1-엔은 할로젠화 올레핀으로서 사용될 수 있다. 할로젠화 올레핀은 염기성 용액, 이룰테면 수성 KOH 용액의 존재하에서 알코올에 노출될 수 있다. 대표적인 구체예에서, 알코올, 할로젠화 올레핀, 및 상 이동 촉매, 이룰테면 테트라부틸암모늄 수소 술페이트를 포함하는 반응물 매질의 혼합물을 제조할 수 있고, 혼합물을 적어도 10°C 아래로 유지하면서 염기성 용

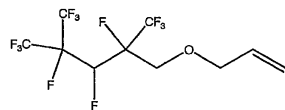
액을 이 혼합물에 첨가할 수 있다. 알릴 에테르 화합물을 포함하는 R_F -중간체 는 상기 개략도 (11)에 따라 R_F -중간체 1,1, 1,3, 3,3-헥사플루오로프로판-2-올을 3-브로모프로프-1-엔과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.



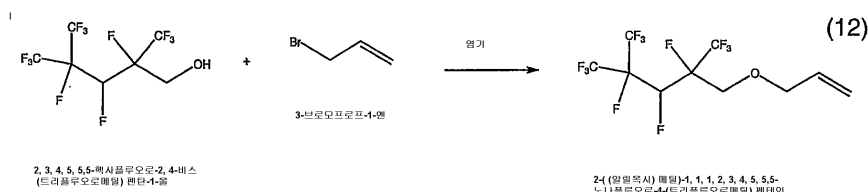
상기 개략도 (11)를 참조하면, 500mL 3구 플라스크는 온도계, 교반기, 및 응축장치가 구비될 수 있다. 약 40.86g의 NaOH는 120g의 탈이온화 H₂O에 용해되어 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물에 약 170.1 그램의 헥사플루오로이소프로판-2-올을 첨가할 수 있다. 약 15 분 후에, 실온에서 100.5 그램의 3-브로모프로프-1-엔을 혼합물에 첨가할 수 있다. 혼합물은 약 2일동안 교반될 수 있다. 혼합물을 그후 상분리하여 3.2% 면적 퍼센트 알릴 브롬화물과 함께 약 92.4% 면적 퍼센트 순

수한 (가스 크로마토그래피에 의해)인 약 178.6g의 미정제 생성물 () 을 수득할 수 있다. 미정제 생성물은 증류되어 83.5℃의 끓는 점을 갖는 99.94% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트) 3-(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-일옥시) 프로프-1-엔을 수득할 수 있다.

또다른 예로서, 알릴- 에테르 화합물을 포함하는 할로젠화 중간체

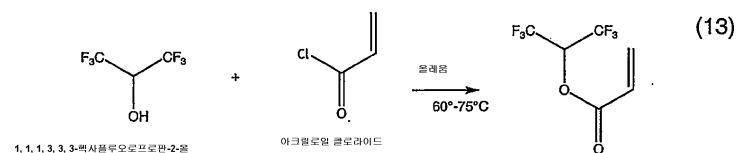


는 하기 개략도 (9)와 개략도 (12)에 따라서 R_F-중간체 1,2, 3,4, 4, 4-헥사플루오로-2,4-비스-(트리플루오로메틸) 펜테인-1-올을 3-브로모프로프-1-엔과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.



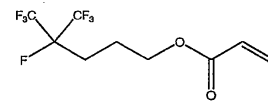
상기 개략도(12)를 참조하면, 1L 3구 플라스크 안에 2,3, 4,5, 5, 5-헥사플루오로-2, 4-비스 (트리플루오로메틸) 펜탄-1-올 (551 g, 1.66 mole), 알릴 브롬화물 (221.2g, 1.83 mole) 및 테트라부틸암모늄 수소 술페이트 (5 mole %) 을 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 약 10℃로 냉각시키고, 2 시간에 걸쳐서 50% (wt/wt) KOH (400 그램)을 첨가할 수 있다. 혼합물을 그후 10℃에서 약 72시간동안 교반시킬 수 있다. 72 시간 후에, 추가 100mL의 33% (wt/wt) KOH을 첨가할 수 있고, 혼합물은 추가 12 시간 동안 교반될 수 있다. 부분을 제거하고 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석함으로써 반응을 모니터링할 수 있고, 2,3, 4,5, 5,5-헥사플루오로-2, 4-비스 (트리플루오로메틸)펜탄-1-올의 비검출 후에, 혼합물을 H₂O로 한번 세척하고, 10% (wt/wt) HCl로 두번 세척하고 H₂O로 한번 이상 세척할 수 있다. 조합된 유기 층을 MgSO₄로 건조시켜 28. 21% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)를 갖는 20.04 그램의 2,3, 4,5, 5, 5-헥사플루오로-2, 4-비스 (트리플루오로메틸) 펜틸 알릴 에테르를 함유하는 약 516 그램의 재료를 얻을 수 있다.

개시의 또다른 구체예에 따르면, 위에서 기술된 호모할로젠화 알코올, 이를테면 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-올을 포함하는 R_F-중간체가 반응하여 아크릴레이트를 형성할 수 있다. 호모할로젠화 알코올이 아크릴로일 화합물에 노출되어, 예를 들어, 아크릴레이트를 형성할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 호모할로젠화 알코올은 1,1, 1,3, 3, 3-헥사플루오로프로판-2-올을 포함할 수 있고 아크릴로일 화합물은 염화아크릴로일을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하기 개략도 (13)에 따라 1,1, 1,3, 3, 3-헥사플루오로프로판-2-올은 용액의 온도를 약 0℃에서 유지하면서 염기성 용액의 존재하에서 염화아크릴로일과 반응하여 R_F-중간체 1,1, 1,3, 3,3- 헥사플루오로프로판-2-일 아크릴레이트를 형성할 수 있다.

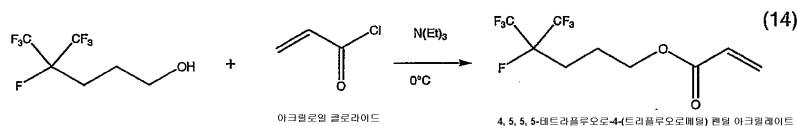


상기 개략도 (13)를 참조하면, 1000mL 3구 플라스크는 온도계, 교반기, 및 덩 튜브를 갖는 적하 깔대기가 구비될 수 있다. 플라스크 안에 약 130.6 그램의 염화아크릴로일, 168.8 그램 1,1, 1,3, 3,3- 헥사플루오로프로판-2-올, 및 1 그램의 2, 6-디-tert-부틸-4-메틸페놀이 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 약 30% (wt/wt) 기름을 그후 덩 튜브를 통해 혼합물을 60℃-75℃에서 유지하면서 혼합물에 첨가할 수 있다. 첨가 후에, 혼합물은 60 ℃-70 ℃에서 약 4 시간 동안 유지할 수 있다. 혼합물의 단일 단계 진공 증류로 약 95.7% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)인 183 그램의 미정제 생성물 1,1, 1,3, 3, 3-헥사플루오로프로판-2-일 아크릴레이트를 수득할 수 있다. 미정제 1,1, 1,3, 3,3-헥사플루오로프로판-2-일은 더욱 증류하여 순도를 99.7% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)로 증가시킬 수 있다.

또다른 예로서, 호모할로젠화 알코올을 포함하는 할로젠화 중간체는, 이를테면 위에서 기술한 바와 같은 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-올은 반응하여 아크릴레이트를 형성할 수 있다. 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-

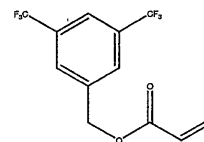


(트리플루오로메틸)펜탄-1-올은 하기 개략도 (14)에 따라 염화아크릴로일에 노출되어 할 수 있다.

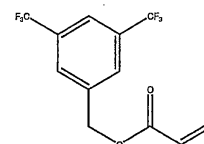


상기 개략도 (14)를 참조하면, 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜탄-1-올 (2.59g, 0.011 mole) 및 트리에틸아민 (1.3g, 0.013 mole)가 물 냉각된 환류 응축장치, 열전쌍, 교반기, 및 첨가 깔대기가 구비된 15mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 얼음물조를 사용하여 약 0°C에서 유지될 수 있다. 염화아크릴로일 (1.38 그램, 0.015 mole)을 첨가 깔대기를 통해 약 15 분에 걸쳐서 혼합물에 적가할 수 있다. 약 1 시간 유지 후에, 10 mL H₂O이 플라스크에 첨가될 수 있고, 2개의 상이 관찰되고, 유기상이 분리된다. 유기 상은 분석되고 피크 관찰되고 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 283의 m/z를 갖는 것으로 확인될 수 있다.

또다른 예로서, 적어도 2개의 CF₃-기 및 고리 기를 갖는 알코올 이를테면 3,5-비스(트리플루오로메틸) 벤질 알코올을 반응시켜 아크릴레이트를 형성함으로써 R_F-중간체가 제조될 수 있다. 알코올은 아크릴로일 화합물 이를테면 염화아크릴로

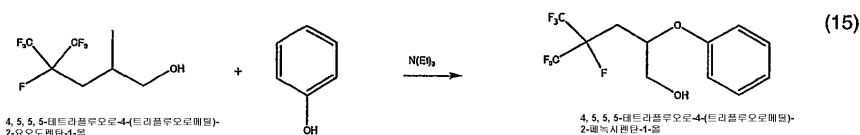


일과 반응하여 아크릴레이트를 형성할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 아크릴레이트는 예를 들어, 오직 예로서, 200mL 의 CH₂Cl₂ 및 25 그램의 3,5-비스 (트리플루오로메틸) 벤질 알코올을 500mL 플라스크에 넣고 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 교반하면서, 약 13.8 그램의 트리에틸아민을 혼합물에 첨가할 수 있다. 혼합물은 그후 얼음 조에서 냉각될 수 있고 10.5mL 염화아크릴로일을 혼합물에 천천히 첨가할 수 있다. 혼합물을 약 1 시간 동안 교반하고 그후 수성 HCl 용액으로 식혔다. 혼합물을 상 분리시키고 유기층을 포화된 KCl 용액으로 세척하고 MgSO₄ 위에서 건



조시킬 수 있다. 유기용매를 증발에 의해 제거할 수 있고 남아있는 25.16 그램의 고체 (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)이 될 수 있다.

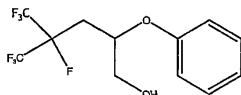
고리 기를 갖는 R_F-중간체가 또한 제조될 수 있다. 대표적인 구체예에 따르면, 적어도 2개의 CF₃-기를 포함하는 하나의 반응물 이를테면 헥테로할로젠화 중간체 는 고리 기를 포함하는 또다른 반응물, 이를테면 페놀과 반응하여 적어도 2개의 CF₃-기 및 고리 기를 포함하는 R_F-중간체를 형성할 수 있다. 하나의 반응물은 알코올 이를테면 위에서 제조된 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 포함할 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 하기 개략도 (15)에 따라 R_F-중간체는 제조될 수 있다



상기 개략도 (15)를 참조하면, 약 3.9 그램 (0.04 mole)의 페놀과 5.5 그램 (0.05 mole)의 트리에틸아민을 교반기, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 4.7 그램 (0.042 mole) 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 함유하는 50 mL 압력 균등화 첨가 깔대기가 구비된 깨끗하고 건조된 25 mL 2개의 -구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 혼합물을

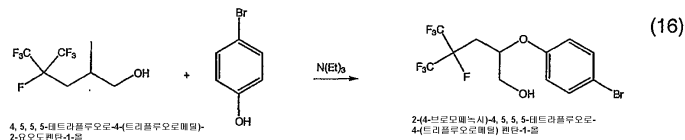
형성할 수 있다. 혼합물은 점차적으로 68℃으로 데우고 그후 30 분에 걸쳐서 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로

메틸)-2-요오도펜탄-1-올을 적가할 수 있다.



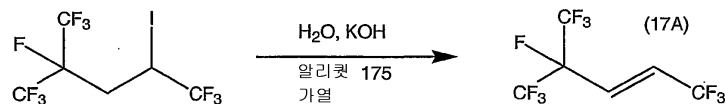
의 수율은 42%이 될 수 있다. (m/z 320.1(M^+), 94 ($M^+ - 226$)).

또다른 예로서, 헤테로할로겐화되고 하기 개략도 (16)에 따르는 고리 기를 함유하는 R_F -중간체가 제조될 수 있다.

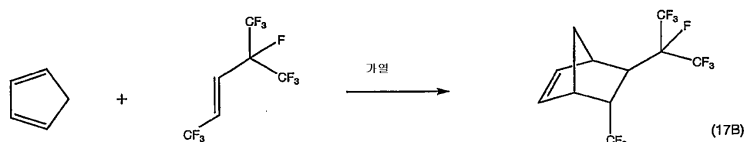


상기 개략도 (16)를 참조하면, 약 13.7 그램 (0.079 mole)의 4-브로모페놀 및 9.0 그램 (0.089 mole)의 트리에틸아민이 열전쌍, 교반기, 가열 맨틀, 및 50 mL 압력 균등화 첨가 깔대기가 구비된 50 mL 2-구 둥근 바닥 플라스크에 첨가될 수 있다. 둥근 바닥 플라스크의 내용물을 93℃로 점차 가열하고 이어서 첨가 깔대기를 사용하여 15 분에 걸쳐서 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸)-2-요오도펜탄-1-올 (23.1g, 0.065 mole)를 적가할 수 있다. 내용물을 그후 1 시간동안 환류시키고 그후 표본추출하고 가스 크로마토그래피에 의해 분석할 수 있다. 가스 크로마토그래피 결정에 의한 수율은 2-(4-브로모페녹시)-4, 5,5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜탄-1-올에 대해서 43% 가 될 수 있다.

개시의 또다른 구체예에 따르면, 2고리 할로겐화 중간체는 하기 개략도 (17A 및 B)에 따라서 제조될 수 있다



상기 개략도 (17A)를 참조하면, 교반기, 출발 재료 첨가를 위한 입구, 및 꼭대기 충전 칼럼, 환류 증류 헤드, 열전쌍, 및 수집 플라스크가 구비된 3구 500 mL 플라스크는 150 mL의 탈이온수에서 60.40g의 KOH (0.917 mole), 5.86 g의 메틸트리부틸암모늄 클로라이드(알리콧 175, ~5wt%)로 채워져 용액을 형성할 수 있다. 결과의 용액은 97℃로 가열할 수 있고 110 g (0.281 mole) 1,1, 1,2, 5,5,5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도펜테인을 적가할 수 있고 표면 아래 주사기를 통해 2시간의 과정에 걸쳐서 펌핑 오버 할 수 있다. 이렇게 첨가하는 동안 오버헤드 수집 플라스크에서 결과의 생성물을 수집할 수 있고 반응을 계속하여 오버헤드 온도가 94℃에 도달할때까지 가열될 수 있다. 수집된 재료는 황산 마그네슘 위에서 건조하여 74.18 g의 미정제 반응 생성물을 제공할 수 있고 그것에 의해 1차 생성물 및 출발 재료에서 GC 분석을 계속하였다. 미정제 반응 재료를 증류하여 42.6 g의 (E)-1, 1,1, 4,5, 5,5-헵타플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-2-엔을 제공하였다(57.5% 분리된 수율). (^1H -NMR($CDCl_3$): δ 6.45 (d, $J=12$ Hz, ^1H), 6.45(dhep, ^1H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 90.5 (dhep, $J=27,202$ Hz, $CFCH$), 120 (qd, 27,287 Hz, CF_3CF), 121.6 (q, $J=220$ Hz, $CHCF^3$), 124.4 (m, $CHCF$), 128.2 (qd, $J=21,36$ Hz, $CHCF^3$). ^{19}F -NMR ($CDCl_3$ w/ CCl_3F): δ -66.4 (d, $JH-F=3$ Hz, CF_3CH), -76.9 (d, $JF-F=8$ Hz, CF_3CF), -186.9 (m, CF_3CF).



상기 개략도 (17B)를 참조하면, 5.26 그램 (0.08 mole) 사이클로펜타디엔 및 14, 67 그램 (0.06 mole)(E, Z)-1, 1,1, 4,5, 5,5-헵타플루오로-4-(트리플루오로메틸)펜트-2-엔이 첨가되어 6.9×10^3 kPa 파열 디스크, 교반기, 외부 열전쌍, 밸브, 및 압력 게이지가 구비될 수 있는 스테인레스 스틸 오토클레이브에서 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 내생 압력하에서

약 4 내지 72 시간동안 약 140℃ 내지 250℃에서 유지될 수 있다. 5-(트리플루오로메틸)-6-(퍼플루오로프로판-2-일) 바이사이클 [2.2. 1] 헵트-2-엔 수율은 12보다 더 클 수 있다 (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트). 반응 샘플은 또한 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 분석될 수 있다. (m/z 330(M^+), 261 ($M^+ - CF_3$), 161($M^+ - (CF_3)_2CF$)).

도 4를 참조하면, 시스템 (40)은 시약 이틀테면 반응기(48)에 제공되어 생성물 이틀테면 텔로머 (49)를 형성하기 위한 탁소젠(42), 텔로젠(44) 및 기폭제(46)를 포함하는 R_F - 중간체를 제조하기 위해 도시된다. 대표적인 구체예에서, 시스템 (40)은 텔로머화 공정을 수행한다. 구체예에 따르면, 탁소젠 (42)는 텔로젠(44)에 노출되어 텔로머 (49)를 형성한다. 또다른 구체예에 따르면, 탁소젠(42)은 기폭제(46)의 존재하에서 텔로젠(44)에 노출될 수 있다. 반응기(48)은 또한 노출하는 동안 시약에 열을 제공하도록 구성될 수 있다.

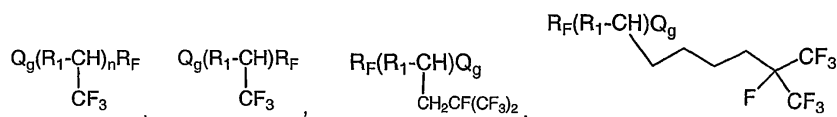
탁소젠(42)는 적어도 하나의 CF_3 -포함 화합물을 포함할 수 있다. CF_3 -포함 화합물은 적어도 하나의 펜던트 CF_3 -기를 갖는 C-2 기를 가질 수 있다. 대표적인 구체예에서, 탁소젠(42)은 올레핀, 이틀테면 트리플루오로프로펜을 포함할 수 있다. 탁소젠(42)은 또한 예를 들어 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜-1-텐 및/또는 6,7, 7, 7-테트라플루오로-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔을 포함할 수 있다.

텔로젠(44)은 플루오르 및/또는 염소와 같은 할로젠을 포함할 수 있다. 텔로젠(44)는 적어도 4개의 플루오르 원자를 포함할 수 있고 R_F -Q 및/또는 R_{Cl} -Q로서 표시될 수 있다. R_F 는 위에서 기술한 바와 같을 수 있고 적어도 4개의 플루오르 원자를 포함할 수 있고, Q 기는 원소 주기율표의 하나 이상의 원자를 포함할 수 있다. Q 기는 H 또는 I가 될 수 있고 예를 들어 R_F 기는 $(CF_3)_2CF$ - 및/또는 $-C_6F_{13}$ 이다. R_F -Q는 예를 들어 2- 요오도플루오로프로페인이 될 수 있다. R_{Cl} 기는 적어도 하나의 $-COs$ 기를 포함할 수 있다. 대표적인 텔로젠은 위에서 기술한 할로젠화 화합물, 이틀테면 $(CF_3)_2CFI$, $C_6F_{13}I$, 및/또는 트리클로로메탄을 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 탁소젠(42)은 트리플루오로프로펜을 포함할 수 있고 텔로젠(44)은 $(CF_3)_2CFI$ 을 포함할 수 있고, 탁소젠(42) 대 텔로젠(44)의 몰비가 약 0.2 : 1 내지 약 10: 1, 약 1: 1 내지 약 5: 1, 및/또는 약 2: 1 내지 약 4: 1이다. 탁소젠(42)은 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜-1-텐 및/또는 6,7, 7, 7-테트라플루오로-6-(트리플루오로메틸)헵트-1-엔을 포함할 수 있고, 텔로젠(44)은 예를 들어 $(CF_3)_2CFI$ 을 포함할 수 있다.

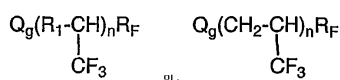
반응기(48)는 어떠한 랩-스케일 또는 산업-스케일 반응기이 될 수 있고, 특정 구체예에서, 반응기(48)는 그 안의 시약의 온도를 제어하도록 구성될 수 있다. 대표적인 구체예에 따르면 반응기(48)는 시약을 약 90℃ 내지 약 180℃, 60℃ 내지 약 220℃ 및/또는 130 ℃ 내지 약 150℃에 노출하는 동안 온도를 제공하는데 사용될 수 있고, 다른 구체예에 따르면, 반응기 (48)는 약 90℃에서 시약의 온도를 유지하도록 구성될 수 있다.

탁소젠(42)을 텔로젠(44)에 노출할때 제조된, 텔로머(49)는 $R_F (R_T)_nQ$ 및/또는 $R_{Cl}(R_T)_nH$ 를 포함할 수 있다. R_T 기는 $-CH_2-CH-$ CF_3 . 와 같은 적어도 하나의 $-CF_3$ 기를 포함하는 펜던트 기를 갖는 적어도 하나의 C-2 기를 포함할 수 있다.

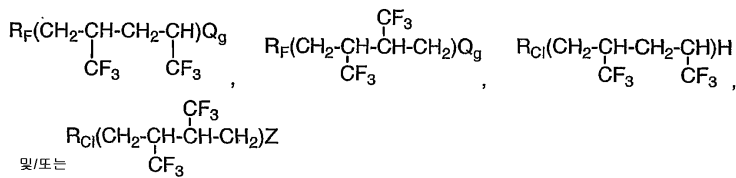
대표적인 텔로머(49)는 다음



및/또는

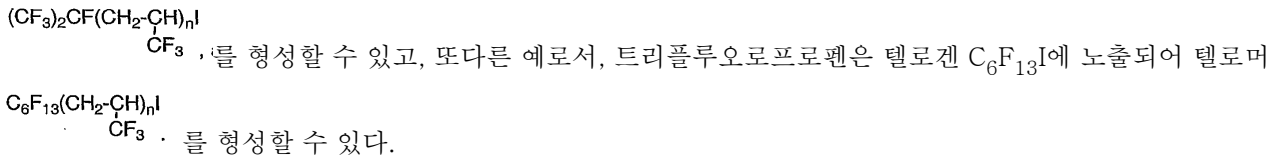


및/또는, '중 하나 또는 둘다를 포함할 수 있고, 예를 들어 R_F 는 $-CH_2-$ 와 같은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함한다. 대표적인 구체예에서, n은 적어도 1이 될 수 있고 다른 구체예에서 n은 적어도 2가 될 수 있고 생성물은 다음

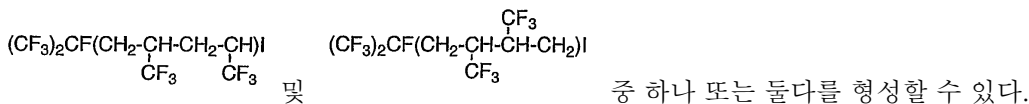


중 하나 이상을 포함할 수 있고, Z는 예를 들어 H, Br, 및/또는 Cl이다.

대표적인 구체예에서, 탁소젠트리플루오로프로펜은 텔로젠(CF₃)₂CFI에 노출되어 텔로머



또다른 구체예에 따르면, 탁소젠트리플루오로프로펜은 또한 텔로젠 CCl₃H에 노출되어 텔로머 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_n\text{H}$ 를 형성할 수 있다. 텔로젠과 비교하여 초과량의 탁소젠을 이용할 때 적어도 2인 n을 갖는 생성물이 형성될 수 있다. 적어도 2인 n을 갖는 생성물을 얻기 위해 예를 들어, 탁소젠 대 텔로젠의 적어도 2: 1 몰비가 이용될 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 적어도 2개의 몰의 탁소젠트리플루오로프로펜은 적어도 1 몰의 텔로젠 (CF₃)₂CFI에 노출되어 텔로머



추가적인 구체예에서, 시약을 노출하는 동안 기폭제(46)가 반응기(48)에 제공될 수 있다. 기폭제(46)는 예를 들어, 과산화물, 이슬테면 디-tert-부틸 과산화물을 포함하는 열적, 광화학 (UV), 라디칼, 및/또는 금속 착체를 포함할 수 있다. 기폭제(66)는 촉매, 이슬테면 Cu를 또한 포함할 수 있다. 기폭제(46)과 탁소젠(42)이 예를 들어 약 0.001 내지 약 0.05 및/또는 약 0.01 내지 약 0.03의 기폭제(46) 대 탁소젠(42)의 몰비로 반응기(48)에 제공될 수 있다. 기폭제(46)와 탁소젠(42)는 예를 들어 약 0.001 내지 약 0.05 및/또는 약 0.01 내지 약 0.03의 기폭제(46) 대 탁소젠(42)의 몰비로 반응기(48)에 제공될 수 있다.

대표적인 구체예에 따르면, 다양한 기폭제(46)과 텔로젠(44)는 하기 표 2에 참조된 바와 같이 탁소젠(42)을 텔로머화하는 데 사용될 수 있다. 광화학 및/또는 금속-착체 기폭제(46)를 이용하는 텔로머화는 Carius 튜브 반응기(48)를 사용하여 배치 조건에서 수행될 수 있다. 열적, 과산화물 및/또는 금속 착체 기폭제(46)를 이용하는 텔로머화는 160mL 및/또는 500mL Hastelloy[®] 반응기(48)에서 수행될 수 있다. 텔로젠(44) (순수하게 및/또는 과산화물 용액으로서)은 가스로서 약 60 °C 내지 약 180 °C의 온도에서 제공될 수 있고 텔로젠(44) [T]₀/탁소젠(42)[Tx]₀ 초기 몰비 R₀는 0.25 내지 3.0에서 반응시간은 2 내지 22 시간에서 변할 수 있다. 생성물 혼합물은 가스 크로마토그래피에 의해 분석될 수 있고 및/또는 생성물은 다른 소부분으로 증류될 수 있고 ¹H 및 ¹⁹F NMR 및/또는 ¹³C NMR에 의해 분석될 수 있다. 모노-부가물(n=1) 및 다이-부가물(n=2) 생성물은 하기 표 2에 나타난 바와 같이 인지될 수 있다.

[표 2]

트리플루오로프로펜-2-탄소제의 텔로머화											
실험 ^a	Init. ^d	R ₀ ^b	C ₀ ^b	T (°C)	t _r (hrs)	P (바)		탄소겐의 변환%	GC ^c 에 의한 수율(%)		
						max	min		텔로겐	모노부가물 (n=1)	디(di)부가물 (n=2)
1	Therm	0.50	-	160	20	22	17	79.2	27.6	51.9	20.5
2	Therm	0.25	-	160	20	39	34	36.8	52.8	26.2	21
3	Therm	0.50	-	180	22	30	11	73.4	2.4	65.9	31.2
4	Perk	0.50	0.03	62	20	7	5	79.2	23.8	35.4	40.8
5	AIBN	0.50	0.03	82	18	10	7	79.2	17.4	38.8	42
6	TRIG	0.50	0.03	134	6	16	0.6	89.6	3.7	19	63.8
7	DTBP	0.50	0.03	140	6	17	0.2	97.9	3.7	19	63.8
8	DTBP	0.50	0.03	143	4	19	0.8	94.3	9.6	21	66.6
9	DTBP	1.4	0.03	150	4	13	1.1	95.2	22.5	54.4	15.7
10	DTBP	0.75	0.03	145	4	20	3.0	93.8	6.8	34.1	49.0
11	DTBP	1.2	0.03	150	4	20	5.0	90.0	14.9	46.3	33.4
12	DTBP	1.4	0.03	150	4	21	3.5	95.0	12.6	54.1	28.6
13	DTBP	1.5	0.03	150	4	19	5.0	95.0	24.6	43.9	28.3

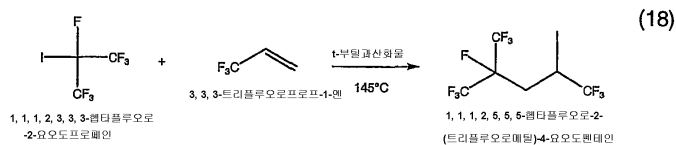
a) 텔로겐은 실험 번호 1-9에서 C6F13I 및 실험 번호 10-13에서 (CF3)2CFI가 될 수 있다.

b) $R_0 = [T]_0 / [Tx]_0$; $C_0 = [In]_0 / [Tx]_0$

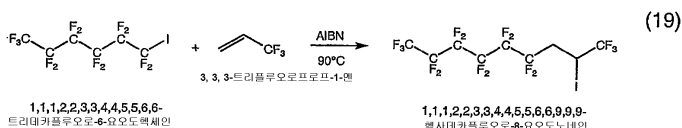
c) 무거운 TFP 텔로머 (n > 2)는 생성물의 잔부를 구성할 수 있다.

d) 기폭제는 Perk. 16s(t-부틸 사이클로헥실 디카르보네이트); AIBN; Trig. 101 (2,5-비스-(t-부틸 퍼옥시)-2,5-디메틸 헥세인); 및 DTBP가 될 수 있다.

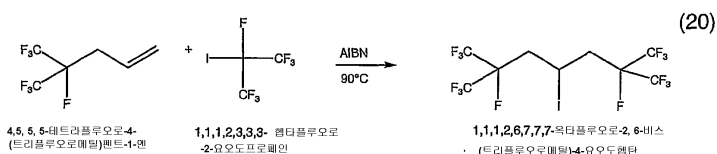
예를 들어, 오직 예로서, 탄소젠 트리플루오로프로펜은 하기 개략도 (18)에 따라 텔로겐2-요오도플루오로프로페인과 조합되어 텔로머 1,1, 1,2, 5,5, 5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도펜테인을 형성할 수 있다.



또다른 예로서, 하기 개략도 (19)에 따라서 텔로겐 1,1, 1,2, 2,3, 3,4, 4,5, 5,6, 6-트리데카플루오로-6-요오도헥세인은 탄소젠트리플루오로프로펜과 조합하여 텔로머 1,1, 1,2, 2,3, 3,4, 4,5, 5,6, 6,9, 9,9-헥사데카플루오로-8-요오도노네인을 형성할 수 있다.

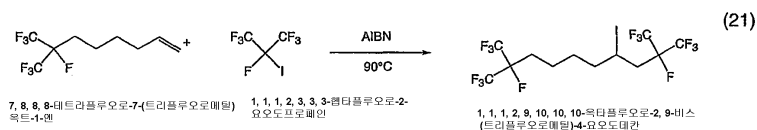


또다른 예로서, 하기 개략도(20)에 따라 적어도 2개의 CF₃-기를 포함하는 탄소젠 이플테면 R_F-중간체 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오로메틸) 펜-1-텐 및/또는 6,7, 7,7-테트라플루오로-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔은 적어도 2개의 CF₃-기를 갖는 포화된 화합물을 포함하는 텔로겐과 조합되어 포화된 화합물을 포함하는 텔로머를 형성할 수 있다.



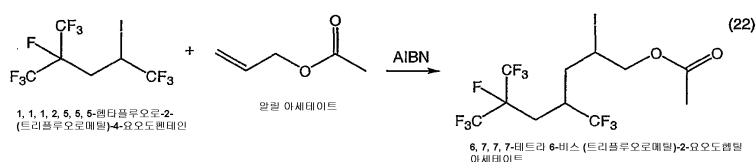
상기 개략도 (20)을 참조하면, 3-퍼플루오로이소프로필-1-프로펜 (20 그램, 0.095 mole) 및 2-요오도헵타플루오로프로펜 (28.18 그램, 0.095 mole)가 유리 압력 튜브에 제공되어 혼합물을 형성할 수 있다. 이 혼합물에 AIBN (0.51 그램)이 첨

가될 수 있고, 혼합물을 가열하고 85℃에서 24시간동안 유지할 수 있다. 가열하는 동안, 추가 AIBN을 첨가할 수 있다 (3 시간 후에 0.11 그램 및 21 시간 후에 또다른 0.1 그램). 혼합물을 그후 H₂O로 2번 세척하고 가스 크로마토그래피를 통해 분석하여 56% 면적 퍼센트 순도를 얻을 수 있다.

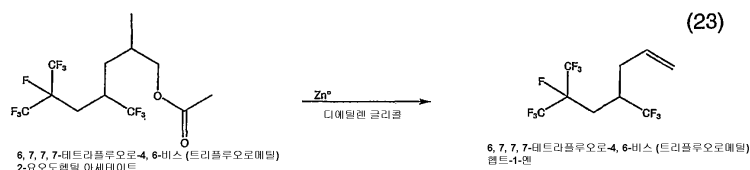


상기 개략도 (21)를 참조하면, 밀봉되고 비워진 덩 튜브 및 밸브, 압력 게이지, 파열 디스크, 배출구 밸브, 교반기, 및 열전쌍이 구비된 250 mL 스테인레스 스틸 오토클레이브에 30.4 그램 (0.121 mole) 6,7, 7,7-테트라플루오로-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔, 41.32 그램 (0.140 mole) 헵타플루오로-2-요오도프로판, 및 0.209 그램 (0.0013 mole) 2, 2'-아조비스이소부틸로니트릴이 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 그후 천천히 90℃로 가열하고 24시간동안 유지할 수 있다. 유지 기간 후에, 샘플을 끌어내고 가스 크로마토그래피 및 가스 크로마토그래피/질량 분석법으로 분석할 수 있다. (GC-HP-5 칼럼 (RT: 15.9 min), GC/MS (m/z 421(M⁺-I), 211(M⁺-C₆H₅F₇I), 127(I⁺)).

추가로 구체예에 따라, 텔로머를 포함하는 R_F-중간체는 더욱 변경되어 추가 R_F-중간체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, R_F-중간체 1,1, 1,2, 5,5, 5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도펜테인은 하기 개략도 (22)에 따라 변경되어 아래에 나타낸 바와 같이 추가 중간체를 제조할 수 있다.



상기 개략도 (22)를 참조하여, 500 mL 3구 플라스크는 교반기, 열전쌍, 환류 응축장치, 및 격벽이 구비될 수 있다. 약 483 그램 (1.23 mole) 1,1, 1,2, 5,5,5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도펜테인이 플라스크에 첨가될 수 있다. 약 12.4 그램 (0.08 mole) AIBN이 약 123 그램 (1.23 mole) 알릴 아세테이트를 함유하는 주사기 펌프에 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 주사기 펌프는 격벽을 통해 공급된 Teflon 튜브를 통해 플라스크에 연결될 수 있다. 1,1, 1,2, 5,5,5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도펜테인은 약 80℃ 내지 90℃에서 유지될 수 있다. 주사기 펌프에서 알릴 아세테이트와 AIBN 혼합물은 시간당 15 mL의 속도로 플라스크 안으로 채워(공급)질 수 있다. 혼합물은 표본추출되고 가스 크로마토그래피로 분석하여 약 78.3% 면적 퍼센트 순도를 갖는 6,7, 7, 7-테트라플루오로-4, 6-비스(트리플루오로메틸)-2-요오도헵틸 아세테이트를 발견할 수 있다.



상기 개략도 (23)을 참조하면, 3구 250 mL 플라스크는 열전쌍, 교반기, 50 mL 압력 균등화 첨가 깔대기, 및 짧은 경로 증류 장치가 구비될 수 있다. 약 150 그램의 디에틸렌 글리콜과 26.01 그램 (0.4 mole) 아연이 플라스크에 첨가되어 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 약 50℃ 내지 65℃에서 유지될 수 있고 진공은 약 5.3 kPa 내지 8.7 kPa에서 유지될 수 있다. 약 33 그램 (0.067 mole) 6,7, 7, 7-테트라플루오로-4, 6-비스(트리플루오로메틸)-2-요오도헵틸 아세테이트를 50 mL 첨가 깔대기 안으로 넣고 약 1시간에 걸쳐서 적가할 수 있다. 대략, 6,7, 7, 7-테트라플루오로-4, 6-비스(트리플루오로메틸)-2-요오도헵틸 아세테이트 첨가와 협력하여, 6,7, 7,7-테트라플루오로-4, 6-비스(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔은 반응으로 증류하고 50 mL 리시버 플라스크에 모을 수 있다. 가스 크로마토그래피에 의해 53% 면적 퍼센트 순도를 갖는 총 약 39.7 그램의 미정제 R_F-중간체 6,7, 7,7- 테트라플루오로-4, 6-비스(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔을 수집할 수 있다.

도 5를 참조하여, 에스테르 작용기를 포함하는 텔로머의 제조에 이용될 수 있는 시스템(50)이 나타나있다. 시스템 (50)은 에스테르 (54) 및 텔로머 (52)와 같은 시약, 다른 구체예에서는, 기폭제(59)도 수용하도록 구성되는 반응기 (56) 를 포함할

수 있다. 텔로머(52)는 플루오르화될 수 있고 일반식 $Q_1(R_T)nQ_2$ 으로 표시될 수 있다. Q_1 과 Q_2 기는 Q 및/또는 Qg를 포함하는 원소 주기율표 중 하나 이상의 원자를 포함할 수 있고 대표적인 구체예에 따르면, Q_1 및 Q_2 기는 다를 필요도 없고 같을 필요도 없다. Q_1 기는, 대표적인 구체예에서, 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를, 다른 구체예에서 적어도 2개의 $-CF_3$ 기를 포함할 수 있다. Q_1 기는 하나의 구체예에서 또한 $-CF(CF_3)_2$ 기를 포함하고 다른 구체예에서 $-C_6F_{13}$ 기를 포함할 수 있다. Q_2 기는 특정 구체예에서 할로젠을 포함하고 다른 구체예에서 수소를 포함할 수 있다. 텔로머(52)는 예를 들어

$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_n$, $C_6F_{13}(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_n$, 및/또는 $CCl_3(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nH$ 와 같은 위에서 기술된 텔로머 (49)를 포함하는 R_F -중간체를 포함할 수 있다. 에스테르 (54)는 알릴-포함 화합물 이룰테면 알릴 아세테이트를 포함할 수 있다.

추가 구체예에 따르면, 에스테르 (54)를 텔로머(52)에 노출하는 동안 기폭제(59)는 반응기(46)내에서 이용될 수 있다. 기폭제 (29)는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)과 같은 화합물, 디벤조일 과산화물과 같은 과산화물, tert-아밀퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, DTBP (디-tert-부틸 과산화물)을 포함할 수 있고, 및/또는 금속 착체 이룰테면 구리 클로라이드, 염화제2철, 팔라듐 및/또는 루테튬 착체가 또한 사용될 수 있다.

에스테르(54)는 텔로머(52)에 노출되어 에스테르-포함 텔로머 (58)을 형성할 수 있다. 에스테르-포함텔로머(58)는 조성물 $Q_1(R_T)nR_E$ 를 포함할 수 있고, 이때 R_E 기는 적어도 하나의 에스테르 기 및/또는 Qg, 이룰테면 아세테이트 기를 포함한다. 대표적인 구체예에서, 텔로머(52)는 화학식 $R_F(R_T)nQ_2$ 를 포함할 수 있고, 이때 R_F 기는 적어도 하나의 플루오르 원자 이룰테면 $-CF_3$ 기를 포함하고 및/또는 위에서 기술한 바와같다. $R_F(R_T)nQ_2$ 는 에스테르(54)에 노출되어 예를 들어 에스

테르-포함 텔로머(58) 이룰테면 $R_F(R_T)R_E$ 를 형성할 수 있다. 구체예에 따르면, 텔로머 $(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_n$ 는 에스테르 알릴

아세테이트에 노출되어 에스테르-포함 텔로머 $(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$ 를 형성할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 시약을 노출하는 동안 반응기 (56) 내에서 시약을 대략 10 시간동안 적어도 82°C로 가열할 수 있다. 시약을 또한 예를 들어 동일한 양의 시간동안 동일한 온도에서 AIBN의 존재하에서 노출할 수 있다.

일부 구체예에서, 시스템 (50)의 공정은 발열이 될 수 있고 기폭제는 생성물을 분해하고 및/또는 재배열할 수 있는 온도를 달성하는 것을 막을 수 있다. 예를 들어, 반응기의 내용물의 온도가 90°C보다 더 높고 디벤조일 과산화물 기폭제가 이용될 때, 에스테르 및 텔로머의 반응 온도는 내지 약 160 °C-180°C로 올릴 수 있고, 그러한 높은 온도에서 얻어진 에스테르가 예를 들어 열적 재배열을 $R_FCH_2CH(OAc)CH_2I$ 를 겪을 수 있다. AIBN가 기폭제로서 사용될 수 있고 단계식으로 첨가되어 그러한 재배열을 피하고 80-82% (가스 크로마토그래피에 의해) 또는 75% (증류에 의해)까지 생성물 수율을 제공할 수 있다.

도 6를 참조하면, 시스템 (60)은 시약 이룰테면 텔로머 (64) 및 환원제 (66)을 수용하고 알릴-포함 텔로머 (68)를 형성하도록 구성된 반응기(62)를 포함한다. 텔로머(64)는 위에서 기술한 R_F -중간체 이룰테면 에스테르-포함 텔로머 (58)를 포

함할 수 있다. 예를 들어, 텔로머(64)는 $Q_1(R_T)nR_E$, 이룰테면 $(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$ 를 포함할 수 있다.

환원제(66)는 하나 이상의 시약, 이룰테면 황산화 아연과 메탄올의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 환원제가 이용될 수 있다. 반응기 (62)는 대략 65°C에서 작용제 (66)을 텔로머(64)에 노출하고 대략 3 시간, 플러스 또는 마이너스 2 시간동안 이

들 재료를 환류하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, 텔로머(64), 이룰테면 $(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$,는 MeOH 용액중에 2-배 과잉량의 황산화 Zn 덩스트를 함유하는 반응기 (62)에 첨가될 수 있다. 반응기(62)가 텔로머(64)의 첨가 동안 및/또는 후에 그 용액을 교반 및/또는 더욱 격렬하게 교반하도록 구성될 수 있다. 일부 구체예에 따르면, 텔로머 (64)의 첨가 시에, 텔로머(64)의 작용제 (66)와 반응은 발열일 수 있고 만일 원한다면, 발열을 제어하기 위해 MeOH의 환류하에서 텔로머(64)을 적가할 수 있다. 텔로머(64)의 전환은 정량이 될 수 있고 예를 들어, 증류후에 전반적인 수율의 알릴-포함 텔로머 (68)이 대략 75% 이다.

대표적인 구체예에서, 알릴-포함 텔로머(68)는 $Q_1(R_T)nR_A$ 를 포함할 수 있고, 이때 R_A 기는 위에서 기술한 바와 같은 Qg 및/또는 적어도 하나의 알릴 기를 포함한다. 알릴-포함 텔로머(68)는 $R_F(R_T)nR_A$ 를 포함할 수 있고, 그러한 것으로서, 적어도 하나의 플루오르 원자를 포함할 수 있다. 예를 들어 오직 예로서, 작용제 아연과 메탄올이 텔로머

$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{| \\ CF_3}}{CH})_nCH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$ 에 노출되어 알릴-포함텔로머 $(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{| \\ CF_3}}{CH})_nCH_2CH=CH_2$ 를 형성할 수 있다. 알릴-포함 텔로머(68)는 예를 들어, 폴리머의 형성에서 모노머로서 사용될 수 있다.

대표적인 구체예에서, 도 4, 5, 및 6를 순서대로 언급할 때, 시스템 (40), (50), 및 (60)은 탁소젠(42) 및 텔로젠(44)으로부터 알릴-포함 텔로머(68)를 순차적으로 제조하도록 정렬될 수 있다. 이 정렬에서, 시스템(40)에서 제조된 텔로머(49)가 시스템(50)에서 텔로머(52)로서 이용될 수 있고, 시스템(50)에서 제조된 텔로머 (58)는 시스템 (60)에서 텔로머(64)로서 이용될 수 있다. 그러한 것으로서, 알릴-포함 텔로머(68)는 트리플루오로프로펜의 텔로머를 포함하는 플루오로모노머를 포함

할 수 있다. 텔로머 (49), (52), (64), 및 (68)은 $(CH_2-\underset{\substack{| \\ CF_3}}{CH})_n$ 을 포함할 수 있고, n은 적어도 1이다.

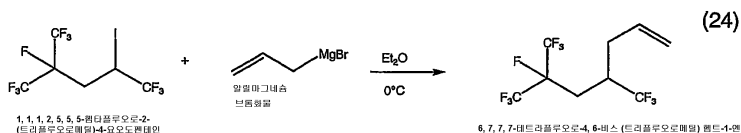
예를 들어, 오직 예로서, 하기 표 3를 참조하면, 인용된 특성을 갖는 텔로머, 에스테르, 및 모노머가 제조될 수 있다.

[표 3]

텔로머, 에스테르, 및 모노머 특성					
실험 No	생성물	GC*에 의한 수율 (%)	G.C. RT (min)	끓는점	
				°C	압력
1	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})I$	54.1	3.6	25 71-73	0.4mmHg 20-25 mmHg
2	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2I$	66.0	5.5	30 100-105	0.2mmHg 20-25 mmHg
3	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})CH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$	55.8	11.5	70-72	0.1mmHg
4	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2CHCH_2OC(=O)CH_3$	48.3	13.4	110-115	0.05mmHg
5	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})CH_2CH=CH_2$	80.7	3.2	68-70 105-108	20-25 mmHg Atm.press.
6	$C_6F_{13}(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2CH_2CH=CH_2$	47.3	5.3	100-103	20-25mmHg
7	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})I$	54.1	1.5	100-110	Atm.press.
8	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2I$	45.8	3.2	65-70	20-25mmHg
9	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})CH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$	80.5	8.2-8.9	115-120 65-70	20-25 mmHg 1mmHg
10	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2CH_2CHCH_2OC(=O)CH_3$	63.8	10.8-11.1	78-84	0.1mmHg
11	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})CH_2CH=CH_2$	69.3	1.3-1.5	105-110	Atm.press.
12	$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\substack{ \\ CF_3}}{CH})_2CH_2CH=CH_2$	86.9	2.9-3.1	63-64	20-25mmHg

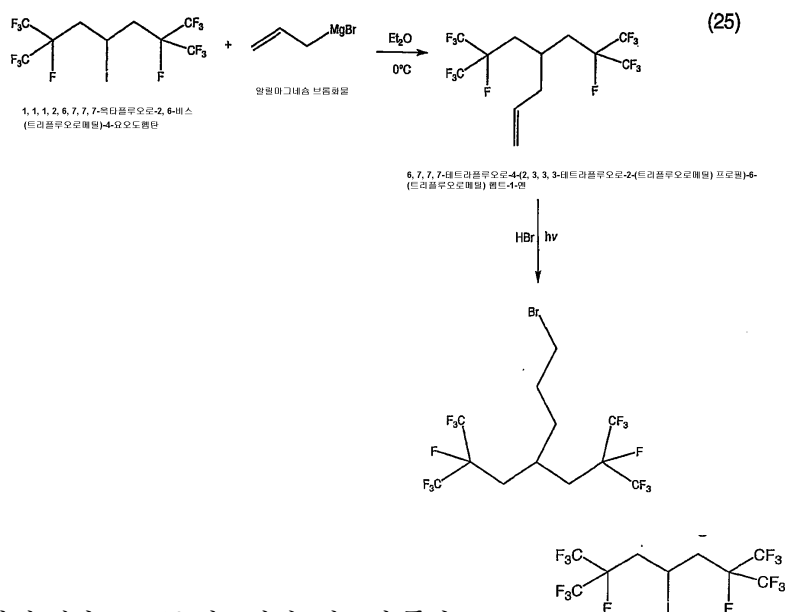
*GC 분석 : 칼럼 OV1(크로모소브 G에서 3% 실리콘 그리스); 2m 길이, 1/8" 직경, 50-200°C ramp.

개시의 또다른 구체예에 따르면, 위에서 기술된 텔로머를 포함하는 R_F -중간체가 하기 개략도 (24)에 따라 변경될 수 있다.



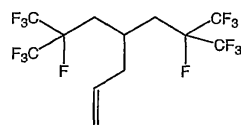
상기 개략도 (24)에 따르면, 150mL 3구 둥근 바닥 플라스크는 환류 응축장치, 교반기, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 1. OM 용액의 디에틸 에테르중에 70 mL 의 알릴마그네슘 브롬화물을 함유할 수 있는 150mL 압력 균등화 첨가 깔대기가 구비될 수 있다. 약 27.64 그램 (0.07 mole)의 1,1, 1,2, 5,5, 5-헵타플루오로-2-(트리플루오로메틸)-4-요오도헵테인을 플라스크에 첨가할 수 있다. 알릴마그네슘 브롬화물 용액이 천천히 플라스크에 첨가될 수 있고 여기서 오렌지에서 무색으로 색상 변화와 함께 발열이 관찰될 수 있다. 2.5 시간의 기간에 걸쳐서 알릴마그네슘 브롬화물이 첨가될 수 있고 그후 반응 혼합물은 실온에서 밤새 유지될 수 있다. 유지 기간 후에, 반응 혼합물은 물에 세척되어 어떠한 미반응 알릴마그네슘 브롬화물을 세척하고, 유기 층을 관찰할 수 있고, 웃물을 가만히 따라내고, MgSO₄ 위에서 건조시킬 수 있다. 건조된 유기 층의 샘플은 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 분석될 수 있다. (m/z 306 (M⁺), 237 (M⁺-CF₃)).

개시의 또다른 구체예에 따르면, 위에서 기술된 텔로머를 포함하는 R_F-중간체는 변경되어 추가 R_F-중간체를 형성할 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, R_F-중간체 1,1, 1,2, 6,7, 7, 7-옥타플루오로-2, 6-비스 (트리플루오로메틸)-4-요오도헵탄은 하기 개략도 (25)에 따라 변경되어, R_F-중간체 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2, 3,3, 3-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 프로필)-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔을 형성할 수 있다.



상기 개략도 25를 참조하면, 건조된 플라스크는 (488 그램) 및 무수에테르 (306mL)으로 채워져서 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 얼음/물 조로 0°C로 냉각될 수 있고 에테르 (976mL)중의 1M 알릴마그네슘 브롬화물이 첨가될 수 있고 혼합물 실온으로 밤새 데웠다.

포화된 암모늄 클로라이드 (500mL)를 그후 혼합물의 온도를 < 5°C에서 유지하는 비율로 혼합물에 적가할 수 있고, 탈이온수 (250mL)이 염의 용해를 돕기 위해 첨가되고 2상 혼합물을 형성할 수 있고 이것으로부터 유기층을 분리하고 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고 5 Torr 41°C-43°C에서 증류하여 깨끗한 액체 (361 g, 84.2%)를 제공하였다. 나머지



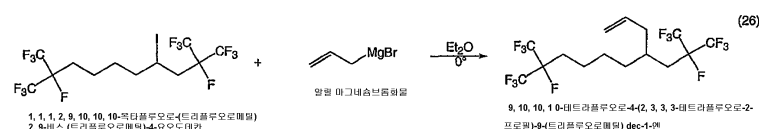
에테르를 끓여버려 NMR에 의해 확인될 수 있듯이 359.6 그램 을 수득할 수 있다.

또다른 예로서, 첨가 깔대기가 구비된 건조 500 mL 둥근 바닥 플라스크 안에, 120 그램 (0.24 moles)의 (1,1, 1,2, 6,7, 7,7-옥타플루오로-2, 6-비스 (트리플루오로메틸)-4-요오도헵탄)내지 150 mL의 무수THF이 첨가되어 혼합물을 형성할

수 있다. N₂ 분위기 하에서, 격렬하게 교반하면서 혼합물을 0℃로 냉각시킬 수 있다. 이 혼합물에 120 mL의 THF중의 알릴마그네슘 브롬화물의 2M 용액을, 혼합물의 온도를 약 5℃ 미만으로 유지하기 위한 속도로 첨가할 수 있다. 알릴마그네슘 브롬화물 용액의 첨가 후에, 플라스크를 천천히 실온으로 데울 수 있다.

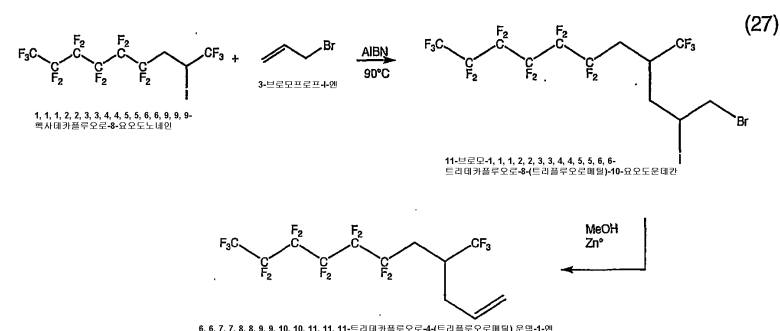
백색 분말 현탁액이 반응동안에 형성될 수 있고 흡입 여과법에 의해 제거하여 필터 케이크를 형성할 수 있다. 필터 케이크는 100 mL의 THF로 세척되고, 여과액을 모으고 3 내지 5 mL의 물을 첨가하여 어떠한 남아있는 알릴마그네슘 브롬화물을 파괴할 수 있다. THF는 증류되어 버리고 나머지 용액을 물로 세척할 수 있다. 유기층 (90.7 그램) MgSO₄로 건조시키고 40℃-41℃/5 Torr에서 약 63 그램의 63.5% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트) R_F- 중간체 6, 7,7,7-테트라플루오로-4-(2,3,3,3-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 프로필)- 6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔을 분리시킬 수 있다.

상기 개략도 (25)에서 더욱 개시되는 바와 같이, 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2, 3,3, 3-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 프로필)-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔이 변경되어 또다른 R_F-중간체를 제조할 수 있다. 상기 개략도를 참조하여, 9 인치 Pen-Ray® Hg 램프, 압력 게이지, 교반기, 및 덩 튜브가 구비된 100 mL 압력 튜브 안으로 60 그램 (0.14 moles)의 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2, 3,3, 3-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 프로필)-6-(트리플루오로메틸) 헵트-1-엔을 첨가할 수 있다. 튜브를 밀봉하고 가스질 무수HBr을 시스템 안으로 버블링하여 101.37kPa 내지 308.27kPa의 압력을 유지할 수 있다. 튜브는 압력이 감소하는 것을 멈출때까지 Pen-Ray 램프로 조사할 수 있다. 혼합물을 그후 물로 한번 세척하고 10% 수성 이탄산 나트륨으로 한번 세척할 수 있다. 유기층은 92.7% (가스 크로마토그래피에 의한 면적 퍼센트)만큼 고도로 분석할 수 있고 MgSO₄로 건조시키고 73℃-74℃/3.1 Torr에서 증류될 수 있다.



상기 개략도 (26)를 참조하면, 열전쌍, 교반기, 및 환류 응축장치가 구비된 250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 71.05 그램 (0.13 mole)의 R_F-중간체 1,1, 1,2, 8,9, 9, 9-옥타플루오로-2, 8-비스 (트리플루오로메틸)-4-요오도옥테인을 첨가할 수 있고, 그후 얼음 조에서 0℃로 냉각시킬 수 있다. 3 시간의 기간에 걸쳐 150mL 압력 균등화된 첨가 깔대기로 디에틸에테르중의 약 121.37 그램 (0.14 mole)의 1. 0M 알릴마그네슘 브롬화물을 적가할 수 있다. 첨가 후에, 용액을 점차적으로 실온으로 데우고 48시간동안 유지할 수 있다. 혼합물을 그후 탈이온수로 식히고 유기층 옷물을 가만히 따라내고 MgSO₄ 위에서 건조시킬 수 있다. 미정제 R_F-중간체 8,9, 9,9-테트라플루오로-4-(2, 3,3,3-테트라플루오로-2-(트리플루오로메틸) 프로필)-8-(트리플루오로메틸) 논-1-엔을 질량 분석법에 의해 평가될 수 있다 (m/z 462 (M⁺), 420.1 (M⁺-42), 279.1 (M⁺-183)).

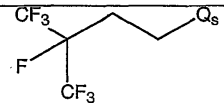
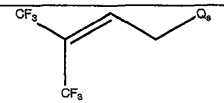
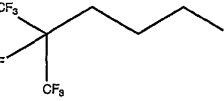
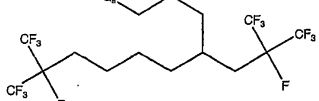
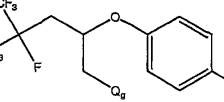
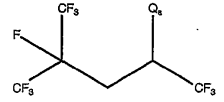
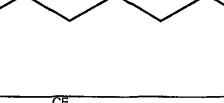
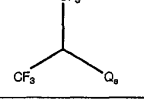
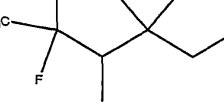
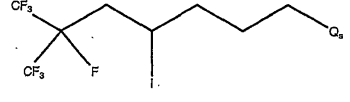
추가 구체예에 따르면, 1,1, 1,2, 2,3, 3,4, 4,5, 5,6, 6,9, 9, 9-헥사테카플루오로-8-요오도노네인과 같이 위에서 기술된 텔로머를 포함하여 R_F-중간체는 하기 개략도 (27)에 따라서 변경될 수 있다.



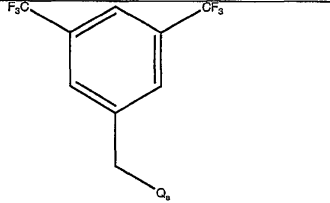
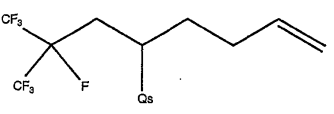
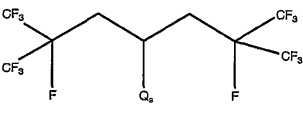
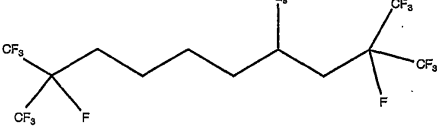
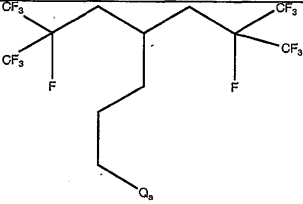
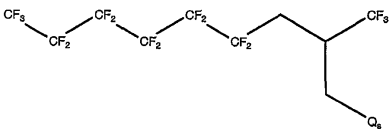
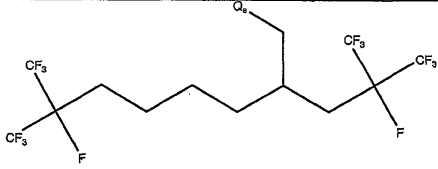
개시의 구체예는 위에서 기술된 R_F 부분을 포함하는 R_F-계면활성제 조성물을 제공한다. 대표적인 R_F-계면활성제 조성물은 R_F-Qs라고 부를 수 있다. 적어도 2개의 부분을 갖는 시스템에서, R_F은 시스템의 첫번째 부분에 대해서 Qs보다 더 큰

친화력을 가질 수 있고, Qs는 R_F보다 시스템의 두번째 부분에 대해서 더 큰 친화력을 가질 수 있다. 시스템은 액체/액체 시스템, 액체/가스 시스템, 액체/고체 시스템, 및/또는 가스/고체 시스템을 포함할 수 있다. 액체/액체 시스템은, 예를 들어, 물을 포함하는 적어도 한 부분과 물을 포함하는 부분에 비해서 소수성인 또다른 액체 부분을 갖는 시스템을 포함할 수 있다. 액체/액체 시스템은 또한 탄화수소 액체 시스템과 같이 물이 시스템의 일부가 아닌 시스템을 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서, R_F는 Q에 비해서 소수성이 될 수 있고, 및/또는 Qs는 R_F에 비해서 친수성이 될 수 있다. R_F는 소수성이 될 수 있고 Qs는 예를 들어 친수성이 될 수 있다. 소수성 부분은 R_F-계면활성제의 꼬리로 불릴 수 있고, 친수성 부분은 R_F-계면활성제의 헤드로 불릴 수 있다. R_F-계면활성제는 플루오르를 함유하는 꼬리 또는 소수성 부분을 갖는 그러한 계면활성제를 포함할 수 있다. R_F-계면활성제 꼬리 또는 소수성 부분은 R_F 부분으로 불릴 수 있고, R_F-계면활성제 헤드 또는 친수성 부분은 Qs 부분으로 부를 수 있다. R_F-계면활성제의 예는 하기 표 4의 것들을 포함한다.

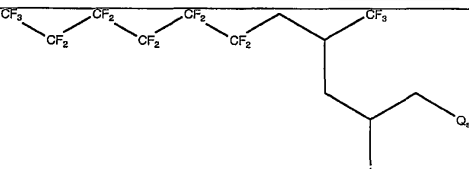
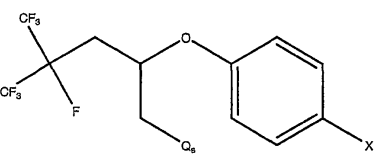
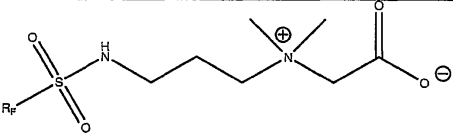
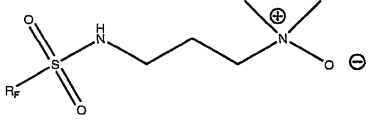
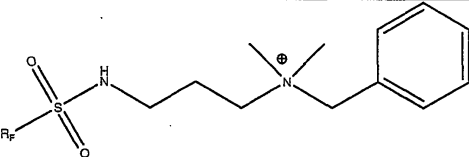
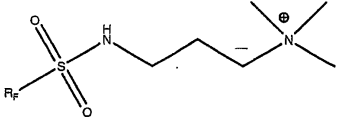
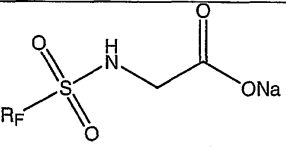
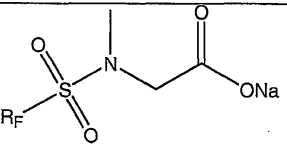
[표 4-1]

RF-계면활성제	
	
	
	
	
	

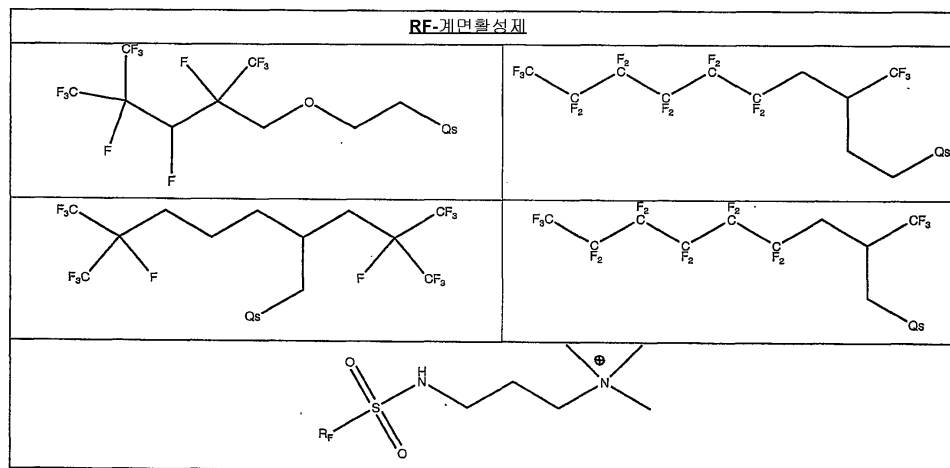
[표 4-2]

RF-계면활성제	
	
	
	
	

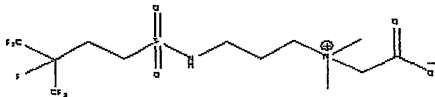
[표 4-3]

RF-계면활성제	
	
	
	
	

[표 4-4]



R_F-계면활성제는 또한 다음을 포함할 수 있다



NMR : ¹H (D6-DMSO, 300 MHz) δ 1.8 (m, 2H), 2.6 (m, 2H), 3.0 (m, 2H), 3.1 (bs, 6H), 3.6 (m, 2H), 3.9 (m, 4H), 7.9 (bs, 1 H) ; ¹³C (D6-DMSO, 75 MHz) δ 22.6, 22.9, 23.1, 43.1, 50.0, 60.8, 64.4, 88-93 (ds), 114.5-126. 5 (qd); 및 ¹⁹F(CFC13, D6-DMSO, 282 MHz) δ-76. 4 (d, 6.95 Hz, 6F), -183. 4 (m,1 F)

개시의 구체예에 따르면, R_F-계면활성제 제조 방법이 제공된다. 대표적인 R_F-계면활성제 제조 방법은 R_F-중간체 이룰테면 위에서 기술된 적어도 2개의 -CF₃ 기를 갖는 R_F-중간체를 제공하는 것을 포함한다. 대표적인 R_F-중간체는 R_F-Qg을 포함할 수 있고 예를 들어 Qg 는 R_F-계면활성제의 Qs 부분에 나중에 부착하도록 설계된다. 계면활성제를 제조하기 위한 대표적인 방법은 둘다 참조에 의해 본원에 포함되는 German Offen. 1,924, 264 및 미국 특허 3,721, 706에서 찾을 수 있다. R_F-계면활성제를 제조하기 위한 대표적인 방법은 아래에 기술된다.

도 7를 참조하면, R_F-중간체를 예를 들어, 적어도 하나의 플루오르 원자를 포함하는 RF-중간체와 반응시켜 R_F-계면활성제를 형성하는 것을 포함하는 공정을 수행하도록 구성될 수 있는 시스템 (70)이 나타난다. 시스템 (70)은 반응기(71)과 (75)를 포함한다. 반응기 (71)은 R_F-중간체 (72)를 라디칼 시약 (73)에 노출시키도록 구성될 수 있다. 대표적인 구체예에서, R_F-중간체(72)는 R_F 부분, 이룰테면 위에서 기술한 것들을 포함할 수 있다.

시약(73)은 예를 들어, HSCH₂CO₂H를 포함할 수 있다. R_F-중간체(72)는 라디칼 기폭제, 이룰테면 AIBN의 존재하에서 시약 (73)에 노출되어 예를 들어, R_F-중간체(74) 이룰테면 R_F-C₃H₆-S-CH₂CO₂H를 제조할 수 있다.

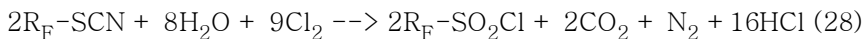
대표적인 구체예에서, 반응기 (75)는 R_F-중간체(74) 및 시약(76)을 조합하여 R_F-계면활성제(77)를 제조하도록 구성될 수 있다. 시약(76)은 HO(CH₂CH₂O)_n-CH₃을 포함할 수 있고 R_F-계면활성제(77)는 예를 들어 n이 적어도 1인 R_F-C₃H₆-S-CH₂C(O)(CH₂CH₂)_nCH₃를 포함할 수 있다.

또다른 예로서, 시약 (73)은 라디칼 기폭제 및/또는 에틸렌(CH₂=CH₂)을 포함할 수 있다. 반응기(71) 내에서 R_F-중간체 (72)를 시약(73)에 노출시킬때, 예를 들어 R_F-중간체(74), 이룰테면 R_F-CH₂CH₂I⁺N(CH₃)₃이 제조될 수 있다. 반응기

(72)는 R_F -중간체(74)를 시약(76)에 노출시켜 R_F -계면활성제 (67)를 형성하도록 구성될 수 있다. 시약(76)은 예를 들어 피리딘을 포함할 수 있다. RF-계면활성제(77)는 RF-계면활성제 이블테면 R_F -Qs를 포함할 수 있고, Qs 는 예를 들어, 4 차 암모늄 이온 이블테면 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ 을 포함할 수 있다.

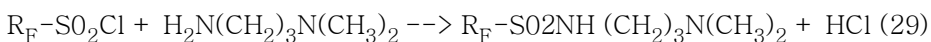
또다른 구체예에 따르면, 헤테로할로겐화 R_F -중간체 이블테면 요오드 RF-중간체를, 예를 들어, 칼륨 티오시아네이트와 반응시킴으로써 R_F -중간체는 티오시아네이트 RF-중간체 이블테면 R_F -SCN로 변환될 수 있다. 촉매로서 아세트산을 사용하여 반응이 무수 에탄올에서 수행될 수 있다. R_F -중간체와 비교할때 30% 몰 초과량의 KSCN이 사용될 수 있다. 에탄올, 아세트산, R_F -중간체, 및 KSCN는 반응 용기에 채워지고, 환류까지 가열하고, 반응이 완료될때까지 거기서 유지할 수 있다. 반응 혼합물을 가스 크로마토그래피에 의해 R_F -중간체에 대해 분석함으로써 반응 진행을 모니터링할 수 있다. 반응 완료시에, 형성된 KI는 반응 혼합물을 여과되고, 에탄올을 증발시키고, 티오시아네이트 R_F -중간체는 2번 고온수(70 °C)로 세척할 수 있다. 시약 (73)은 위에서 기술한 KSCN, 에탄올 및 아세트산의 혼합물을 포함한다. R_F -중간체는 약 83°C의 온도 및/또는 환류 온도에서 혼합물에 노출되어 중간체(74) 이블테면 R_F -SCN를 제조할 수 있다.

R_F -중간체(74)는 그후 시약(76)에 노출되어 중간체 (77)를 형성할 수 있다. 대표적인 반응 순서로 (28) 아래에 나타낸 바와 같이 R_F -중간체(74), 이블테면 R_F -SCN는 습윤 염소처리하여 R_F -중간체의 염화술포닐을 제공하였다.



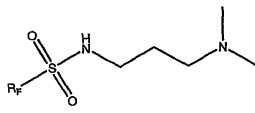
용매로서 R_F -SCN, 물, 및 아세트산을 반응기(75)에 채울 수 있다. 반응기(75)에서 혼합물의 온도는 20°C 내지 30°C에서 유지되는 동안 30분 증가분으로 염소가 반응 용기에 첨가될 수 있다. 염소 첨가의 각각의 30분의 끝에, 0.314 그램의 물을 반응기(75)에 첨가할 수 있다. 첨가되는 각각의 그램의 염소에 대해서, R_F -SCN의 몰당 4.5 moles 을 첨가할 수 있다. 이 양이 첨가될때, 반응기(75) 내의 혼합물은 표본추출하고 가스 크로마토그래피에 의해 R_F -SCN에 대해서 분석할 수 있다. 반응이 완료될 때, 반응기(75)내의 혼합물은 클로로포름과 함께 65% (wt/wt) R_F -SO₂Cl 으로 희석되고, 약 40°C로 가열되고 40°C 물의 그것의 부피로 2번 세척할 수 있다. 세척 후에, 세척된 혼합물은 Dean Stark 트랩을 사용하여 물의 공비혼합 증류에 의해 건조될 수 있다. Karl Fischer 적정을 사용하여 물의 양을 결정할 수 있다. 물 함량은 0. 1%미만이 될 수 있다. 위에서 기술한 바와 같이, 시약(76)은 Cl₂, H₂O 및 아세트산의 혼합물을 포함할 수 있다. R_F -중간체 (74)는 약 30°C 내지 40°C의 온도에서 혼합물에 노출되어 R_F -중간체 (67), 이블테면 R_F -SO₂Cl를 제조할 수 있다.

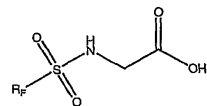
도 8을 참조하면, 추가의 구체예에서, R_F -중간체, 예를 들어, 시스템(70)에서 제조된 것들, 이블테면 R_F -중간체(77)로부터 R_F -계면활성제를 제조하도록 구성된 시스템(80)이 나와있다. 시스템(80)은 반응기(81)과 (82)를 포함할 수 있다. 반응기(81)은 R_F -중간체(83), 이블테면 위에서 기술된 R_F -중간체(77)를, 시약(84)에 노출하도록 구성될 수 있다. R_F -중간체 (83)은 예를 들어 위에서 기술된 일반식 R_F -SO₂Cl를 가질 수 있다. 대표적인 구체예에서, R_F -중간체(83)를 시약(84)에 노출하는 것은 중간체(83)를 에스테르화하여 술포아미도아민을 포함할 수 있는 RF-중간체(85)를 형성할 수 있다. 디메틸아미노프로필아민 (H₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂, DMAPA)은 대표적인 반응 개략도 (29)에서 나타내고 아래에서 기술한 바와 같이 중간체(83)를 에스테르화하는데 사용될 수 있다.

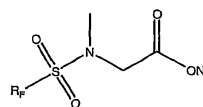


환류시 클로로포름 용액에서 에스테르화가 수행될 수 있다. 용매와 반응물은 중량 물에 의해 적어도 0. 1%미만을 갖게 건조될 수 있다. DMAPA는 냉각조에 담글 수 있는 반응기(81)에서 에서 클로로포름에 1.5 배 그것의 부피로 용해될 수 있다. 반응기(81)의 내용물의 온도를 50°C미만에서 유지하면서 클로로포름 용액중의 DMAPA 몰 당량의 65%(wt/wt) R_F -SO₂Cl을 반응기 (81) 첨가할 수 있다. 첨가가 완료될때, 내용물의 온도를 올려 환류시키고 5 시간동안 환류에서 유지할 수 있다. 반응기(81) 내용물은 그후 60 °C로 냉각될 수 있고 동일한 부피의 60°C 물로 3 번 세척할 수 있다. 남아있는 클로로포름은 진공 하에서 제거할 수 있고, 순수한 생성물을 90°C 물로 2번 세척할 수 있다. 세척된 순수한 생성물을 표본추출하고 1차 아민에 대해 특이적인 습윤 화학법을 사용하여 자유 DMAPA에 대해 분석할 수 있다.

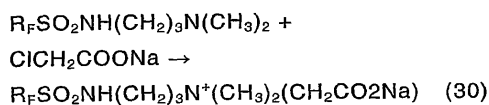
대표적인 구체예에 따르면, 시약 (84)은 DMAPA 및 CHCl_3 의 혼합물을 포함할 수 있다. 중간체(83)을 약 30°C - 65°C 의 온

도에서 혼합물에 노출시켜 예를 들어 와 같은 R_F -중간체(85)를 제조할 수 있다. 또다른 예로서, 시약(84)은 2-아미노아세트산 및 CHCl_3 의 혼합물을 포함할 수 있고 중간체(83)는 약 30°C - 65°C 사이의 온도에서 혼합물

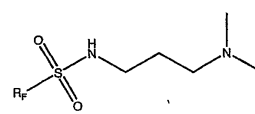
에 노출되어 와 같은 R_F -중간체(85)를 제조할 수 있다. 시약(84)은 또한 2-(메틸아미노) 아세트산과 CHCl_3 의 혼합물을 포함할 수 있고 중간체(83)은 약 30°C - 65°C 사이의 온도에서 혼합물에 노출되어

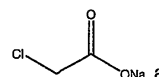
와 같은 중간체(85)를 제조할 수 있다.

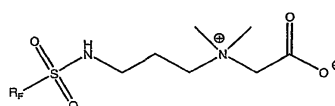
중간체(85)는 그후 대표적인 반응 순서 (30)에서 나타내고 아래에서 기술한 바와 같이 반응기(82)내에서 예를 들어, 나트륨 모노클로로아세테이트와 같은 아세테이트 시약으로 베타인화되어 R_F -계면활성제(87), 이를테면 양성 R_F -계면활성제 $\text{R}_\text{F}-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})$ 를 수득할 수 있다.



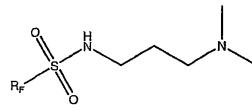
술폰아미드를 충분한 무수 에탄올에 용해되어 40% (wt/wt) 용액을 제공할 수 있다. 동일한 몰량의 나트륨 모노클로로아세테이트를 40% (wt/wt) 용액을 함유하는 반응기 (82)에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 그후 8 시간동안 환류될 수 있고 그후 표본추출되고 자유 OH^- 에 대해서 적정할 수 있다. 만일 OH^- 가 $1.5 \times 10^{-3} \text{ eq.}$ 보다 더 크면, 혼합물은 추가 시간동안 환류되고 재분석된다. 자유 OH^- 가 $1.5 \times 10^{-3} \text{ eq}$ 미만일때까지 이 순서가 반복될 수 있다. 만일 2개의 이어지는 표본추출에서 OH^- 의 감소가 없다면, 추가 나트륨 모노클로로아세테이트를 첨가할 수 있고, 그 양은 $1.5 \times 10^{-3} \text{ eq.}$ 미만의 값으로 OH^- 를 낮추는데 필요한 양으로서 계산된다. 부산물 NaCl 은 여과될 수 있고 충분한 물이 첨가되어 주위 온도에서 부을 수 있는 용액을 제공한다.

반응기 (82)는 와 같은 중간체 (85)를 시약(86)에 노출되어 R_F -계면활성제 (87)를 형성하도록 구

성될 수 있다. 대표적인 구체예에 따르면, 시약(86)은 와 에탄올의 혼합물을 포함할 수 있다.

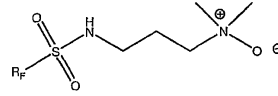
혼합물이 환류하여 예를 들어 와 같은 R_F -계면활성제(87)를 제조하는 동안 중간체(83)은 혼합물에 노출될 수 있다.

또다른 예로서, 시약(86)은 50% (wt/wt) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 과



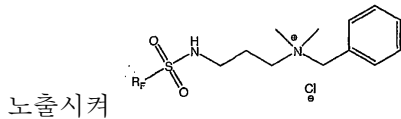
과 같은 중간체(83)의 혼합물을 포함할 수

있고, 예를 들어, 약 35°C 의 온도에서 혼합물에 노출되어



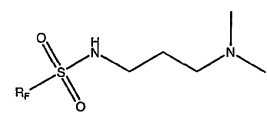
과 같은 R_F -계면활성제(87)를 제조

할 수 있다. 시약(86)은 1-(클로로메틸) 벤젠, 및 EMI54.6과 같은 중간체 (85)를 포함할 수 있고, 1-(클로로메틸) 벤젠에

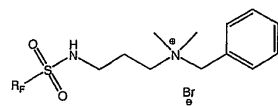


노출시켜 와 같은 R_F -계면활성제(87)를 제조할 수 있다.

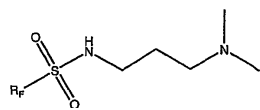
또다른 실시예에 따라서, 시약(86)은 1-(브로모메틸) 벤젠, 및



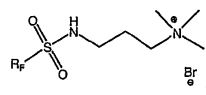
과 같은 중간체(85)를 포함할 수 있고, 1-(브로모메틸) 벤젠에 노출되어



와 같은 R_F -계면활성제 (87)를 생산할 수 있다. 또다른 예로서, 시약(86)은 브로모메테인 및

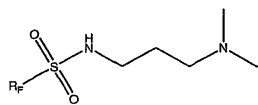


와 같은 중간체(85)를 포함할 수 있고, 브로모메테인에 노출되어

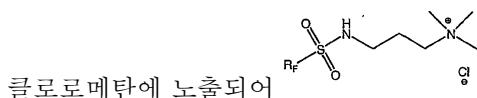


와 같은 R_F -계면활성제(87)를 제조할 수 있다.

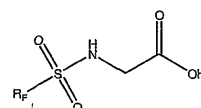
시약(86)은 또한 클로로메탄 및



와 같은 중간체(85)를 포함할 수 있고

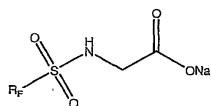


클로로메탄에 노출되어 와 같은 R_F -계면활성제(87)를 제조할 수 있다.



또다른 구체예에 따르면, 시약(86)은 또한 NaOH 과 같은 염기성 용액과 수 있고,

용액에 노출되어

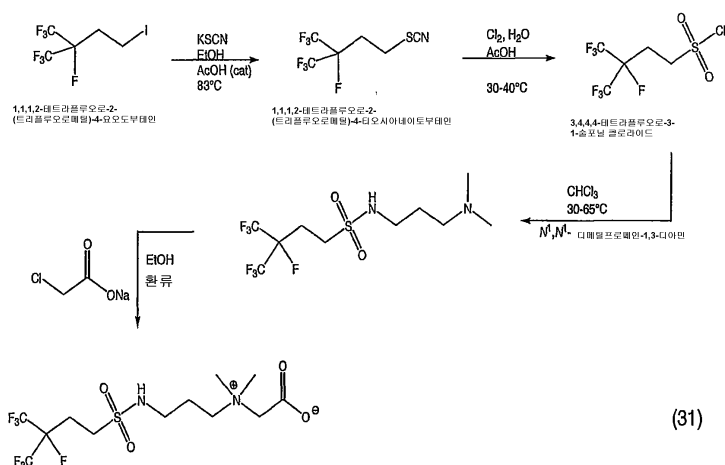


과 같은 R_F-계면활성제(87)를 제조할 수 있다.

시스템(70)과 (80)은 순서대로 조합되어 하기 개략도 (31)-(45)에 따라 R_F-계면활성제를 제조하였다. LC/MS이 화합물을 확인하는데 사용될 수 있는 곳에서, 하기 LC/MS 매개변수의 표 5가 사용될 수 있다.

[丑 5]

LC-MS	
칼럼 타입 :	Phenomenex Luna C18 칼럼 , 5 마이크로미터
칼럼 크기 :	2 x 50 mm
칼럼 온도 :	25 °C
구배 펌프	Agilent 1100 Quat Pump G1311A
검출기:	Agilent Diode Array Detector G13115B
검출기 파장 :	250 nm (360 nm 에 대해 참조됨)
질량 검출기 :	Agilent 1100 MSD G1946C
공급원:	Electrospray Positive Ion
프래그멘터:	80
소프트웨어	ChemStation Rev A.08.03
농도:	Ca 100 ppm
인젝터 :Rheodyne	10 마이크로리터
용출 타입 :	구배
유속 :	0.3mL/min
이동 상 :	A: 물 (JT Baker HPLC 등급) w/ 0.05% HCO ₂ H B:아세토니트릴w/ 0.05% HCO ₂ H
구배 조건 :	90:10 A:B 가 6분 후에 100%B로 증가하고 그후 4분동안 100%B에서 유지된다

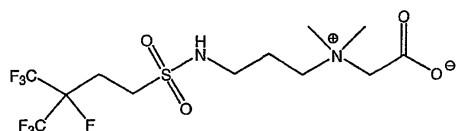


상기 개략도 (31)에 따르면, 1,1, 1, 2-테트라플루오로-4-요오도-2- 트리플루오로메틸-부테인 (100 그램)과 칼륨 티오시아네이트 (39 그램)의 혼합물이 55 mL의 에탄올과 1 mL의 아세트산에 용해될 수 있고 가열되어 환류될 수 있고, 거기서 그것을 며칠동안 환류시킬 수 있다. 혼합물은 실온으로 냉각될 수 있고 진공하에서 건조 상태로 농축될 수 있다. 건조 고체에 탈이온수(100mL)을 첨가할 수 있고 결과의 오일은 웃물을 따라내고 NMR 분석에 의해 1,1, 1, 2-테트라플루오로-4- 티오시아네이트-2-트리플루오로메틸-부테인 (69.9 그램, 88.4%)으로 확인될 수 있다.

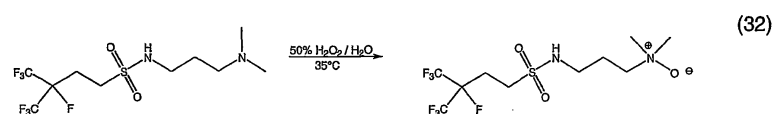
2 mL의 물을 함유하는 25 mL의 아세트산 중의 1,1, 1, 2-테트라플루오로-4-티오시아네이트-2-트리플루오로메틸-부테인 (25.5 그램)의 혼합물은 혼합물의 간헐적인 가열과 함께 40℃에서 며칠동안 염소 가스로 살포되어 이중의 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 실온으로 냉각될 수 있고 클로로포름(50mL)으로 희석된다. 유기부분은 물로 2번 세척할 수 있고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시킬 수 있다. 결과의 황색 오일은 NMR 분석에 의해 다량의 나머지 아세트산을 함유할 수 있다. 황색 오일을 클로로포름에 용해하고 물 (25mL/각각)로 2번 세척하고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시킬 수 있고 NMR 분석에 의해 4,4, 4, 3-테트라플루오로-4- 트리플루오로메틸-부테인염화술포닐 (23.8 그램, 80%)으로 확인될 수 있다.

4,4, 4, 3-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸-부테인염화술포닐 (23.8 그램)을 50 mL의 에테르에 용해하고 주위에서 20분에 걸쳐서 디메틸아미노프로필아민 (8.2g) 및 11.2 mL의 트리에틸아민 (TEA)의 용액에 적가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 에틸 아세테이트(100mL)와 물(150mL) 사이에서 분할될 수 있다. 유기층을 분리시키고 포화된 중탄산염 용액(50mL) 및 식염수(50mL)으로 세척하고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 황색 반 고체로 농축시킬 수 있다. NMR 및 LC/MS 분석은 황색 반 고체가 모노와 비스 술포네이트 재료의 혼합물이 될 수 있다는 것을 나타낼 수 있다. 반 고체는 헥세인에서 분말화되고, 여과된 고체는 NMR 분석에 의해 3,4, 4, 4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-부테인-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (9.9 그램)로 확인될 수 있다.

3,4, 4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-부테인-1-술포산 (3- 디메틸아미노-프로필)-아미드 (10 그램)은 3.2 그램의 나트륨클로로아세테이트를 함유하는 50 mL의 에탄올에 용해하여 혼합물을 형성하고 밤새 환류될 수 있다. 혼합물을 여과하고, 진공하에서 농축시키고, 클로로포름을 사용하여 2번 증류하여 NMR 분석에 의해

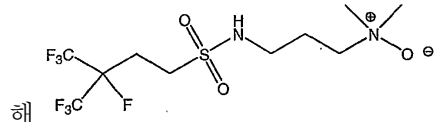


를 수득할 수 있다. 생성물을 60 °C 및 0.1 Torr에서 Kugelrohr에 넣고 얇은 황색 발포 유사 고체 (10 그램, 84%)를 수득할 수 있다.

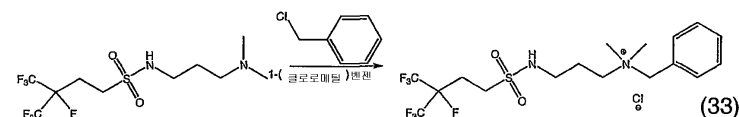


상기 개략도 (32)에 따라, 3,4, 4,4-테트라플루오로-3- 트리플루오로메틸-부테인-1-술포산(3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (9 그램)을 20 mL의 에탄올과 3.5 mL의 물에 용해하고 5.9 mL의 50% (wt/wt) 과산화수소로 처리할 수 있다. 결과의 혼합물은 35℃로 밤새 가열할 수 있고 반응은 LC/MS 분석에 의해 완료된 것으로 결정될 수 있다.

노릿, 탈색 카본 (4 그램)을 혼합물에 첨가할 수 있고, 30 분동안 교반하고, 셀라이트를 통해 여과할 수 있다. 추가 카본 (4 그램)을 첨가 하고, 혼합물을 50℃로 가열하고, 가열된 혼합물 셀라이트를 통해 다시 여과하고, 결과의 필터 케이크를 에탄올로 세척하고, 조합된 여과액을 진공하에서 농축시켜 백색 고체를 남길 수 있다. 백색 고체는 NMR 및 LC/MS 분석에 의

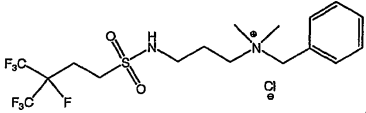


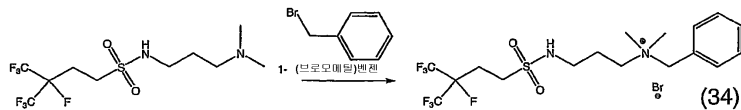
로 확인될 수 있다. 백색 고체는 Kugelrohr에서 45℃ 및 0.1 Torr에서 건조되어 NMR 분석에 의해 8.7 그램 (92%) 생성물을 제공할 수 있다.



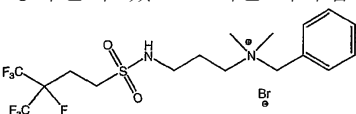
상기 개략도 (33)에 따르면, 5.0 그램의 3,4, 4, 4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸 부테인-1-술포산-(3-디메틸아미노-프로필) 아미드는 교반 막대, 환류 응축장치 및 열전쌍이 구비된 3구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 15 mL의 t-부틸 메틸 에테르에 용해할 수 있다. 1.75 그램의 벤질 클로라이드를 플라스크에 첨가하여 혼합물을 형성하고 혼합물을 가열

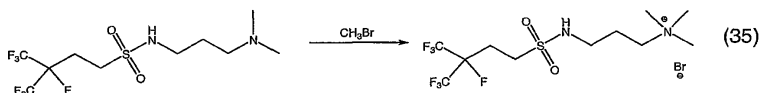
하여 환류(56℃)시키고 교반할 수 있다. 온도가 56℃에 도달할때 백색 침전물이 형성될 수 있다. 혼합물은 3 시간 후에 실온으로 냉각될 수 있다. 여과법에 의해 고체를 수집할 수 있고, 클로로포름으로 세척하고 공기 건조하여 NMR에 의해 확인

될때 2.83 그램의  , 를 수득할 수 있다.

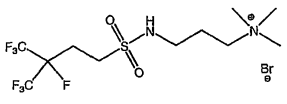


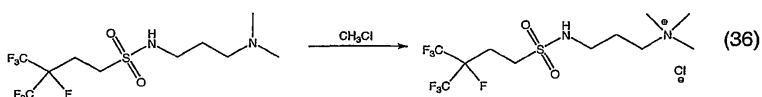
상기 개략도 (34)에 따라, 5.0 그램의 3,4, 4, 4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸부테인-1-술폰산-(3-디메틸아미노-프로필) 아마이드는 교반 막대, 환류 응축장치 및 열전쌍이 구비된 3구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 15.0 mL의 t-부틸 메틸 에테르에 용해할 수 있다. 벤질 브롬화물 (2.36 그램)을 플라스크에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있고 혼합물을 환류(56℃)로 가열하고 2시간동안 교반할 수 있다. 혼합물의 온도가 56℃에 도달할때 백색 침전물이 형성될 수 있다. 혼합물은 2 시간에 너무 두꺼워서 교반할 수 없을 수 있다. 혼합물은 실온으로 냉각될 수 있고 고체를 여과법에 의해 수집하고

45℃에서 밤새 진공 오븐에서 건조시켜 NMR에 의해 6.24 그램 (99.6%)  , 을 수득할 수 있다.

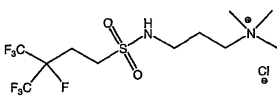


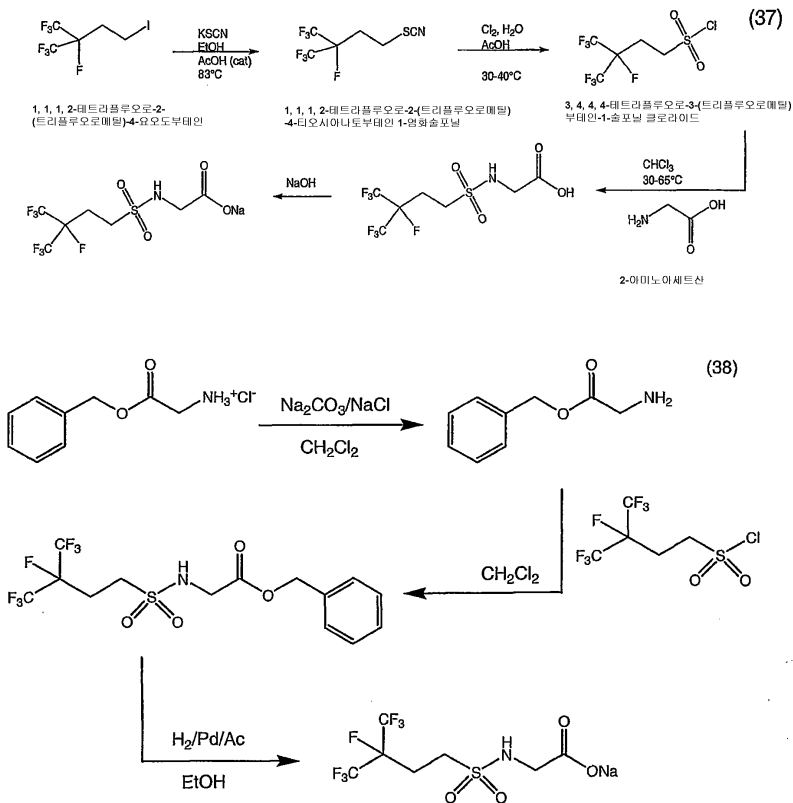
상기 개략도 (35)에 따르면, 10.0 그램의 3,4, 4, 4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸 부테인-1-술폰산-(3-디메틸아미노-프로필) 아마이드를 테플론 라이닝된 캡을 갖는 25 x 250mm 배양 튜브에서 디에틸 에테르중의 브로모메테인의 2.0M 용액의 13.8 mL에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 4시간동안 45℃로 가열하여 두꺼운 침전물을 형성할 수 있다. 혼합물을 실온으로 냉각될 수 있고 여과법에 의해 수집된 고체 및 진공하에서 건조하여 백색 고체를 수득하고 이것

은 LC/MS에 의해 7.46 그램 (59.9%)  으로 확인될 수 있다.



상기 개략도 (36)에 따라, 5.0 그램의 3,4, 4, 4-테트라플루오로-3- 트리플루오로메틸 부테인-1-술폰산-(3-디메틸아미노-프로필) 아마이드를 교반 막대, 환류 응축장치 및 열전쌍이 구비된 3구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 t-부틸 메틸 에테르중의 클로로메탄의 1.0M 용액의 13.8 mL에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 환류(56℃)까지 가열하고 4시간동안 교반하여 더 무거운 침전물을 형성하고 이것을 여과하여 0.56 그램의

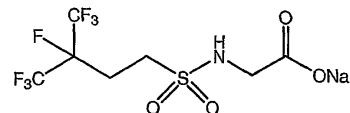
 을 수득하고 이것을 NMR에 의해 확인할 수 있다. R_F-계면활성제는 또한 하기 개략도 (37)에 따라 제조될 수 있다



상기 개략도 (38)에 따라, 9.68 그램의 글리신 벤질 에스테르 하이드로클로라이드는 100 mL의 염화메틸렌과 200 mL의 15%(wt/wt) 수성 탄산나트륨과 식염수의 1: 1 용액 사이에서 분할할 수 있다. 층을 분리시키고 바닥 유기 층을 200 mL의 1: 1 용액의 15%(wt/wt) 수성 탄산나트륨 및 식염수로 세척할 수 있다. 층을 다시 분리시킬 수 있고, 유기층 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고 진공하에서 농축시켜 NMR에 의해 벤질 글리시네이트로 확인된 5.42 그램 (68.3%)의 밝은 황색 오일을 수득할 수 있다.

질소 입구 및 열전쌍과 함께 교반 막대, 첨가 깔대기가 구비된 3구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 15.0 mL의 염화메틸렌중의, 위에서 증명된 5.421 그램의 벤질 글리시네이트의 용액은, 얼음 조에서 0°C-5°C로 냉각될 수 있다. 15.0 mL의 염화메틸렌중의, 위에서 증명된 바와 같은 4.75 그램의 3,4, 4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸부테인-1-염화술포닐의 또다른 용액을 반응 온도 < 5°C, (15 min., Tmax=3.5°C)를 유지하기 위한 속도에서 질소하에서 적가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 1 시간동안 < 5°C에서 교반할 수 있다. 혼합물을 여과할 수 있고 고체를 25 mL의 염화메틸렌로 3번 세척할 수 있다. 고체를 NMR에 의해 3,4, 4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-1-부테인-1-술포닐아미노)-아세트산 벤질 에스테르로 확인할 수 있다.

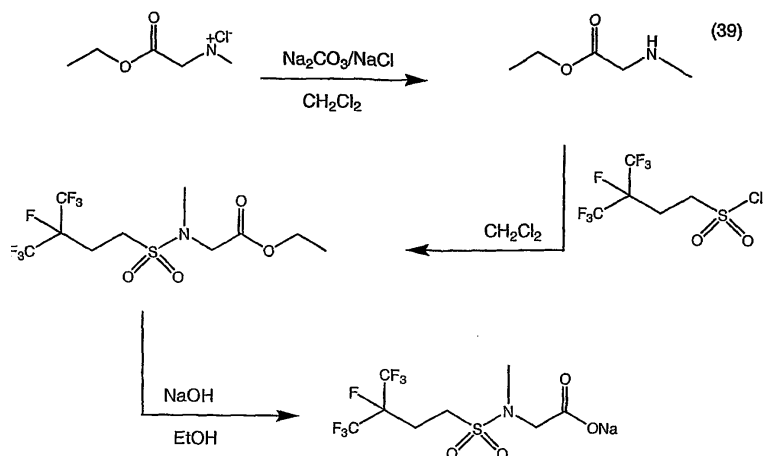
3,4, 4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-1-부테인 1-술포닐아미노)-아세트산 벤질 에스테르 (1.0 그램)는 250 mL Parr 병에서 10 mL의 에탄올에 용해할 수 있다. 카본 위 팔라듐(10% (wt/wt), 50%(wt/wt) 물 Degussa 타입 E101, 0.2 그램),을 병에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 병을 418 kPa에서 Parr 셰이커에 넣고 밤새 흔들었다. 혼합물을 질소로 살포하고 셀라이트의 얇은 패드를 통해 여과할 수 있다. 20 mL의 에탄올로 셀라이트를 3번 행구고, 1.18 mL의 수성 2N 수산화나트륨 용액을 조합된 여과액에 첨가하고 교반할 수 있다. 여과액을 진공하에서 농축시키고 건조시켜 0.803 그램



(95.7%)의 백색 고체 원하는 생성물을 수득하고 이것을 NMR에 의해

으로 확인될 수 있

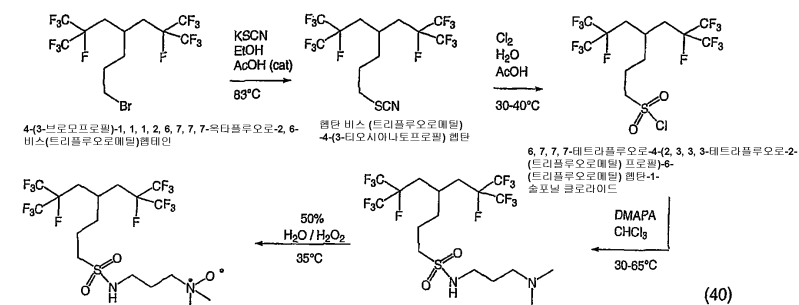
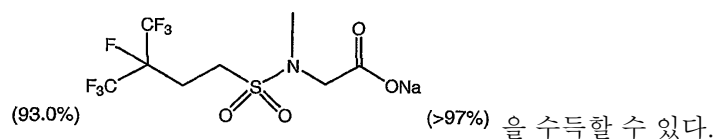
다.



상기 개략도 (39)에 따라서, 사르코신 에틸 에스테르 하이드로클로라이드(7.68 그램)은 100 mL의 염화메틸렌과, 200 mL의 15%(wt/wt) 수성 탄산나트륨과 식염수의 1 : 1 용액 사이에서 분할될 수 있다. 층을 분리시키고 바닥 유기 층을 200 mL의 15% (wt/wt) 수성 탄산나트륨과 식염수의 1 : 1 용액으로 세척할 수 있다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과시키고 진공하에서 농축시켜 5.45 그램 (93.0%)의 무색의 오일을 수득할 수 있고 이것은 NMR에 의해 사르코신 에틸 에스테르로 확인될 수 있다.

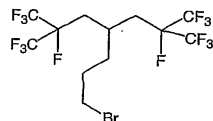
질소 입구, 및 열전쌍과 함께 교반 막대, 첨가 깔대기를 갖는 3구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 20.0 mL의 염화메틸렌 중의 사르코신 에틸 에스테르의 용액의 5.45 그램을, 얼음 조에서 0°C-5°C 로 냉각시킬 수 있다. 20.0 mL의 염화메틸렌 중의 위에서 기술한 바와 같은 6.91 그램의 3,4, 4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸 부테인-1-염화술포닐의 용액을 첨가하고, 반응 온도<5°C, (45 min., T_{max}=2.1°C)를 유지하기 위한 속도로 질소하에서 적가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 3시간동안 <5°C, (T_{max}=3.7°C) 교반하고 20 mL의 5% (wt/wt) 수성 HCl 용액으로 2번 그리고 식염수로 한번 세척할 수 있다. 유기층을 회분시키고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 7.78 그램의 밝은 황색 오일을 수득하고 이것을 Kugelrohr위에 놓고 50°C, 0.01 Torr로 가열하여 낮게 끓는 불순물을 제거하고 NMR에 의해 [메틸-(3, 4,4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-부테인-1-술포닐)-아미노]-아세트 에틸 에스테르 (> 96%)로서 확인할 수 있다.

25.0 mL의 에탄올중의 [메틸-(3, 4,4,4-테트라플루오로-3-트리플루오로메틸-부테인-1-술포닐)-아미노]-아세트 에틸 에스테르의 6.8 그램의 용액을 단일 구, 100mL 둥근 바닥 플라스크에서 1 당량의 2N 수산화나트륨(9.0mL)으로 처리하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 진공하에서 농축하고, 50°C, 0.01 Torr에서 30분동안 Kugelrohr에 놓고 NMR에 의해 6.21 그램



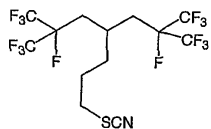
상기 개략도 (40)에 따르면, 상기 개략도 (24)에 따라 제조된 (876 그램), 및 칼륨 티오시아네이트 (255 그램)의 용액을 에탄올 (880mL) 및 아세트산 (35mL)에 용해하고 가열하여 환류시키고 그후 약 2.5 시간동안 환류하여 이중의 혼합물을 형성하고 이것을 실온으로 냉각시키고 진공하에서 황색 반-고체로 농축시킬 수 있다. 반-고체는 염화메틸렌(1L)과 탈이온

수(1L) 사이에서 분할될 수 있고, 수성 상을 메틸렌클로라이드 (500mL)로 추출하고 유기층을 조합하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 황색 오일로 농축시킬 수 있다. 황색 오일은 간략하게 실온 및 0.1 Torr에서

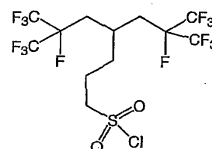


Kugelrohr에서 놓고 NMR에 의해 828.3 그램 (99.3%)의 97%

을 수득할 수 있다.



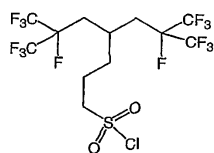
(828.3 그램)은 아세트산 (828mL)에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 33mL 탈이온수로 처리하고 염소로 살포하고 물의 추가 처리와 함께 40℃로 밤새 가열할 수 있다. 혼합물의 온도는 50℃로 증가될 수 있고 염소 살포와 함께 추가의 몇일동안 계속해서 가열하여 대략 80% 완료를 달성될 수 있다. 혼합물을 실온으로 냉각될 수 있고 염화메틸렌 (2L) 및 탈이온수 (2L)를 사용하여 식힐 수 있다. 유기층을 탈이온수 (1L 각각)로 세번 세척할 수 있다. 유기층은 그후 황산 마그네슘 위에서 밤새 건조할 수 있다. 건조된 유기 층을 여과할 수 있고 진공하에서 무색의 오일 (862.4 그램)로 농축시키고, 오일을 아세트산(850mL)중에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 이 혼합물을 염소 살포와함께 50℃로 가열할 수 있고, 일단 반응이 50℃에 도달하면 탈이온수 (33mL)을 첨가할 수 있다. 혼합물은 실온으로 냉각시키고 염화메틸렌 (2L) 및 탈이온수 (1L)를 사용하여 식힐 수 있다. 유기층을 탈이온수(1L 각각)로 세번 세척할 수 있고 그후 황산 마그네슘 위에서 밤새 건조할 수 있다. 건조된 유기 층을 여과할 수 있고 진공하에서 무색의 오일로(859.6 그램, 95.4%) 농



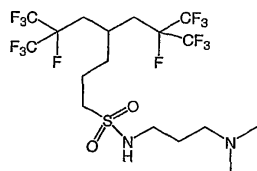
축시킬 수 있고 NMR 및 가스 크로마토그래피 분석은 (97%, 면적 퍼센트)

을 나타낼 수 있다.

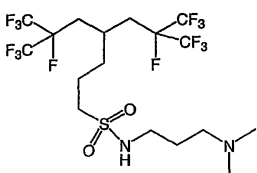
디메틸아미노프로필아민 (568mL) 및 클로로포름 (4L)을 조합하여 혼합물을 형성하고 얼음/아세톤 조를 사용하여 0℃로 냉각시키고



(839 그램)을 클로로포름 (4L)에 용해하고 혼합물에 4시간에 걸쳐 적가하고 온도 < 0℃에서 혼합물을 유지할 수 있다. 반응은 한 시간 적가후에 완료되어 황색 용액을 형성할 수 있다. 균질 황색 반응 용액은 포화된 중탄산염 (8L), 탈이온수 (8L), 및 식염수 (8L)으로 세척하고 유기층 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공에서 백색 고체로 농축시킬 수 있다. 백색 고체를 1시간동안 진공하에서 35℃에서 건조하여 NMR에 의해 899.7(95.2%, 영역 퍼센트)의



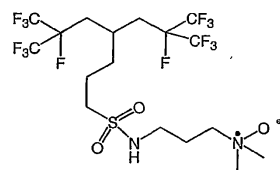
를 수득할 수 있다.



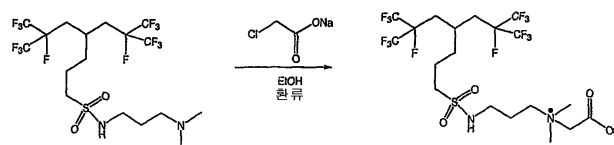
(600 그램)을 50% (wt/wt) 과산화수소(241 mL)와 함께 에탄올 (820mL) 및 물(130mL)에 용해하여 혼합물을 형성하고 35℃로 가열할 수 있다. $t_{max}=49.3^{\circ}\text{C}$ 를 갖는 발열이 관찰될 수 있다. 반응이 NMR 분석에 의해 결정될때, 혼합물을 가열한 후 한 시간에 완료될 수 있지만, LC/MS 분석에 의하면 미량의 출발 재료가 관찰될 수 있다. 혼합물을 35℃에서 2시간동안 다시 가열하여 반응을 완료할 수 있다. 탈색 카본 (135 그램) 및 에탄올 (820mL)을 혼합물에 부분으로 나누어 첨가할 수 있고 혼합물을 50℃로 가열할 수 있다. 발열이 관찰될 수 있다. 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반

시킬 수 있다. 반응을 KI 전분 테스트 스트립을 사용하여 과산화물에 대해서 테스트할 수 있고, 만일 포지티브라면, 혼합물을 50℃까지 1.5 시간동안 또는 네거티브가 될 때까지 가열할 수 있다. 혼합물을 그후 셀라이트를 통해 여과할 수 있고 셀라이트 패드를 1L 에탄올을 사용하여 세척하였다. 여과액은 백색 고체로 농축시킬 수 있고 백색 고체는 30 분동안 0.1 Torr 및 50℃에서 Kugelrohr에 놓는다. 백색 고체는 그후 50℃에서 4시간동안 진공하에서 건조하여 NMR 및/또는 LC/MS에 의해 593.8 그램 (96.6%)의 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2,3,3,3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6-트리플루오로메틸-헵탄-1-술폰일 아민을 수득할 수 있다.

6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2,3,3,3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6-트리플루오로메틸-헵탄-1-술폰일 아민 (319 그램), 에탄올 (1290 mL), 및 나트륨클로로아세테이트 (63.5 그램)을 조합하여 혼합물을 형성하고 그 혼합물을 48시간동안 환류시킨다. 48 시간후에, NMR 분석은 어떤 출발 재료도 존재하지 않는다는 것을 지시할 수 있지만, LC/MS 분석은 생성물 이온을 나타낼 수 있다. 혼합물을 여과하고 필터 케이크를 에탄올 (1 L)로 세척할 수 있다. 여과액을 오렌지 발포제로 진공하에서 농축시키고 오렌지 발포제를 0.1 Torr 및 50℃에서 1시간동안 Kugelrohr위에 놓을 수 있다. 오렌지 발포 유사 고체는 밤새 진공하에서 50℃에서 건조시켜 NMR에 의해 증명된 바와 같이 344.4 그램 (98.2%)의

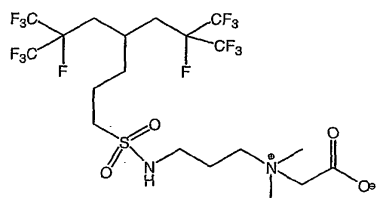


을 수득할 수 있다.

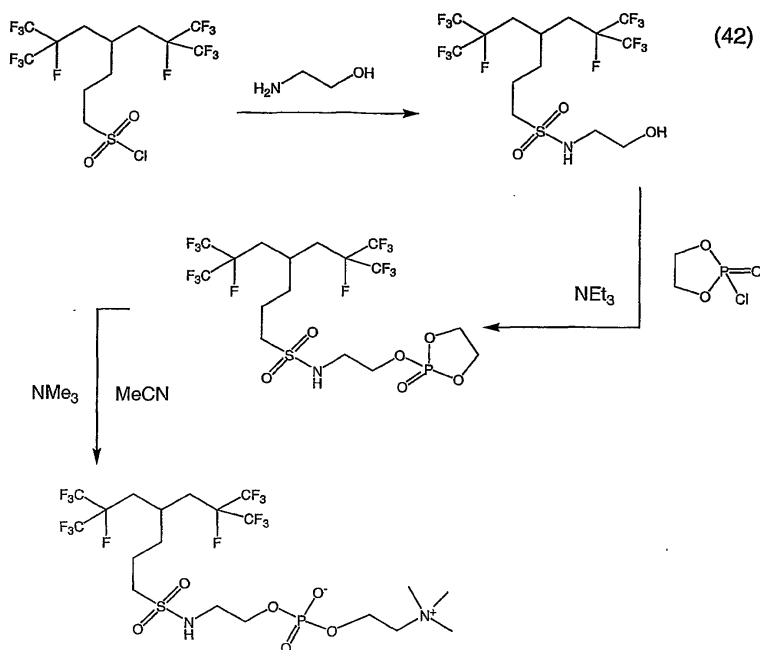


(41)

상기 개략도 (41)에 따르면, 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2,3, 3,3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6-트리플루오로메틸-헵탄-1-술폰산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (6.2 그램)는 1.23 그램의 나트륨 클로로아세테이트를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해하여 용액을 형성할 수 있다. 용액을 가열하여 환류하고 밤새 환류시킬 수 있다. 대략 2일동안 환류한 후에, 용액을 식히고, 여과하고 여과액의 용매를 밤새 진공(50℃, 1 Torr)에서 제거할 수 있다. 남아있는 고체는 NMR에 의해

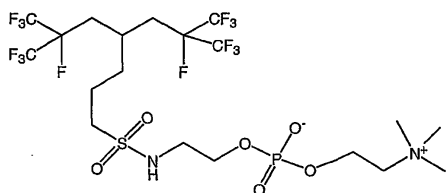


으로서 확인될 수 있다.

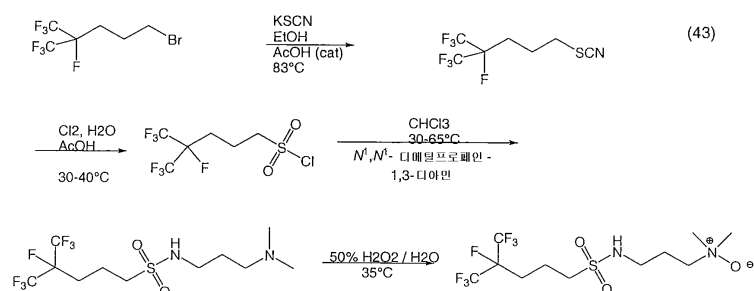


상기 개략도 (42)를 참조하여, 125mL 디클로로메탄중의 위에서 기술된 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2,3,3,3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6-트리플루오로메틸 헵탄-1-염화술포닐 (25 그램)의 용액을 디클로로메탄 (125mL)중의 에탄올아민 (17.6 그램)의 냉각된 용액 (0℃-5℃)에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 교반될 수 있고, 실온으로 데우고, 디클로로메탄(250mL)으로 희석할 수 있다. 희석된 혼합물이 탈이온수 (250mL), 5% (wt/wt) HCl (250 mL), 및 포화된 중탄산염 용액 (250mL)으로 세척될 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 NMR 분석에 의해 나머지 디클로로메탄과 에탄올아민과 함께 6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2, 3,3, 3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6-트리플루오로메틸-헵탄-1-술포산 (2-하이드록시-에틸)-아미드 (5.0 그램)를 제공할 수 있다.

6,7, 7,7-테트라플루오로-4-(2, 3,3, 3-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-프로필)-6- 트리플루오로메틸-헵탄-1-술포산 (2-하이드록시-에틸)-아미드 (5.0 그램) 및 2-클로로- [1, 3,2] 디옥사포스폴란-2-옥사이드 (0.87 mL)의 용액을 무수메탄올 (30mL)에 용해하고 얼음/수조를 사용하여 0℃로 냉각시킬 수 있다. 트리에틸아민 (0.55 mL)을 용액에 첨가하여 백색 침전물을 형성할 수 있다. 용액을 실온으로 데우고, 여과하고, 진공하에서 농축시킬 수 있다. 반응이 6 시간후에 분해되는 것으로 보일 수 있다. 벌크 용액을 여과할 수 있고 진공하에서 황색오일 (3. 3 그램)로 농축시키고 이것을 NMR 및/또는 LC/MS 분석에 의해



으로 확인할 수 있다.

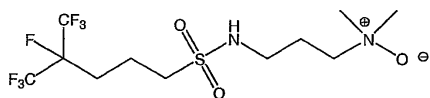


상기 개략도 (43)에 따르면, 5-브로모-1,1, 1, 2-테트라플루오로-2-트리플루오로메틸-펜테인 (25 그램)을 25 mL의 에탄올 및 0.2 mL의 아세트산에 용해하고, 10.9 그램의 칼륨 티오시아나이드를 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 약 1 내지 2.5 시간후에 실온으로 냉각시키고 진공하에서 농축시킬 수 있다. 응축액은 염화메틸렌 (100mL)와 물 (50mL) 사이에서 분할될 수 있다. 수성상을 염화메틸렌 (50mL)로 추출하고, 유기층을 조합하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 황색 오일을 수득 하고 이것을 NMR 분석에 의해 1,1, 1,2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인 (21. 7 그램, 93.9%)로서 확인할 수 있다.

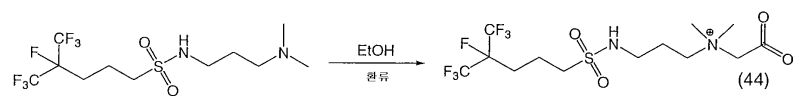
1,1, 1, 2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인을 10 mL의 아세트산과 0.4 mL의 물에 용해하고, 40℃로 가열하고 염소로 살포할 수 있다. 매 2 시간마다 3 추가 물(.4mL)처리를 첨가할 수 있고 각각의 첨가 후에 밝은 온도 발열이 주목된다. 혼합물을 살포하고 며칠동안 추가 물 처리가 첨가되어 외생 혼합물을 초래할 수 있다. 이중의 혼합물은 염화메틸렌(100mL)과 물 (25 mL) 사이에서 분할되고, 유기층 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시킬 수 있다. NMR 분석은 7. 1 그램 (74.1%)의 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4- 트리플루오로메틸-펜테인염화술포닐을 나타낼 수 있다.

4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸-펜테인염화술포닐 (7.1 그램) 을 40 mL의 클로로포름에 용해하고 40 mL의 클로로포름중의 8.6 mL의 3-디메틸아미노프로필아민의 용액에 0℃-5℃에서 45 분(Tmax=5℃)에 걸쳐 적가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 포화된 중탄산염 용액 (80 mL), 물 (80 mL), 및 식염수(80mL)으로 연속적으로 세척할 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 NMR 및 LC/MS 분석에 의해 8 그램 (93%)의 4,5,5,5-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸-펜테인-1-술포산 (3- 디메틸아미노-프로필)-아미드를 제공할 수 있다.

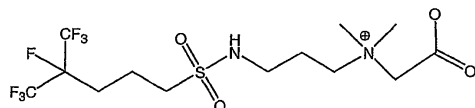
4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸-펜테인-1-술포산 (3- 디메틸아미노-프로필)-아미드 (8 그램)를 3 mL의 물 및 5.1 mL의 50% (wt/wt) 과산화수소를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해하고 결과의 용액을 35℃에서 30 분동안 가열할 수 있다. 반응을 그후 실온까지 밤새 냉각시킬 수 있다. 노릿, 탈색 카본 (10 그램) 및 에탄올 (20mL)을 첨가할 수 있고 혼합물을 50℃으로 3시간동안 가열할 수 있다. 혼합물을 셀라이트를 통해 여과할 수 있고, 필터 케이크를 90%(wt/wt)에탄올/10% (wt/wt) 물 (60 mL)로 세척하고, 여과액을 진공하에서 농축시키고, 메탄올로 증류시키고, Kugelrohr하여 NMR 및 LCMS 분석에 의해 7.1 그램 (89.9%)의



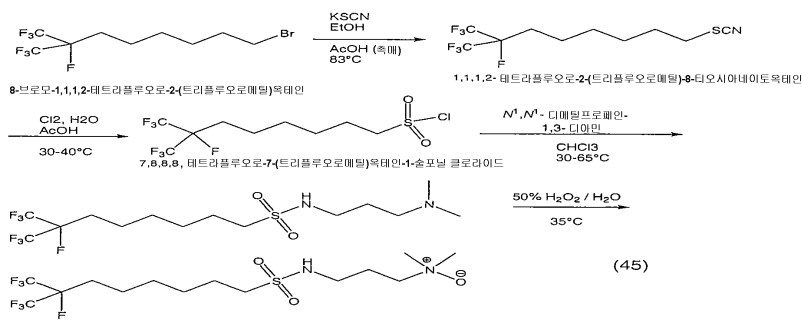
을 제공할 수 있다.



상기 개략도 (44)에 따라, 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-트리플루오로메틸-펜테인-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (6.0 그램)를 1.9 그램의 나트륨 클로로아세테이트를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해할 수 있다. 결과의 용액을 가열하여 환류시키고 2일의 계속되는 밤동안 환류시킬 수 있다. 대략 45 시간동안의 환류후에, 반응을 멈추고, 여과하고, 염을 행구고 버리고 여과액의 용매를 제거하여 NMR에 의해



(3.6 그램)으로서 확인할 수 있다.

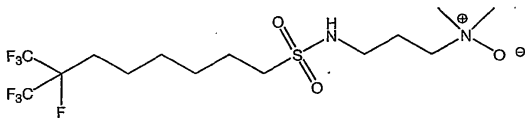


상기 개략도 (45)에 따라, 8-브로모-1,1, 1, 2-테트라플루오로-2- 트리플루오로메틸-옥테인 (20 그램)을 7.6 그램의 칼륨 티오시아네이트를 함유하는 30 mL의 에탄올에 용해할 수 있다. 아세트산 (0.2 mL)을 첨가하여 혼합물을 형성하고 혼합물을 4시간동안 가열하여 환류시킬 수 있다. 혼합물을 실온까지 밤새 냉각시키고, 진공하에서 농축시켜, 염화메틸렌 (200 mL)와 물 (100 mL) 사이에서 분할할 수 있다. 유기층을 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 NMR 분석에 의해 18.2 그램 (97%) 1,1, 1, 2-테트라플루오로-8- 티오시아나토-2-트리플루오로메틸-옥테인을 제공할 수 있다.

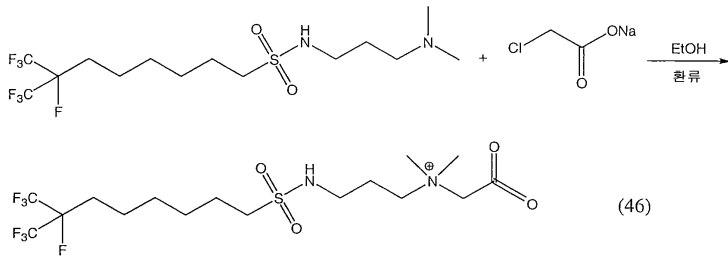
1,1,1, 2-테트라플루오로-8-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-옥테인 (18.2 그램)을 25 mL의 아세트산에 용해하여 혼합물을 형성하고 염소 살포와 함께 혼합물을 40°C로 가열할 수 있다. 초기에, 0.8 mL의 물을 혼합물에 첨가할 수 있다. 3 추가 물 처리 (0.8mL/각각)을 매 2 시간마다 혼합물에 첨가할 수 있고 밤새 계속된 염소 살포와 함께 가열하고 추가 0.8mL의 물을 첨가하고, 혼합물을 냉각시키고 염화메틸렌 (200mL)와 물(100mL) 사이에서 분할할 수 있다. 수성 층을 염화메틸렌(100mL)로 추출할 수 있다. 유기층을 조합하고, 물(100mL/각각)로 3번 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 농축시켜 NMR 분석에 의해 19.5 그램 (94.5%)의 7,8,8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인염화술포닐 을 수득할 수 있다.

7,8,8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인염화술포닐 (19.5 그램)을 100 mL의 클로로포름에 용해하고 0°C - 5°C에서 1 시간에 걸쳐서 100 mL의 클로로포름중의 20.9 mL의디메틸아미노프로필아민 에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 첨가가 완료될 때, 혼합물을 실온으로 데우고 주위에서 1시간동안 교반할 수 있다. 혼합물을 포화된 중탄산염 용액 (100mL/각각), 탈이온수 (200mL), 및 식염수 (200mL)으로 2번 세척할 수 있다. 유기층을 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 황색 오일을 수득하고 이것을 NMR에 의해 7,8, 8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인-1-술포산(3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (24.09 그램, 95.97%)로서 확인할 수 있다.

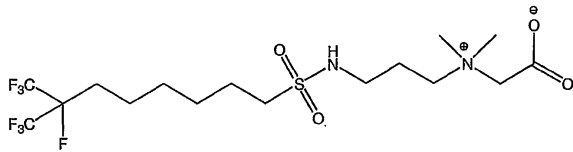
7,8, 8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인-1-술포산(3-디메틸아미노- 프로필)-아미드 (7 그램)는 2.3 mL의 물과 4.0 mL의 50%(wt/wt) 과산화수소를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해시키고 결과의 용액을 35°C에서 밤새 가열할 수 있다. 탈색 카본(8 그램)과 에탄올 (15mL)을 용액에 첨가할 수 있고 용액을 50°C로 3 시간동안 가열하였다. 용액을 그후 실온으로 냉각될 수 있고, 셀라이트를 통해 여과할 수 있고, 필터 케이크를 90%(wt/wt) 에탄올/탈이온수(50mL)로 세척하고, 여과액 진공하에서 왁스형 고체로 농축시킬 수 있다. 고체를 에탄올로 2번 증류하여 황색 오일을 수득하였고 이것을 40°C 및 0.1 Torr 에서 2시간동안 Kugelrohr에 넣고 NMR 분석에 의해 백색 고체 (5.9 그램, 79.9%)의



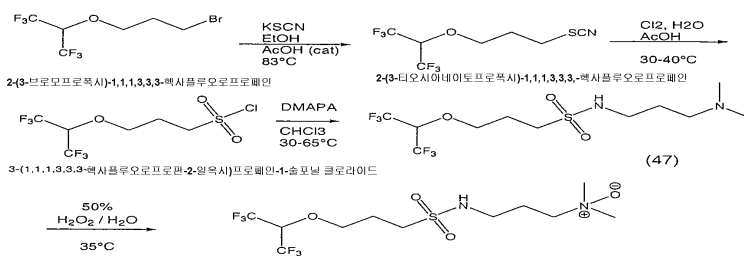
을 수득할 수 있다.



상기 개략도 (46)에 따르면, 7,8,8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드(6.0 그램)를 1.6 그램의 나트륨 클로로아세테이트를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해할 수 있다. 결과의 용액을 가열하여 환류시키고 40 시간에 걸쳐서 환류시키고 교반할 수 있다. 용액을 식히고, 여과하고, 용매를 제거하고, 결과의 고체 건조 오븐(50°C, 1 Torr)에 밤새 넣을 수 있다. 남아있는 고체는 NMR에 의해



로서 확인될 수 있다.

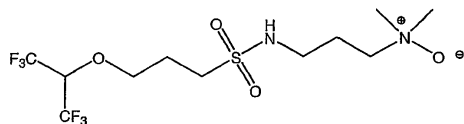


상기 개략도 (47)에 따르면, 2-(3-브로모-프로폭시)-1, 1, 1, 3, 3, 3-헥사플루오로- 프로페인 (19 그램) 및 칼륨 티오시아네이트 (8.3 그램)를 0.2 mL의 아세트산을 함유하는 30 mL의 에탄올에 용해하고 가열하여 환류시킬 수 있다. 환류에서 2.5 시간 후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각될 수 있고 진공하에서 반 고체로 농축시킬 수 있다. 반 고체를 에테르 (100mL)와 탈이온수(100mL) 사이에서 분할할 수 있다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 황색 오일(16.88 그램, 90.3%)을 수득할 수 있다. 황색 오일을 NMR에 의해 1, 1, 1, 3, 3, 3-헥사플루오로-2-(3-티오시아나토-프로폭시)-프로페인으로서 확인할 수 있다.

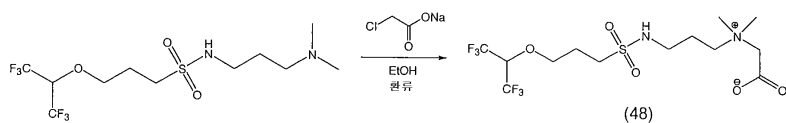
1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-(3-티오시아나토-프로폭시)-프로페인 (16.9 그램)을 30 mL의 아세트산 및 0.8 mL의 물에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 40°C로 가열할 수 있고 염소로 살포할 수 있다. 혼합물을 그후 매 2시간마다 탈이온수 (0.8mL)로 3번 처리할 수 있고, 혼합물을 염소 살포하에서 약 48 시간 동안 40°C로 가열할 수 있다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 염화메틸렌 (100mL)와 탈이온수(100mL) 사이에서 분할하고, 유기층을 분리하고 탈이온수 (100mL/각각)로 3번 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, NMR에 의하면 진공하에서 무색의 오일 3-(2, 2, 2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-에톡시)-프로페인-1-염화술포닐 (18.4 그램, 99.3%)으로 농축시킬 수 있다.

3-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-에톡시)-프로페인-1-염화술포닐 (18.4 그램)을 100 mL의 클로로포름에 용해하고 1 시간에 걸쳐서 0°C-5°C에서 100 mL의 클로로포름중의 22.5 mL의 디메틸아미노프로필아민에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 첨가가 완료될 때 혼합물을 실온으로 데우고 주위에서 1 시간동안 교반할 수 있다. 혼합물을 포화된 중탄산염 용액 (200 mL), 탈이온수 (200mL), 및 식염수 (200mL)으로 세척할 수 있다. 유기층을 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 황색 오일을 수득하고 이것을 Kugelrohr에서 15 분동안 주위 온도 및 0.1 Torr에 놓고 NMR에 의해 3-(2, 2, 2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-에톡시)-프로페인-1-술포산(3-디메틸아미노-프로필)-아미드(20.88g (92.8%))를 수득할 수 있다.

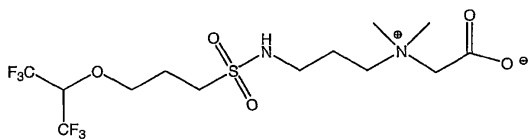
3-(2, 2, 2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-에톡시)-프로페인-1-술폰산 (3디메틸아미노-프로필)-아미드 (7 그램) 를 2.6 mL의 물 및 4.4 mL의 50%(wt/wt)과산화수소를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해하여 혼합물을 형성하고 혼합물 을 35℃에서 밤새 가열할 수 있다. 탈색 카본 (8 그램)과 에탄올(15mL)을 혼합물에 첨가할 수 있고, 혼합물을 50℃로 3시 간동안 가열하고, 셀라이트를 통해 여과하고, 필터 케이크를 90%(wt/wt) 에탄올/물(50mL)로 세척하고 여과액을 진공하 에서 농축시켜 백색 반-고체를 수득할 수 있다. 고체를 40℃와 0.1 Torr에서 1 시간동안 Kugelrohr에 넣기 전에 에탄올 에서 2번 환류시켜 NMR에 의해



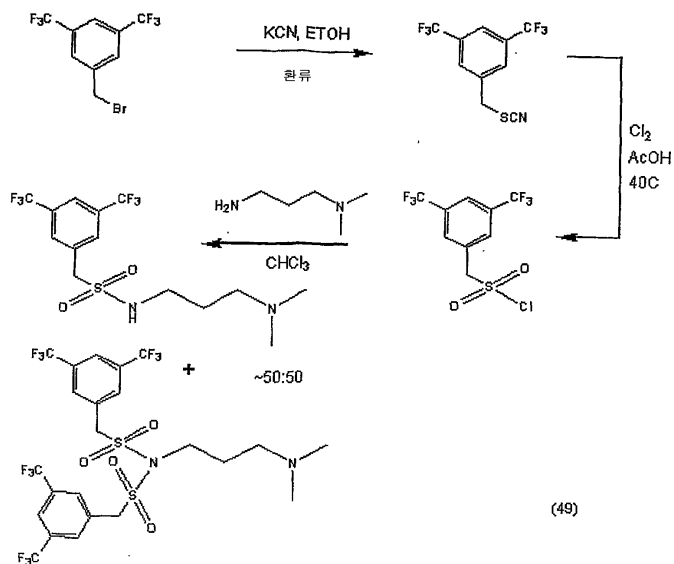
(6.66 그램 (90.0%))을 수득할 수 있다.



상기 개략도 (48)에 따라, 3-(2, 2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-에톡시)- 프로페인-1-술폰산 (3-디메틸아미노 -프로필)-아미드 (6.0 그램)를 1.9 그램의 나트륨 클로로아세테이트를 함유하는 25 mL의 에탄올에 용해할 수 있다. 결과 의 용액을 환류시키고 40 시간동안 교반하고, 반응을 식히고, 여과할 수 있다. 용매를 제거하고 결과의 고체를 건조 오븐 (50℃, 1 Torr) 밤새 넣고 NMR에 의해



를 수득할 수 있다.



상기 개략도 (49)에 따르면, 3,5-비스(트리플루오로메틸) 벤질 브롬화물 (25g) 및 11.9 그램의 칼륨 티오시아네이트의 용 액을 40 mL의 에탄올 및 0.2 mL의 아세트산에 용해하고 가열하여 환류시키고, 3시간동안 환류시키고, 실온으로 냉각시

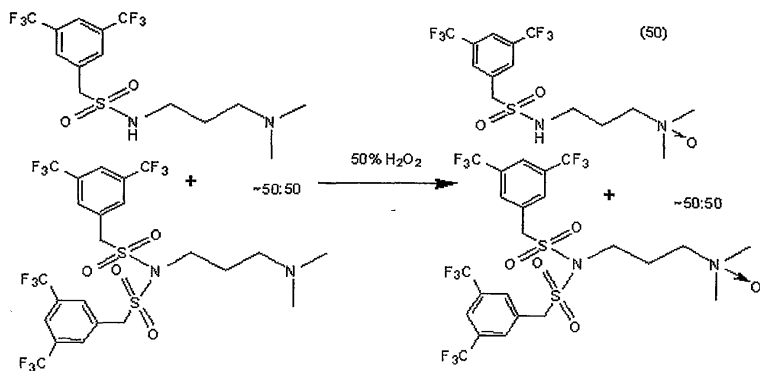
키고, 진공하에서 농축시켜 백색 고체를 수득할 수 있다. 고체를 에테르(150mL)와 탈이온수(150mL) 사이에서 분할할 수 있다. 유기층을 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 NMR 분석에 의해 1,1, 1,2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인 (23.1 그램, 98.8%)을 수득할 수 있다.

1,1, 1,2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인 (23.1 그램)을 33 mL 아세트에 용해하고 염소 살포와 함께 밤새 40℃로 가열하여 백색 침전물을 수득할 수 있다. 이종의 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 탈이온수 (150mL)와 염화메틸렌(150mL) 사이에서 분할할 수 있다. 유기층을 탈이온수(100mL)으로 세번 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 백색 고체를 수득하고 이것을 Kugelrohr에서 0.1 Torr 및 40℃에서 30 분동안 넣을 수 있다. NMR 분석은 3,5-비스-트리플루오로메틸 페닐)-메테인염화술포닐 (18.52 그램, 70.1%)을 나타낼 수 있다.

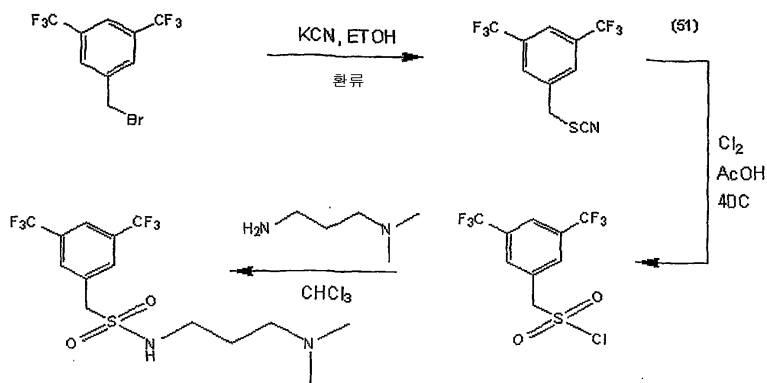
3, 5-비스-트리플루오로메틸 페닐)-메테인염화술포닐 (18.5 그램)은 100 mL의 클로로포름에 용해하고 0℃-5℃로 냉각시키고, 그후 1 시간에 걸쳐서 20 mL의 3-디메틸아미노프로필아민을 100 mL의 클로로포름에 적가할 수 있다.

혼합물을 실온으로 데우고 주위 온도에서 3시간동안 교반할 수 있다. 반응을 그후 포화된 중탄산염 용액 (200mL), 탈이온수 (200mL), 및 식염수 (200mL)로 세척할 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고 진공하에서 황색 고체 (20.0 그램)로 농축시킬 수 있다.

NMR 분석은 황색 오일은 1:1 모노와 비스 술포닐 아민 생성물을 나타낼 수 있다.



상기 개략도 (50)에 따르면, 모노와 비스 술포닐 아민 출발 재료 (10 그램) 를 30 mL 에탄올, 탈이온수 (3.7 mL) 및 50% (wt/wt) 과산화수소 (4.7 mL)에 용해할 수 있다. 이종의 혼합물을 주위 온도에서 2 일에 걸쳐서 교반시키고 탈색 카본 (7 그램)과 에탄올(15mL)을 혼합물에 첨가할 수 있다. 혼합물을 2일에 걸쳐서 실온에서 교반할 수 있고, 과산화물에 대해 모니터링하고, 벌크 반응 셀라이트를 통해 여과할 수 있고, 필터 케이크를 90% (wt/wt) 에탄올, 물 (50mL)로 세척하고, 여과액을 진공하에서 농축시켜 황색 고체 (7.07 그램)을 수득할 수 있다. 황색 고체를 NMR및/또는 LC/MS 분석에 의해 1:1 모노/비스 생성물로서 확인할 수 있다.

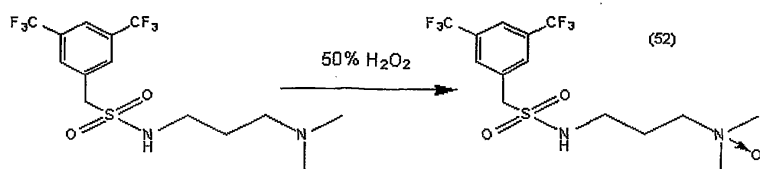


상기 개략도 (51)에 따르면, 3,5-비스(트리플루오로메틸) 벤질 브롬화물 (25 그램) 및 11.9 그램의 칼륨 티오시아네이트의 용액을 40 mL의 에탄올 및 0.2 mL의 아세트산에 현탁시키고 가열하여 환류시키고, 3시간동안 환류시키고, 실온으로

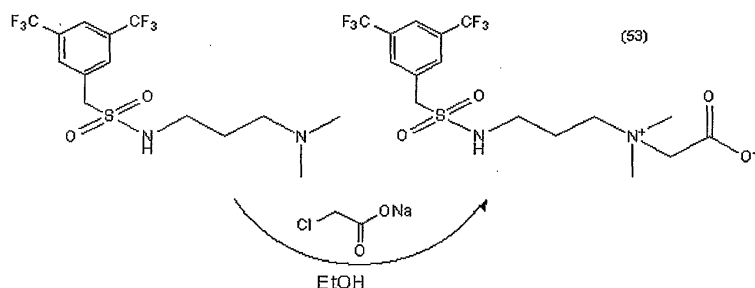
냉각시키고, 그후 진공하에서 농축시켜 백색 고체를 수득할 수 있다. 백색 고체를 에테르(100mL)와 탈이온수(100mL) 사이에서 분할할 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 1,1, 1,2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인 (22.58 그램, 96.6%)을 수득할 수 있고, 이것을 NMR에 의해 확인할 수 있다.

1,1, 1, 2-테트라플루오로-5-티오시아나토-2-트리플루오로메틸-펜테인 (22.5 그램)을 32 mL 아세트산에 용해하고 염소 살포와 함께 밤새 50℃로 가열할 수 있다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 염화메틸렌(100mL)과 탈이온수 (100mL) 사이에서 분할하고, 유기층을 3번 탈이온수 (100mL/각각)로 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 3,5-비스-트리플루오로메틸 페닐)-메테인염화술포닐 (22.94 그램, 89.1 %)의 백색 고체를 수득할 수 있고 이것을 NMR에 의해 결정할 수 있다.

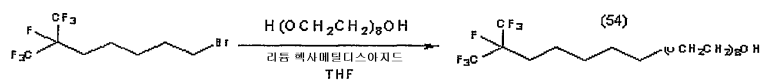
3, 5-비스-트리플루오로메틸 페닐)-메테인염화술포닐 (5 그램)을 25 mL의 클로로포름에 용해하고 25 mL의 클로로포름 중의 4.4 mL의 3- 디메틸아미노프로필아민의 냉각된 (0℃-5℃) 용액에 1 시간에 걸쳐서 적가하고, 그후 첨가가 완료된 후에 실온으로 데울 수 있다. 균질 용액을 포화된 중탄산염 용액 (50mL), 탈이온수 (50mL), 및 식염수 (50mL)로 세척할 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 황색 고체 (5.26 그램, 87.7%)을 수득할 수 있고, 이것은 NMR 분석에 의해 불순물이 비스 첨가 화합물인, 90% C-(3, 5-비스-트리플루오로메틸 -페닐)-N-(3- 디메틸아미노-프로필)-메테인술포나미드로 결정될 수 있다.



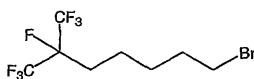
상기 개략도 (52)에 따르면, C-(3, 5-비스-트리플루오로메틸-페닐)-N-(3- 디메틸아미노-프로필)-메테인술포나미드 (6 그램)를 20 mL 에탄올, 탈이온수 (2.2 mL) 및 50%(wt/wt) 과산화수소 (3.6 mL)에 용해하고, 이종의 혼합물을 주위 온도 에서 밤새 교반시킬 수 있다. 혼합물을 그후 냉각될 수 있고, 탈색 카본 (5 그램)과 에탄올(1 5mL)을 첨가하고, 50℃로 2시간동안 가열하고, 과산화물에 대해 모니터링하고, 실온으로 냉각하고, 셀라이트를 통해 여과할 수 있다. 필터 케이크를 90%(wet) 에탄올, 10% (wt/wt) 물 (50mL)로 세척하고, 여과액을 진공하에서 농축시켜 NMR 분석에 의해 C-(3, 5-비스-트리플루오로메틸-페닐)-N-(3- 디메틸아미노-프로필)-메테인술포나미드를 수득할 수 있다.

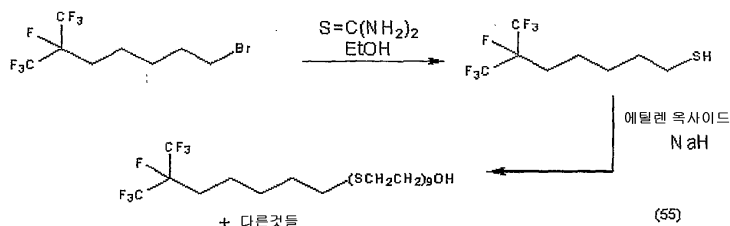


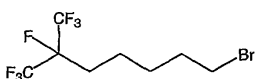
상기 개략도 (53)를 참조하면, C-(3, 5-비스-트리플루오로메틸-페닐)-N-(3- 디메틸아미노-프로필)-메테인술포나미드 (2 그램)를 에탄올 (20 mL), 및 나트륨 클로로아세테이트 (0.59 그램)에 용해하고 밤새 환류하고, 반응을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 여과액을 진공하에서 백색 고체로 농축시킬 수 있다. 백색 고체를 Kugelrohr에서 0.1 Torr 및 50℃에서 1 시간동안 넣고 NMR 분석에 의해 2.1 그램 (91.3%)을 수득할 수 있다.



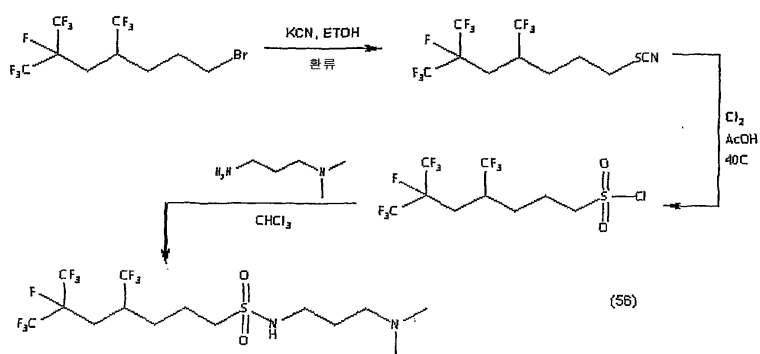
상기 개략도 (54)를 참조하면, THF (70 mL) 중의 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) (12.01 그램)의 용액을 질소 분위기에서 냉각 (0℃)시키고 리튬 비스 (트리메틸실릴) 아마이드 (33.0 mL)를 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 15 분동안 0℃

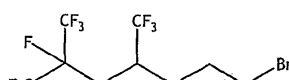
에서 교반할 수 있다. R_F -중간체  를 그후 THF (70 mL)에 넣고 혼합물에 적가할 수 있다. 혼합물을 0℃에서 30분동안 교반하고, 그후 실온으로 데우고 1 시간동안 교반할 수 있다. 혼합물을 그후 40℃로 가열하고 밤새 교반하여 깨끗한 밝은 황갈색 용액을 형성하고, 이것은 소량의 부유된 고체 물질을 가질 수 있고, 이것은 HCl (5%(wt/wt), 135 mL)으로 pH=3까지 산성화시킬 수 있다. 고체를 pH=9에서 용액 안에 용해할 수 있고 혼합물은 깨끗한 황색으로 변했다. 2상 용액을 분리시키고, 수성 층을 유보해두고, 유기층을 Na_2SO_4 위에서 건조하고, 여과하고, 용매를 제거할 수 있다. 결과의 황색 오일을 Kugelrohr(40℃, 0.1 Torr, 15 분)에 넣고 나머지 용매를 제거할 수 있다. 이종의 황색 오일(8.1 그램)의 ^1H NMR 분석은 출발 재료 및 PEG의 혼합물로서 확인될 수 있지만, LC/MS가 암시할 수 있듯이, 원하는 생성물은 아니다. 황색 오일은 Kugelrohr에서 증류되고 나머지는 NMR 및/또는 LC/MS에 의해 원하는 생성물 (1.8 그램)로 결정될 수 있다.



상기 개략도 (55)를 참조하면, R_F -중간체  는 에탄올 (25 mL)중의 티오유리아 (0.68 그램)와 조합될 수 있고 밤새 가열하여 환류될 수 있다. 22 시간의 환류 후에, 반응 시스템을 해체할 수 있고, 에탄올을 제거하고, 남아 있는 오일을 Kugelrohr (0.01 mmHg, 20 min, 60℃)에 넣고 NMR 및/또는 LC/MS 분석에 의해 결정될 수 있는 7,8,8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인-1-티올 (3.4 그램)을 수득할 수 있다.

7,8,8,8-테트라플루오로-7-트리플루오로메틸-옥테인-1-티올을 플라스크에 넣고 0℃로 냉각시키고 NaH (0.08 그램)을 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 -78℃로 냉각시키고, 질소로 플라싱하고, 산화에틸렌 (1.6 그램)에 응축되고, 실온으로 데우고, 그후 65℃ 오일조에 밤새 넣을 수 있다. 에틸 아세테이트 (20 mL)와 HCl(1N, 10 mL)을 혼합물에 첨가할 수 있고, 층을 분리시키고, 수성 층을 에틸 아세테이트 (20 mL, 5 번)로 추출할 수 있다. 모든 유기 층을 조합하고, Na_2SO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 제거하고 결과의 갈색 오일(2.2 그램)은 LC/MS 분석에 의해 특정부여될 수 있다.

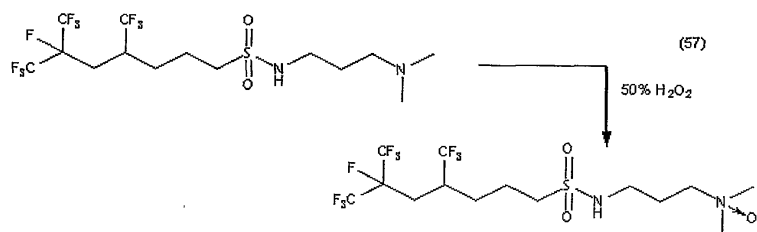


상기 개략도 (56)를 참조하여, R_F -중간체  , 칼륨 티오시아네이트 (8.7 그램), 에탄올 (40mL), 및 아세트산 (0.2mL)의 용액은 조합될 수 있고 환류시키고, 3시간동안 환류하고, 이종의 혼합물을 실온으로 냉각시키고 진공하에서 농축시켜 백색/황색 반-고체를 수득할 수 있다. 반-고체를 에테르(100mL)와 탈이온수(100mL) 사이에서 분할할

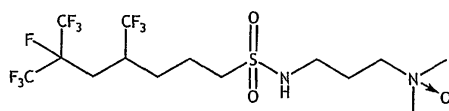
수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산나트륨 위에서 건조시키고, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 오렌지 오일 (21.19 그램, 97.2%)을 수득하고 이것은 NMR 및 가스 크로마토그래피 분석에 의해 1,1, 1,2-테트라플루오로-7-티오시아나토-2, 4-비스트리플루오로메틸-헵탄(> 95% 순수한)으로서 확인될 수 있다.

1,1, 1, 2-테트라플루오로-7-티오시아나토-2, 4-비스트리플루오로메틸-헵탄을 30 mL 아세트산에 용해하고 염소 살포와 함께 밤새 40℃로 가열할 수 있다. 혼합물의 온도를 50℃로 6시간동안 증가시키고 실온으로 냉각시킬 수 있다. 혼합물을 염화메틸렌(100mL)과 탈이온수(100mL) 사이에서 분할하고, 유기층을 분리시키고, 탈이온수(100mL 각각)로 3번 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조하고, 여과하고, 진공하에서 무색의 오일로 농축시킬 수 있다. 오일은 0.1 Torr 및 40℃에서 30분동안 Kugelrohr에 넣고 황색 오일(13.4 그램, 57.3%)을 수득할 수 있고 이것은 NMR 및 가스 크로마토그래피 분석에 의해 > 94% 6,7, 7,7-테트라플루오로-4, 6-비스-트리플루오로메틸-헵탄염화술포닐을 나타내는 것으로 확인될 수 있다.

디메틸아미노프로필 아민(11.6mL)을 클로로포름 (75mL)에 용해하고 0℃로 냉각시킬 수 있다. 6,7, 7,7-테트라플루오로-4, 6-비스-트리플루오로메틸-헵탄염화술포닐 (13.4 그램)은 클로로포름 (75mL)에 용해하고 냉각된 용액에 적가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 일단 첨가가 완료되면, 혼합물을 실온으로 데우고, 포화된 중탄산염 용액(150mL), 탈이온수 (150mL), 및 식염수(150mL)로 세척할 수 있다. 유기층을 분리시키고, 황산 마그네슘 위에서 건조하여, 여과하고, 진공하에서 농축시켜 오렌지 오일 (14.94 그램, 96.0%)을 수득할 수 있다. 오렌지 오일은 NMR 분석에 의해 6,7, 7,7-테트라플루오로-4, 6-비스-트리플루오로메틸-헵탄-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드로 발견될 수 있다.

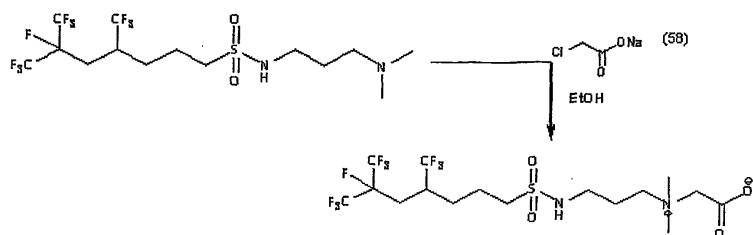


상기 개략도 (57)를 참조하면, 6,7, 7, 7-테트라플루오로-4,6-비스-트리플루오로메틸-헵탄-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (7.5 그램)를 25 mL 에탄올, 탈이온수 (30 mL) 및 50%(wt/wt) 과산화수소 (3.7 mL)에 용해할 수 있다. 균질 혼합물을 주위 온도에서 밤새 교반할 수 있다. 탈색 카본 (5g) 및 에탄올(15mL)을 혼합물에 첨가할 수 있고 혼합물을 과산화물에 대해 모니터링하면서 50℃로 2.5시간동안 가열할 수 있다. 반응 혼합물은 그후 실온으로 냉각될 수 있고 셀라이트를 통해 여과할 수 있다. 필터 케이크를 90% (wt/wt) 에탄올, 10% (wt/wt) 물 (50mL)로 세척하고, 여과액을 진공하

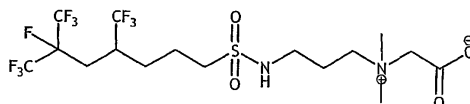


에서 농축시켜 결과의 오일은 NMR에 의해

으로 확인될 수 있다.



상기 개략도 (58)를 참조하면, 6,7, 7,7-테트라플루오로-4, 6-비스-트리플루오로메틸-헵탄-1-술포산 (3-디메틸아미노-프로필)-아미드 (7.5 그램)을 에탄올 (40mL), 및 나트륨클로로아세테이트 (1.85 그램)에 용해하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을 밤새 환류시킬 수 있다. 이종의 혼합물을 실온으로 냉각 여과하고, 여과액 진공하에서 농축시켜 오렌지 오일을 수득할 수 있다. 오렌지 오일을 Kugelrohr에서 0.1 Torr 및 50℃에서 1시간동안 건조시켜 호박색 고체 (7.85 그램,



93.1%)를 수득할 수 있다. 호박색 고체는 NMR 분석에 의해

로서 확인될 수 있다.

또다른 구체예에 따르면, 메르캅탄 R_F-중간체는 또한 본원에서 참조에 의해 포함되는 미국 특허 3,544, 663에서 기술된 바와 같이, 요오드 R_F-중간체를 티오유리아와 반응시켜 아이소티우로늄 염을 만들고 아이소티우로늄 염을 수산화나트륨으로 처리하여 메르캅탄 R_F-중간체 플러스 나트륨 요오드화물을 제공함으로써 제조될 수 있다.

개시의 대표적인 관점에서, 메르캅탄 R_F-중간체는 Qs 부분 이룰테면 일반적으로 본원에 참조에 의해 포함되는 미국 특허 4,000, 188에서 기술된 바와 같이 AMPS 2403로서 Lubrizol.로부터 입수가가능한, 기 2-아크릴아미도-2-메틸-1 프로페인 술폰산에 부착될 수 있다.

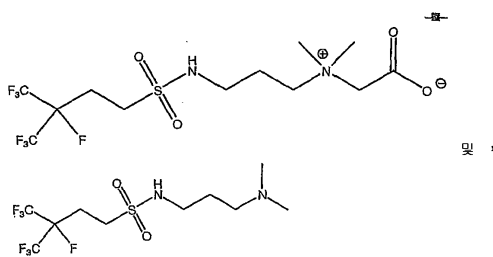
R_F-계면활성제의 아미늄사이드는 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,983, 769에서 일반적으로 기술된 것들을 포함하는 공정에 따라 제조될 수 있다.

따라서, 술포아미도아민은 에탄올과 물 및 70% (wt/wt) 과산화수소과 조합되고 적어도 35℃로 24시간동안 가열할 수 있다. 활성탄을 그후 혼합물에 첨가하고 약 2 시간동안 환류할 수 있다. 반응 혼합물을 여과할 수 있고 여과액을 건조상태로 증발시켜 R_F-계면활성제의 아미늄사이드를 제공할 수 있다.

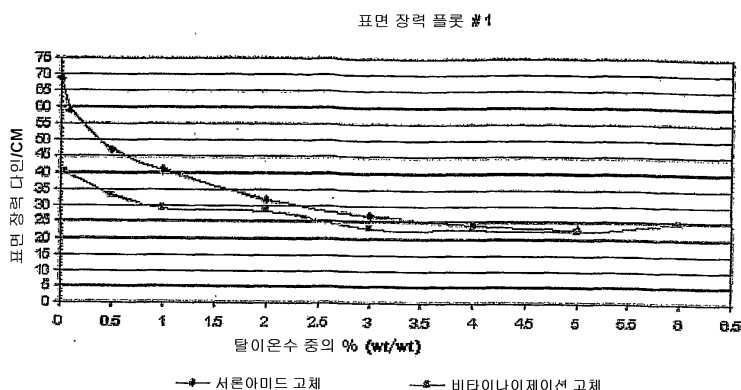
개시의 또다른 구체예에 따르면, 적어도 2개의 부분을 갖는 시스템의 부분의 표면 장력을 바꾸는데 사용될 수 있는 공정이 제공된다. 시스템은 액체/고체 시스템, 액체/가스 시스템, 가스/고체 시스템, 및/또는 액체/액체 시스템을 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서, 액체/액체 시스템은 물을 포함하는 한 부분과, 물과 비교할때 비교적 소수성인 액체를 포함하는 또다른 부분을 가질 수 있다. 또다른 실시예에 따르면, 액체/액체 시스템은 물과 비교할때 비교적 소수성 및/또는 시스템의 또다른 부분과 비교할때 비교적 소수성인 하나의 부분을 함유할 수 있다. R_F-계면활성제는 예를 들어, R_F-계면활성제를 시스템에 첨가함으로써 시스템의 부분의 표면 장력을 바꾸는데 사용될 수 있다.

R_F-계면활성제는 비교적 순수한 용액으로 또는 다른 성분들과의 혼합물로 사용될 수 있다. 예를 들어, 오직 예로서, R_F-계면활성제를 시스템에 첨가할 수 있고 시스템의 표면 장력은 Wilhelmy 플레이트 방법에 의해 및/또는 Kruss Tensiometer 방법을 사용함으로써 결정된다.

하기 플롯 #1에서의 농도에 따라서,

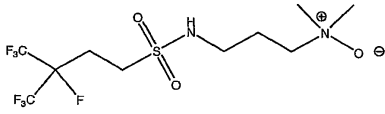


의 용액의 표면 장력이 결정될 수 있다.



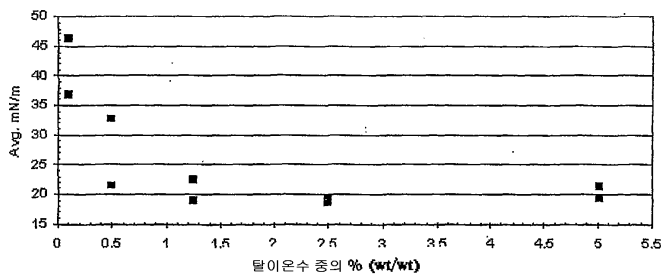
또다른 예로서,

pH 7과 pH5 다양한 농도에서의

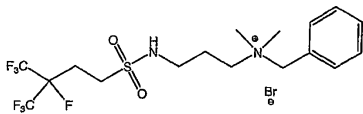


의 표면 장력이 결정될 수 있고 데이터는 하기 플롯 #2 에 표시되어 있다.

표면 장력 플롯 #2



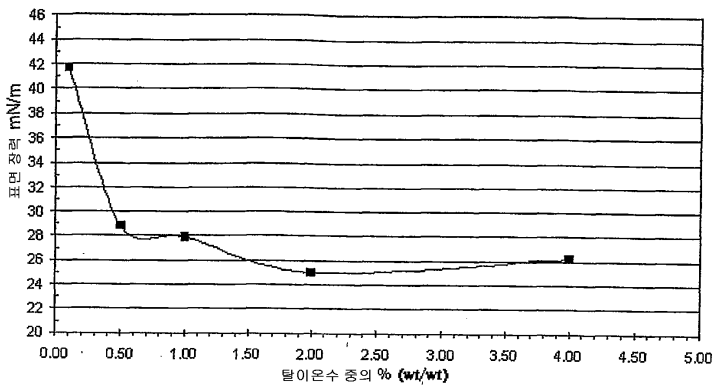
또다른 예로서, 다양한 농도에서



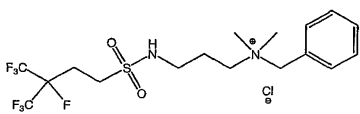
의 표면 장력은

결정될 수 있고 데이터는 하기 플롯#3에서 표시되어 있다.

표면 장력 플롯 #3

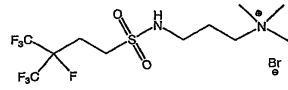
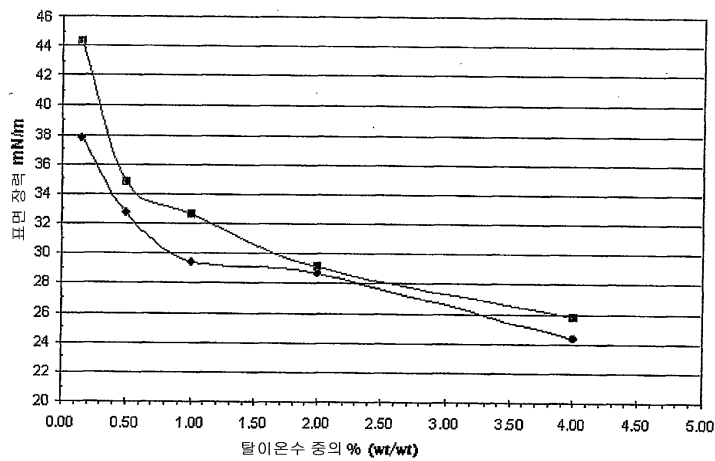


또다른 예로서,



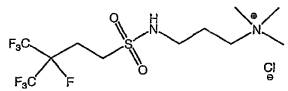
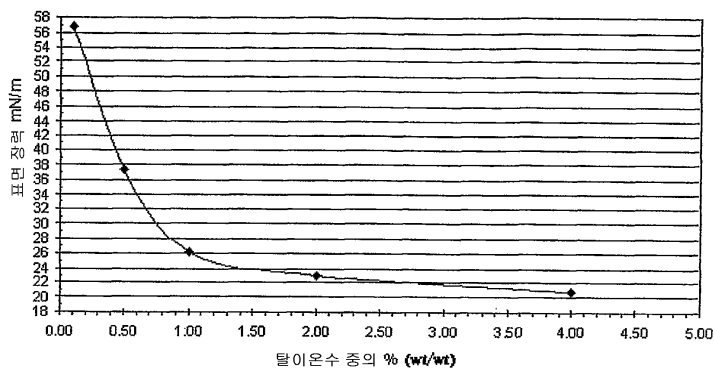
의 표면 장력을 결정할 수 있고 데이터는 하기 플롯 #4 에서 표시되어 있다.

표면 장력 플롯 #4



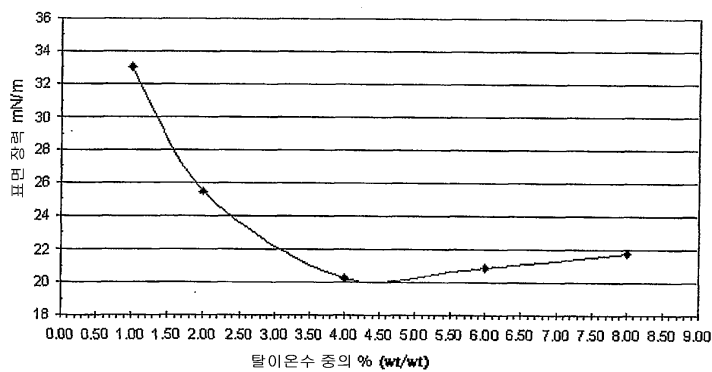
또다른 예로서, 다양한 농도에서 시되어 있다. 의 표면 장력을 결정할 수 있고 데이터는 하기 플롯 #5 에서 표

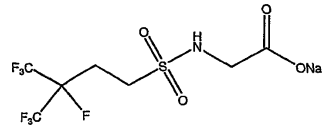
표면 장력 플롯 #5



또다른 예로서, 다양한 농도에서 시되어 있다. 의 표면 장력을 결정할 수 있고 데이터는 하기 플롯 #6 에 표시

표면 장력 플롯 #6

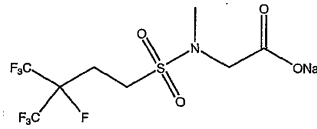
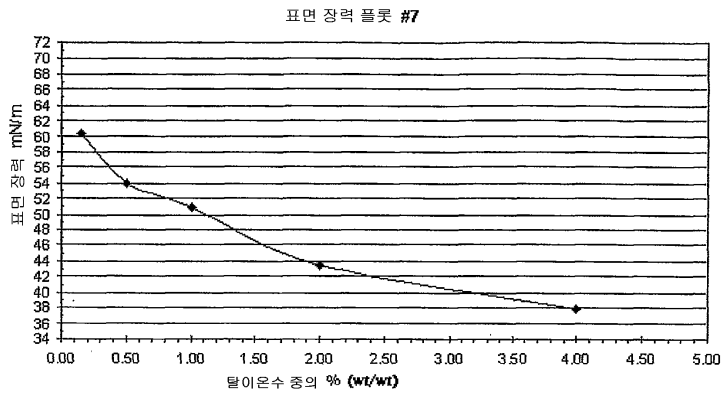




또다른 예로서, 다양한 농도에서

의 표면 장력을 결정할 수 있고 데이터는 하기 플롯 #7 에 표

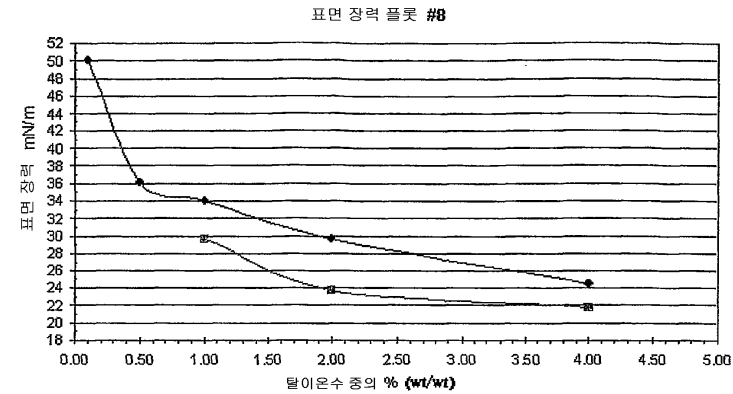
시되어 있다.



또다른 예로서, pH 6.2-6.8 에서

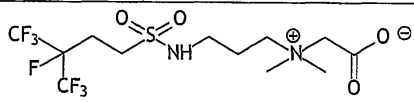
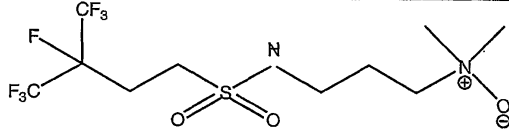
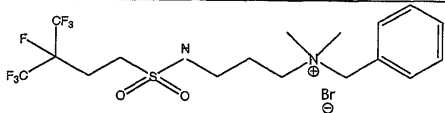
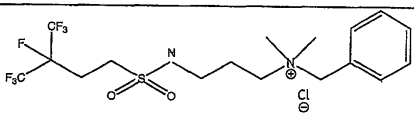
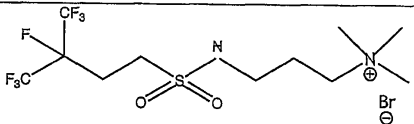
의 표면 장력을 결정할 수 있고 데이터는 하

기 플롯 #8에 표시되어 있다.

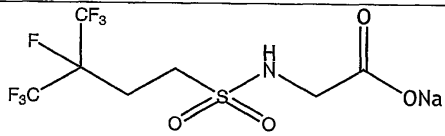
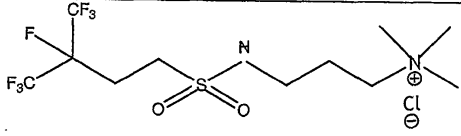
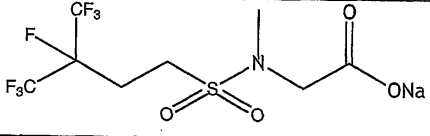
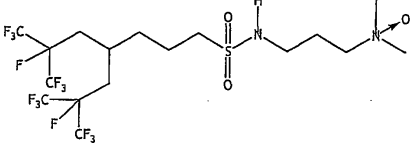


R_F-계면활성제의 대응하는 표면 장력과 농도가 아래 표 6에 표시된다.

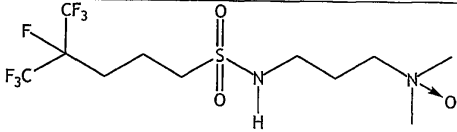
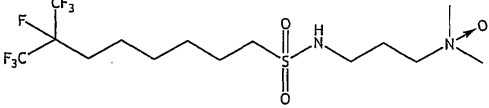
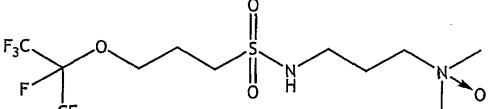
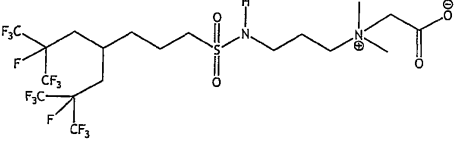
[표 6-1]

RF-계면활성제 표면 장력		
RF-계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	20.9	2.5
	18.7	2.5
	25	2
	24.3	4
	20.9	4

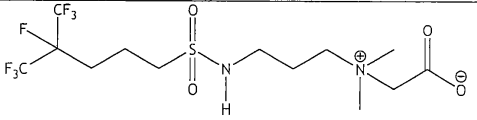
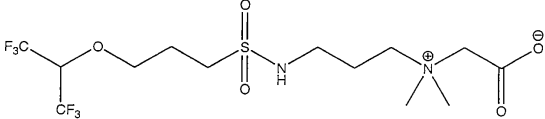
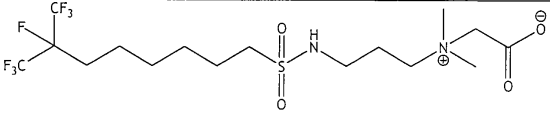
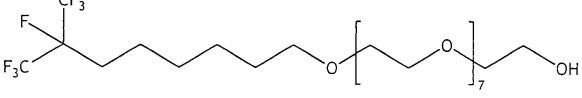
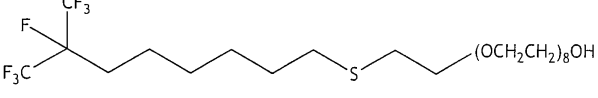
[표 6-2]

RF-계면활성제 표면 장력		
RF-계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	37.8	4
	20.2	4
	21.7	4
	19.8	0.05

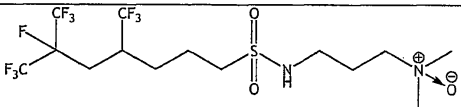
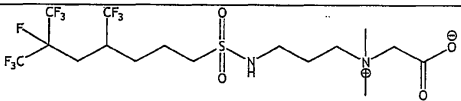
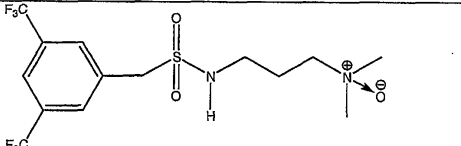
[표 6-3]

RF-계면활성제 표면 장력		
RF-계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	21.3	2
	21.8	0.25
	31.7	2
	20.4	0.13

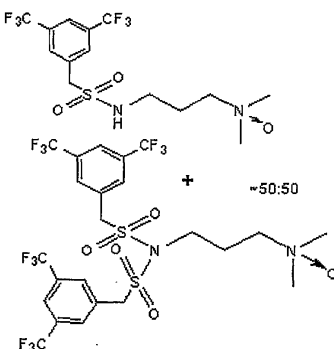
[표 6-4]

RF-계면활성제 표면 장력		
RF-계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	21.5	2
	34.4	1
	21.6	0.25
	25.7	1
	23.8	1

[표 6-5]

R _F -계면활성제 표면 장력		
R _F -계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	19.7 20.3	0.5 0.25
	20.2 20.6	0.5 0.25
	34.4	0.25

[표 6-6]

R _F -계면활성제 표면 장력		
R _F -계면활성제	표면 장력 (mN/m)	농도 %(wt/wt)
	25.9	2

상술된 R_F-계면활성제가 예를 들어 세정제, 유화제, 페인트, 접착제, 잉크, 습윤제, 발포제, 및/또는 소포제안으로 포함될 수 있다.

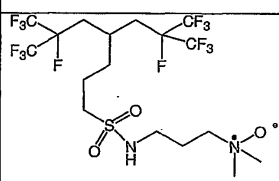
R_F-계면활성제는 AFFF 조제물 안으로 포함될 수 있고 이들 조제물은 연소를 막고 및/또는 진화하기 위해 소화 발포제로서 사용될 수 있다. R_F-계면활성제를 포함하는 AFFF의 대표적인 용도는 높은 압력 미스팅 시스템에 AFFF의 첨가를 포함하고, 미스팅 시스템은 연소를 막고 및/또는 진화하기 위해 사용된다. AFFF 제제는 예를 들어 기관에 제공될 수 있다. 기관은 액체 및/또는 고체 조성물을 포함할 수 있다. AFFF 조제물은 연소를 막고 및/또는 진화하기 위한 공기와 같은 가스 질 분위기를 포함하는 분위기 안으로 분산될 수 있다.

조제물은 다른 성분들 이룰테면 수용성 용매를 포함할 수 있다. 이들 용매는 R_F-계면활성제 및 다른 계면활성제의 가용화를 촉진할 수 있다. 이들 용매는 또한 발포 안정제 및/또는 냉동 보호 작용제로서 작용할 수 있다. 대표적인 용매는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 에틸 Cellusolve®, 부틸Carbitole®, Dowanol DPM®, Dowanol TPM®, Dowanol PTB®, 프로필렌 글리콜, 및/또는 헥실렌 글리콜을 포함한다. 조제물에 대한 추가 성분들, 이룰테면 폴리머 안정화제 및 농후제는, 조제물 안으로 포함되어 조제물의 수성 용액의 폭기로부터 제조된 발포안정성을 향상시킬 수 있다. 대표적인 폴리머 안정화제 및 농후제는 부분적으로 가수분해된 단백질, 전분, 폴리비닐 수지 이룰테면 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴아미

드, 카르복시비닐 폴리머, 및/또는 폴리 (옥시에틸렌) 글리콜. 다당류 수지, 이를테면 크산탄 고무는 예를 들어 알코올, 케톤, 및/또는 에테르 연소와 같은 극성 용매 연소를 막거나 진화하는데 사용하기 위한 조제물에서 발포 안정제로서 조제물에 포함될 수 있다. 조제물은 또한 조제물의 pH를 조절하는 완충액, 예를 들어, 트리스 (2-하이드록시에틸) 아민 또는 나트륨 아세테이트, 및 부식 저해제 이를테면 톨루올트리아졸 또는 나트륨 아질산염이 포함될 수 있다. 수용성 전해질 이를테면 황산마그네슘 이 포함될 수 있고 조제물의 막-퍼짐 특성을 개선할 수 있다.

예를 들어 오직 예로서, 하기의 조제물은 R_F -계면활성제를 사용하여 제조될 수 있다. 하기의 표에 인용된 조제물이 제조될 수 있고 지시된 기관에 도포될 수 있다.

[표 7]

대표적인 AFFF 조제물 #1	
재료	농도 %(wt/wt)
	2.5
Alpha Foamer (ROSO ₂ O(C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁₀ 혼합물 n=1.5 (51% 활성); Stepan Co. 22 W. Frontage Road Northfield, Illinois.)	1.5
SDS (ROSO ₂ ONa R=C ₁₀ (40% Active); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN)	2.8
APG 325N (RO)글루코스) n R=C ₉ , n=1.5 (50% 활성); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH)	4.0
헥실렌 글리콜	9.0
MgSO ₄	2.0
물	78.20

상기 표 7로부터 물중의 조제물 #1의 3% (wt/wt) 미리혼합된 용액을 기관 헤파탄에서 막에 사용될 수 있다.

[표 8]

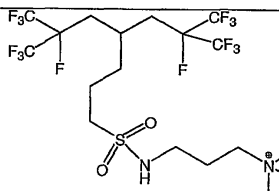
대표적인 AFFF 조제물 #2	
재료	농도 %(wt/wt)
	4
Colateric CA-40® (Colonial Chemical Co. E. Pittsburg TN)	13
SDS (ROSO ₂ ONa R=C ₁₀ (40% Active); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN)	10.5
프로필렌 글리콜	12
디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르	14
MgSO ₄	2
물	Remainder

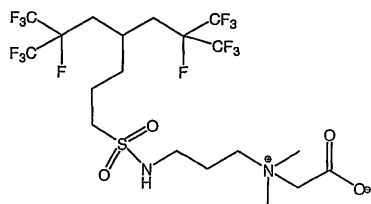
표 8로부터 물 중의 조제물 #2의 3% (wt/wt) 미리혼합된 용액을 기관 헤파탄에서 막에 얹은 막을 입히는데 사용될 수 있다.

[표 9]

대표적인 AFFF 혼합 조제물	
재 료	농 도 % (wt/wt)
Alpha Foamer (ROSO ₂ O(C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁₀ 혼합물 n=1.5 (51% active); Stepan Co. 22 W. Frontage Road Northfield, Illinois.)	8.32
APG325N ((RO) 글루코스)n R=C ₈ , n=1.5 (50% 활성); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH))	1.47
MgSO ₄	1.05
프로필렌 글리콜	5.97
헥실렌 글리콜	8.42
물	74.7

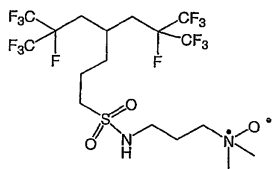
상기 표 9의 3% (wt/wt)의 혼합 조제물을 포함하는 세번째 조제물

및 0.15% (wt/wt)의



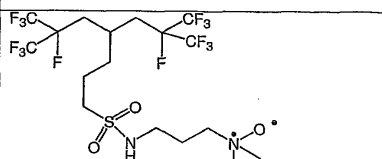
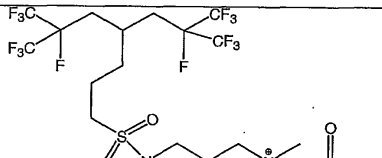
가 기관 헤파탄 및 사이클로헥세인에 막을 형성할 수 있다.

상기 표 9의 3% (wt/wt)의 혼합 조제물과 0.15 % (wt/wt)의



을 포함하는 네번째 조제물은 기관 헤파탄과 사이클로헥세인 위에 막을 형성할 수 있다.

[표 10]

대표적인 AFFF 조제물 5 및 6		
재 료	조제물 5	조제물 6
	농도 %(wt/wt)	농도 %(wt/wt)
	2.5	0.0
	0.0	6.5
에탄올	3.8	7.9
Colalux LO® (RN(CH ₃) ₂ (O) (30% 활성); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN	4.2	6.6
Colalux CA-40® (Colonial Chemical Co. E. Pittsburg TN)	4.0	0.0
APG 325N ((RO)글루코스)n R=C ₉ , n=1.5 (50% 활성); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH))	0.0	2.0
헥실렌 글리콜	9.0	9.0
MgSO ₄	2.0	2.0
물	잔여부	잔여부

상기 표 10의 조제물 5 와 6은 기관 헤파탄 위에 발포 및 막을 형성하기 위해 3%(wt/wt) 농도로 사용될 수 있다. R_F- 계면활성제는 또한 다른 계면활성제 이들에면 알킬 술페이트, 알킬에테르술페이트, 알파올레핀술포네이트, 알킬 술포베타인, 알킬 폴리글리세리드, 알킬아미도프로필베타인, 알킬이미다졸린디카르복실레이트, 2-알킬티오프로피온아미도-2 메틸-프로페인술포산 나트륨 염, 알킬이미노디프로피네이트, 알킬술포네이트, 에톡실화 알킬페놀, 디알킬술포숙시네이트, 및/또는 알킬트리메틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 조제물에서 유용할 수 있다.

AFFF, ARAFFF, 알코올 저항성 수성 막 형성 발포제(들)에 대한 두문자어의 의 변동은 AFFF 발포제가 사용되고 또한 종래의 AFFF 발포제가 진화하지 못할, 아세톤 및 아이소프로판올과 같은 수용성 용매를 수반하는 화염을 진화하기 위해 사용될 수 있는 더욱 동일한 방식으로, 탄화수소 화염을 진화하기 위해 사용될 수 있다.

ARAFFF 조제물은 종래의 AFFF 조제물플러스 다당류 이들에면 크산탄 고무와 동일한 성분들을 함유할 수 있다. 일부 조제물에서, 폴리머 발포 안정제. 폴리머 발포 안정제는 DuPont® 및 Dynax® Inc.에 의해 제공된다. 대표적인 DuPont 제품, Forafac® 1268은 수용성 아크릴 폴리머이다. 대표적인 Dynax 제품, DX5011®은 에틸렌이민 폴리머이다. 크산탄 고무는 Kelco CP(Keizan) 및 Rhodia North America (Rhodopol)를 포함하여 몇몇 공급업체에 의해 제공된다.

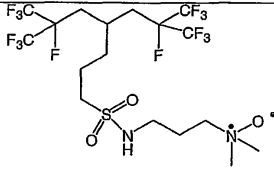
다당류 단독은 ARAFFF 조제물 알코올 저항성을 만들기엔 충분할 수 있지만, 필요한 양은 꽤 점성이 될 수 있는 발포 농축물을 제조한다. 폴리머 발포 안정제의 양은 유용한 알코올 저항성을 제공하는데 필요한 다당류의 양에서 감소를 허용할 수 있다.

다당류 용액에 대한 미생물 공격의 가능성 때문에, ARAFFF 농축물은 Rohm & Haas에 의해 제조된 Kathon CG ICP와 같은 효과적인 양의 살생물제를 함유할 수 있다. Acticide, Nipacide 및 Dowicil과 같은 많은 다른 살생물제가 또한 효과적일 수 있다.

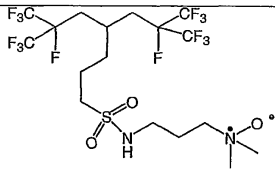
일부 ARAFFF 조제물은 예를 들어, 진화될 기관이 탄화수소 또는 알코올 타입 기관인지의 여부에 따라 다른 퍼센트에서 할당되도록 설계될 수 있다. 알코올 타입은 하이드록실 기를 갖는 어떤 연료를 포함할 수 있다.

R_F 계면활성제를 이용하는 대표적인 ARAFFF 조제물(3%(wt/wt) x 3% (wt/wt)) 이 다음과 같이 표 11-14에서 기술된다. 표 11-14에서 기술된 모든 경우에, 물은 조제물의 잔여부이다.

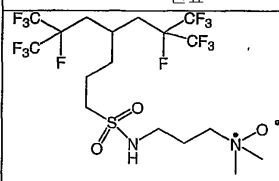
[표 11]

대표적인 ARAFFF	
원료	Kg/kg
	0.025
Dynax 5011®	0.025
나트륨 도데실 술페이트 40% 활성	0.061
APG 325N 50% 활성	0.035
코코 술포베타인 30% 활성	0.010
부틸 디글리콜	0.060
프로필렌 글리콜	0.030
크산탄 고무	0.012
Kathon CG/ICP®	0.002

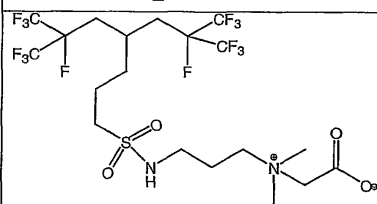
[표 12]

대표적인 ARAFFF	
원료	Kg/kg
	0.065
Dynax 5011	0.025
나트륨 도데실 술페이트 40% 활성	0.061
APG 325N 50% 활성	0.035
코코 술포베타인 30% 활성	0.010
부틸 글리콜	0.060
프로필렌 글리콜	0.030
크산탄 고무	0.012
Kathon CG/ICP	0.002

[표 13]

대표적인 ARAFFE	
원료	Kg/kg
	0.025
Dynax 5011	0.000
나트륨 데실 술포이트 40% 활성	0.061
APG 325N 50%	0.035
코코 술포베타인 30%	0.010
부틸 디글리콜	0.060
프로필렌 글리콜	0.030
크산탄 고무	0.014
Kathon CG/ICP	0.002

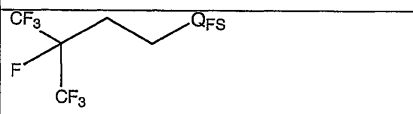
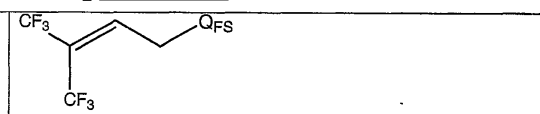
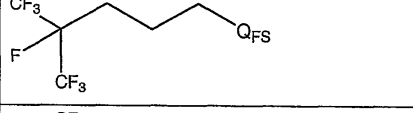
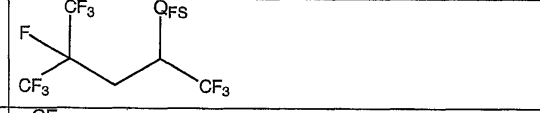
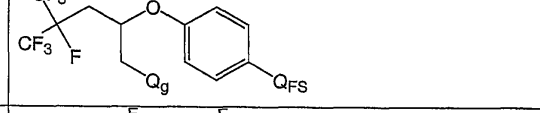
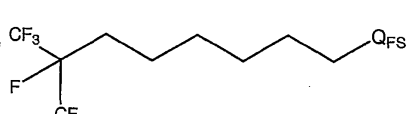
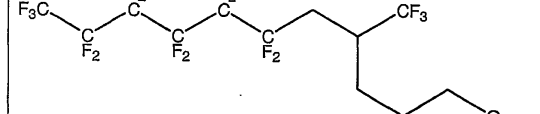
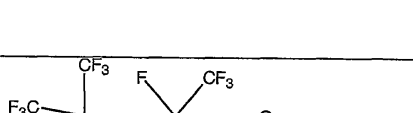
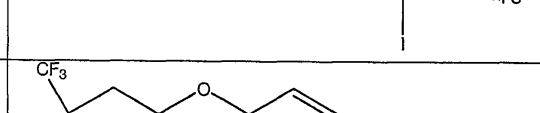
[표 14]

대표적인 ARAFF	
원료	Kg/kg
	0.065
Dynax 5011	0.000
나트륨 데실 술포이트 40% 활성	0.061
APG 325N 50%	0.035
코코 술포베타인 30%	0.010
부틸 디글리콜	0.060
프로필렌 글리콜	0.030
크산탄 고무	0.014
Kathon CG/ICP	0.002

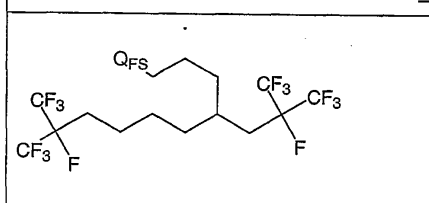
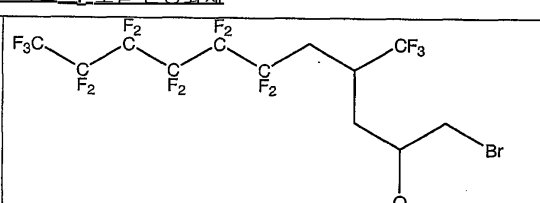
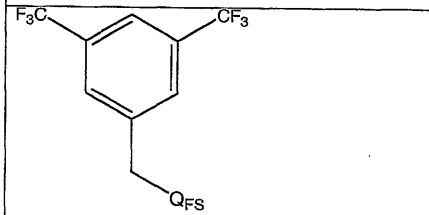
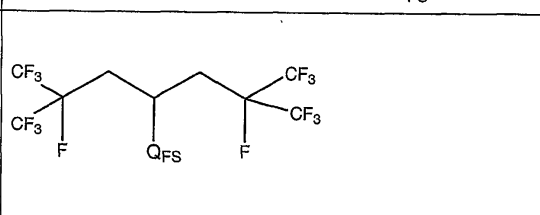
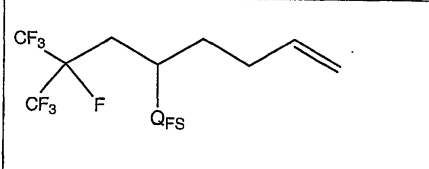
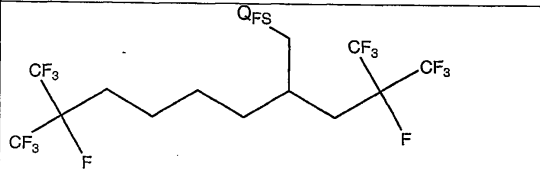
예를 들어, 상술한 R_F 기를 포함하는 R_F -안정화제와 같은 발포 안정제가 제조될 수 있다. R_F -안정화제는 R_F - Q_{FS} 조성물을 포함할 수 있다. Q_{FS} 는 R_F 보다 더 큰 친수성을 가지는 부분을 포함할 수 있다.

대표적인 R_F -발포 안정제는, 이것으로 제한되지는 않지만 하기 표 15의 것들을 포함한다.

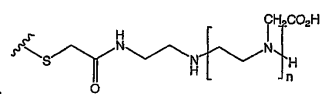
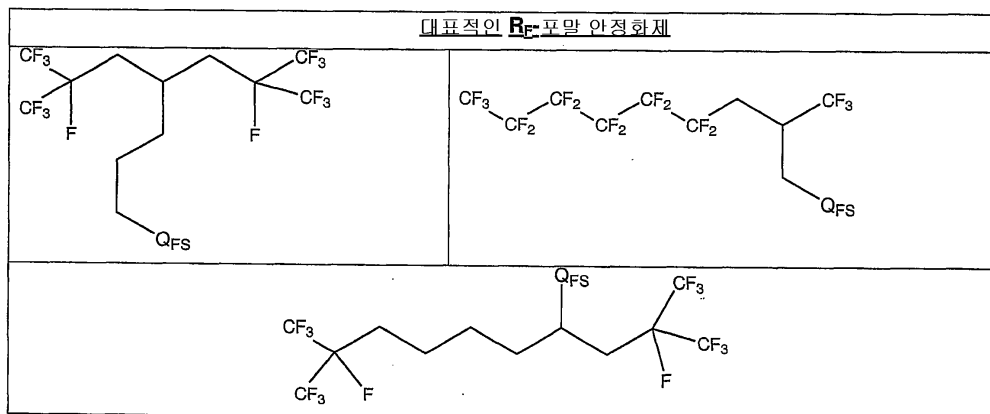
[표 15-1]

대표적인 R _F -포말 안정화제	
	
	
	
	
	

[표 15-2]

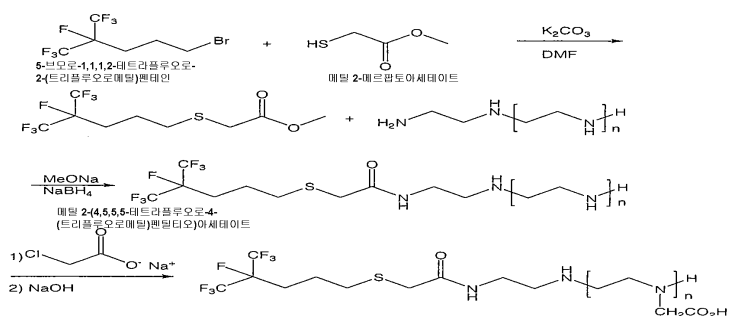
대표적인 R _F -포말 안정화제	
	
	
	

[丑 15-3]



예를 들어 오직 예로서,
조될 수 있다.

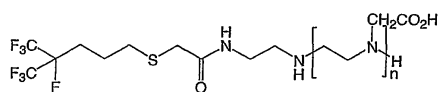
은 Q_{FS} 부분이 될 수 있다. R_F 안정화제는 하기 개략도 (59)에 따라 제



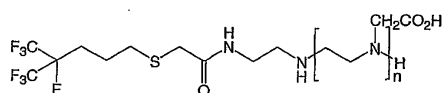
상기 개략도 (59)를 참조하면, 탄산칼륨 (2.37 그램), 메티오글리콜레이트 (1.82 그램) 및 디메틸포름아미드 (DMF) (20mL)을 첨가할 수 있고 혼합물을 50℃로 3시간동안 가열할 수 있다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반하여 황색 슬러리를 형성하고 이것을 물 (50mL)과 에틸 아세테이트 (50mL)에 첨가하고, 유기층을 조합하고, Na₂SO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 제거할 수 있다.

전소 분위기에서, 티오에스테르 (4.0 그램) 및 폴리에틸렌아민(PEI, mw=1200) (5.3 그램)은 용해하여 혼합물을 형성할 때까지 아이소프로판올 (5mL)에 넣고 교반할 수 있다. 나트륨 메톡시드 (0.15 그램) 및 나트륨 보호수소산화물 (0.04 그램)을 혼합물에 첨가할 수 있고 혼합물을 115°C로 15 시간동안 가열하고, 실온에서 2일동안 교반할 수 있다. 남아있는 아이소프로판올의 제거는 어려울 수 있다. 물 (25mL)중의 나트륨클로로아세테이트 (10.52 그램)의 용액을 혼합물에 적가고 온도를 55°C 아래로 유지하고 혼합물을 그후 70°C로 2시간동안 가열할 수 있다.

대략 6의 출발 pH로부터 적어도 7.5까지 혼합물의 pH를 올리기 위해 NaOH (1.23 그램의 NaOH 및 물의 50% (wt/wt) 용액)을 첨가할 수 있다. 혼합물을 그후 70°C에서 추가 2 시간동안 계속해서 교반할 수 있고, 그후 열을 제거하고, 결과의



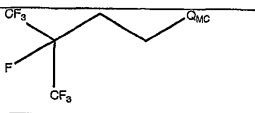
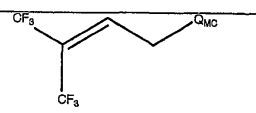
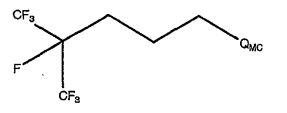
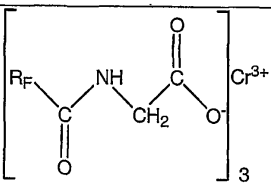
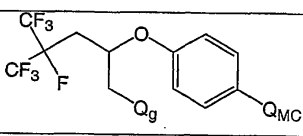
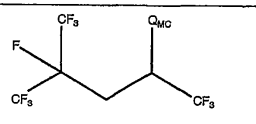
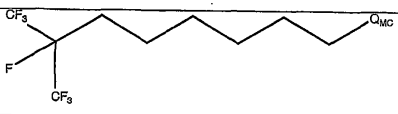
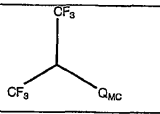
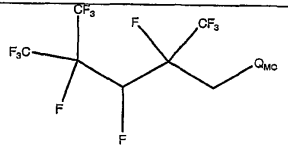
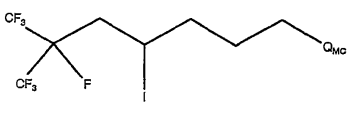
(4.4 그램, 82% 수율)을 특징부여하였다(¹HNMR 분석).



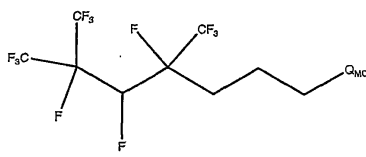
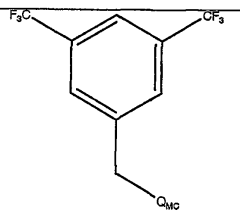
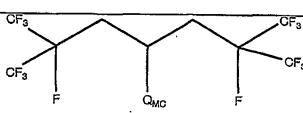
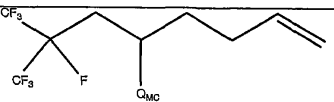
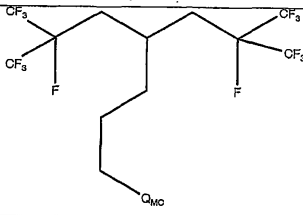
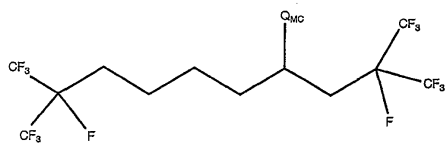
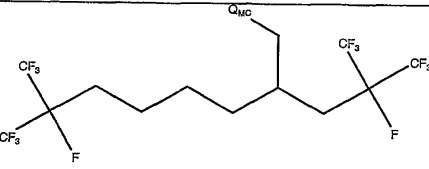
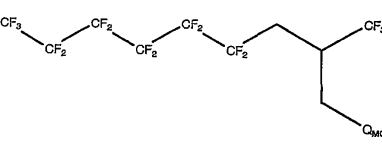
제조된

은 하기 표 16-19에 따라 다른 발포 안정제와 비교될 수 있다.

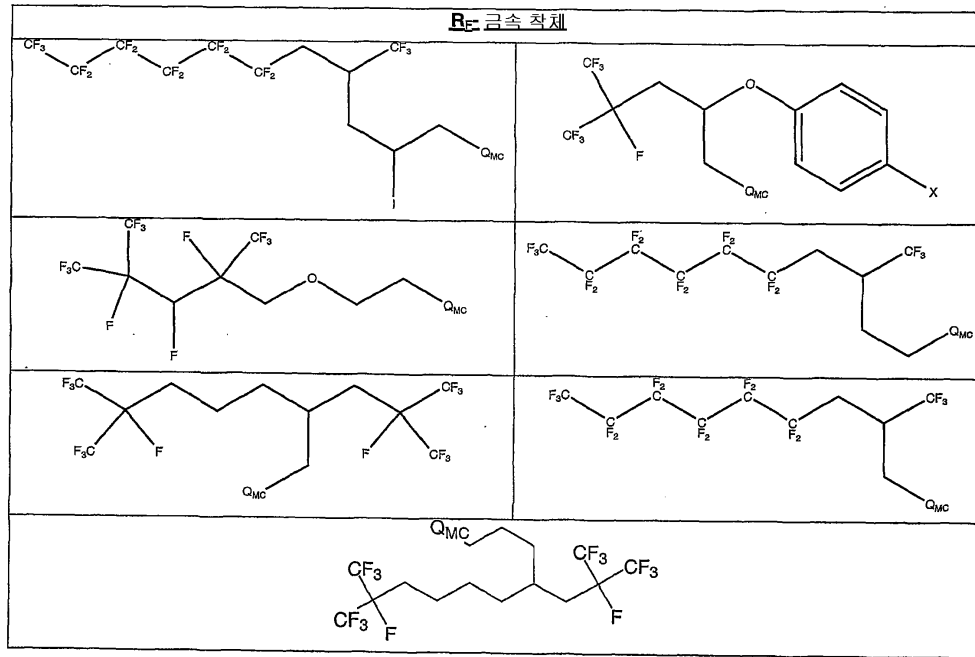
[표 20-1]

<u>R_{FC}</u> 금속 착체	
	
	
	
	
	

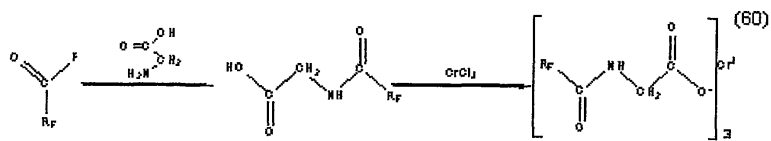
[표 20-2]

<u>R_{FC}</u> 금속 착체	
	
	
	
	

[표 20-3]



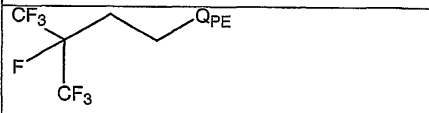
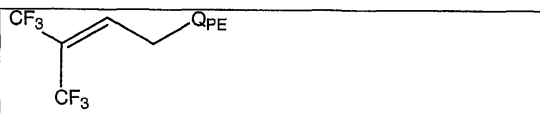
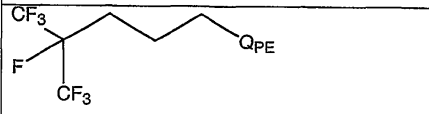
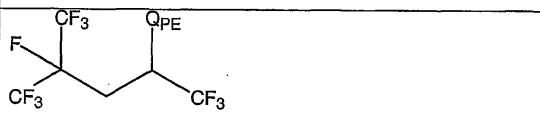
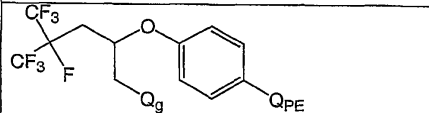
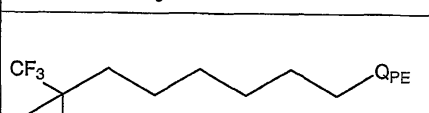
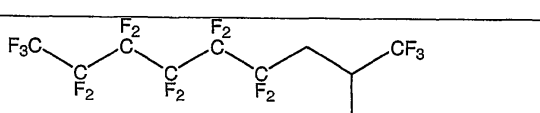
R_F-금속 착체를 제조하기 위한 대표적인 방법은 위에서 개시된 이례테면 Qg가 1인, 할로젠 작용기를 갖는 R_F-중간체를 발연하는 황산과 반응시켜 예를 들어, 산 플루오르화물 작용기를 갖는 R_F-중간체를 제조하는 것을 포함한다. R_F-금속 착체는 하기 개략도 (60)를 참조하여 제조될 수 있다.



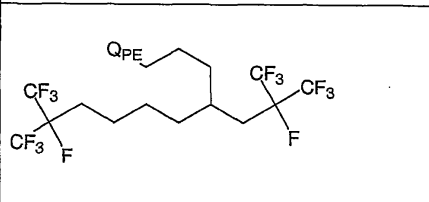
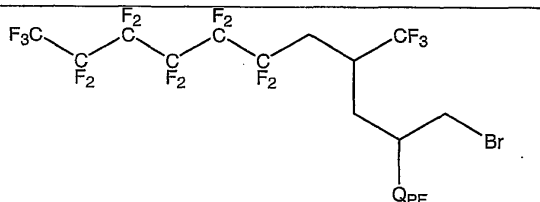
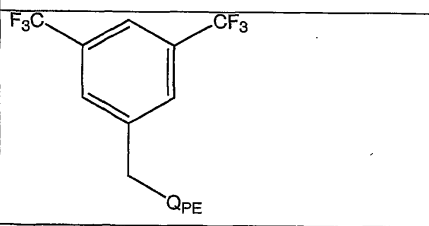
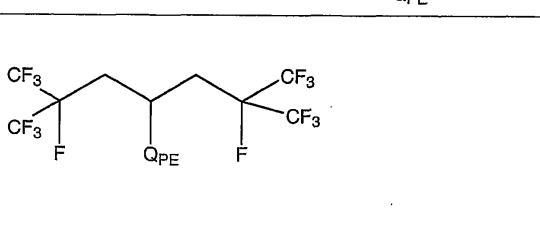
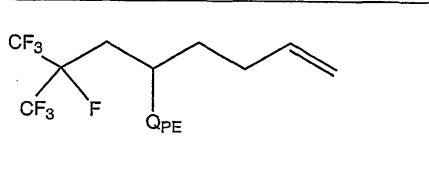
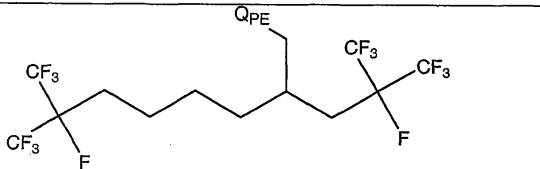
산 플루오르화물 R_F-중간체는 아미노 산 이례테면 글리신과 반응하여 아민 에스테르를 제조할 수 있다. 아민 에스테르를 그후 알코올 이례테면 메탄올 또는 아이소프로판올에서 크롬클로라이드와 반응하여 대표적인 R_F-금속 착체 이례테면 R^F 크롬 착체를 제조할 수 있다. R_F 금속 착체의 제조에 사용하기 위한 대표적인 산 R_F-중간체는 에틸렌 카르복실 산 R_F-중간체 및/또는 에틸렌 카르복실 산 R_F-중간체와 카르복실 산 R_F-중간체의 혼합물을 포함할 수 있다. 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 3,351, 643,3, 574,518, 3,907, 576,6, 525,127, 및 6,294, 107에 따라 대표적인 제조가 수행될 수 있다. R_F-금속 착체는 착체의 금속과 연관된 R_F 부분 및 Q_{MC} 부분을 갖는 리간드를 포함할 수 있다. 대표적인 구체예에서 Q_{MC} 부분은 R_F 부분보다 착체의 금속에 대한 더 큰 친화력을 가질 수 있다. R_F-금속 착체는 기관 이례테면 종이, 가죽, 직물, 방적사, 조직, 유리, 세라믹 제품, 및/또는 금속을 처리하는데 사용될 수 있다. 어떠한 경우에 기관을 착체로 처리하는 것은 기관을 물 및/또는 오일에 덜 침투성으로 만든다.

본 발명의 구체예는 또한 대표적인 구체예에서, R_F 부분의 포스페이트 에스테르 안으로의 포함을 제공하고 이것은 기관을 처리하는데 사용되거나 및/또는 폴리머를 제조하는 동안에 분산제로서 사용될 수 있다. 대표적인 R_F-포스페이트 에스테르는 R_F-Q_{PE}이고, Q_{PE} 부분이 R_F-조성물의 포스페이트 부분이다. R_F-포스페이트 에스테르는, 이것으로 한정되지는 않지만, 하기 표 21의 것들을 포함한다.

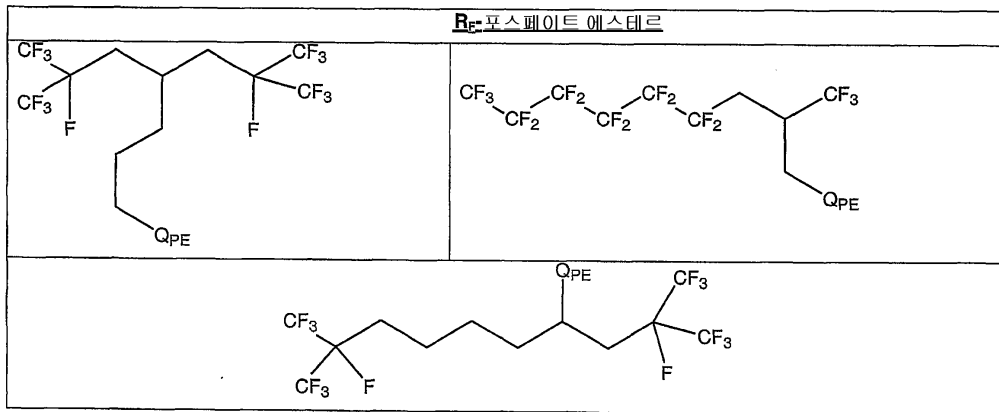
[표 21-1]

R _F -포스페이트 에스테르	
	
	
	
	
	

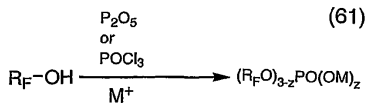
[표 21-2]

R _F -포스페이트 에스테르	
	
	
	

[표 21-3]



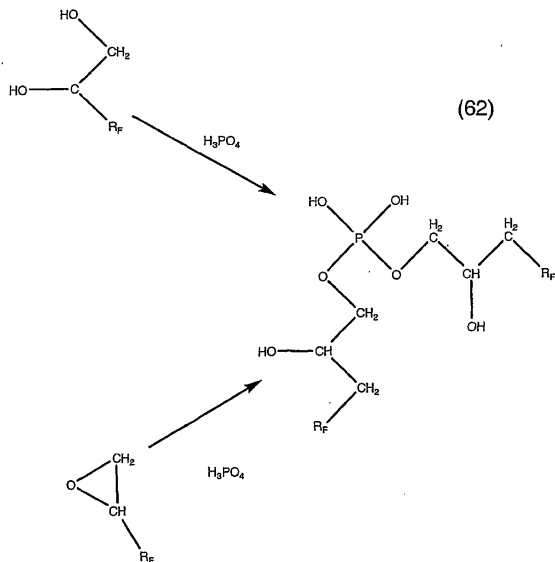
대표적인 R_F-포스페이트 에스테르는 하기 개략도 (61) 및 (62)를 참조하여 제조될 수 있다.



상기 개략도 (61)를 참조하여, 하이드록실 작용기 (Qg=OH)를 갖는 R_F-중간체를 요오드 R_F-중간체(Qg=I)를 강 염기 이를테면 KOH와 반응시켜 얻을 수 있다. P₂O₅ 또는 POC₁₃를 사용하여 하이드록실 화합물이 포스페이트 에스테르로의 변환하여 부분적인 에스테르를 제공하는 것을 일반적으로 기술하는, 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 2,559, 749 2,597, 702에 따라, 요오드 R_F-중간체를 금속 (M)의 존재하에서 P₂O₅ 또는 POC₁₃와 반응시켜 대표적인 R_F- 포스페이트 에스테르 또는 R_F-파이로포스페이트를 수득할 수 있다. 이들 반응은 또한 피리딘의 존재하에서 HCl 수용체로서 수행할 수 있다. 모노알킬 포스페이트는 또한 포스포러스 펜톡사이드 P₂O₅를 초과 물의 하이드록실 R_F-중간체로 처리하고 이어서 결과의 R_F-파이로포스페이트의 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 생성물은 그후 암모니아를 반응 혼합물에 첨가함으로써 암모늄 염으로서 분리되거나 침전될 수 있다. 대안으로서, 혼합된 모노- 및 디-에스테르의 염의 용액은 산의 혼합물을 수성 암모니아 및 아민 또는 알칼리 금속 수산화물로 중화시킴으로써 제조될 수 있다.

R_F-디알킬 포스페이트는 또한 초과 물의 R_F-중간체와 포스포러스 펜톡사이드를 반응시킴으로써도 제조될 수 있다(도시하지 않음). 가수분해 대신에, 그러나 RF-파이로포스페이트 중간체는 낮은 압력에서 가열할 수 있다. 대안으로서, R_F-포스페이트 에스테르는 하이드록실 R_F-중간체를 포스포러스 펜톡사이드로 처리하고, 결과의 혼합된 산 포스페이트를 수성 암모니아, 및 아민 이를테면 테트라알킬 암모늄 염기 또는 알칼리 금속 수산화물로 중화함으로써 제조되고 분리되어 에스테르의 아민 또는 금속 염을 포함할 수 있는 용액을 제공할 수 있다(도시하지 않음). 에스테르의 염을 톨루엔에 용해하고 암모니아로 깨끗이 하여 대응하는 에스테르의 염의 혼합물을 침전시킬 수 있다. 톨루엔과 대응하는 R_F-트리알킬 포스페이트와 같은 미반응 하이드록실 R_F-중간체 및 부산물은 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,145, 382에서 기술된 바와 같은 일반식 R_FAOPORp을 갖는 조성물을 제조하는 여과법에 의해 제거할 수 있다. 이 일반식에서 사용된 바와 같이, R_F는 R_F 부분이고, A는 메틸렌 기 또는 포스페이트 에스테르로부터 다른 유사한 스페이서 기가 3만큼 높은 양과 0만큼 작은 양으로 존재할 수 있고, R_p는 수소 알칼리 금속 암모늄 또는 치환된 암모늄 이를테면 에탄올 아민을 포함하는 포스페이트에 대한 대응하는 염이다.

R_F-포스페이트는 폴리머의 제조에서 분산제로 사용될 수 있거나 또는 그들은 예를 들어, 패딩, 디핑, 함침, 스프레이, 등과 같은 통상의 수단에 의해 회석되고 수성 조에서 기판 재료를 처리하는데 사용될 수 있다. 이들 조성물은 이를테면 의복 물품, 벽지, 종이백, 카드보드 박스, 다공질 점토, 등으로부터 제조된 물품은 물론이고, 식물 조직, 식물 방적사, 가죽, 종이, 플라스틱, 시팅, 나무, 세라믹 클레이와 같은 재료 안에 포함되거나 이들을 처리하는데 사용될 수 있다. 미국 특허 3,112, 241는 포스페이트 에스테르를 사용하여 재료를 처리하기 위한 방법을 기술하고 본원에 참조에 의해 포함된다.

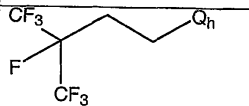
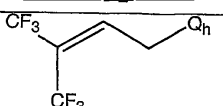
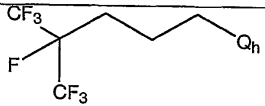
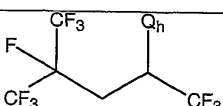
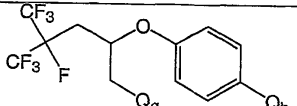
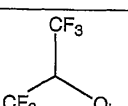
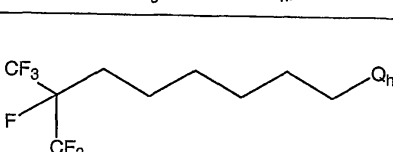
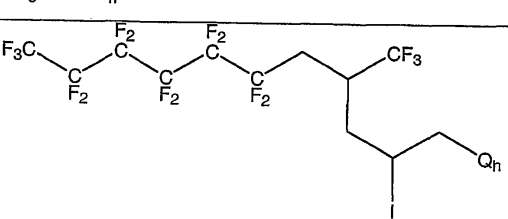
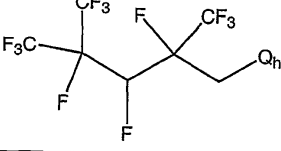
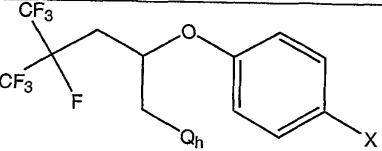


상기 개략도 (62)를 참조하여, R_F -에폭사이드 중간체 및/또는 R_F -디올 중간체는 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 3,919, 361에서 일반적으로 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. R_F -에폭사이드 및 디올 중간체는 인산과 반응하여 R_F -인산 에스테르를 얻을 수 있다. R_F -인산 에스테르를 용액에 용해하고 기관 이틀테면 종이에 도포하여 오일과 물과 같은 환경 재료에 대한 저항성을 증가시킬 수 있다. R_F -인산 에스테르는 또한 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,145,382,에서 기술된 바와 같이 에탄올 아민을 포함하여 알킬 아민과 같은 염으로서 존재할 수 있다.

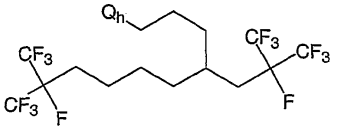
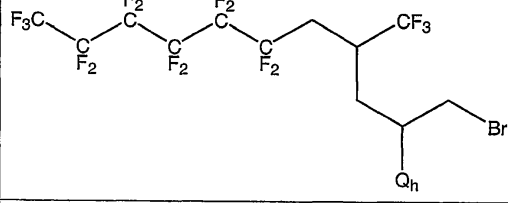
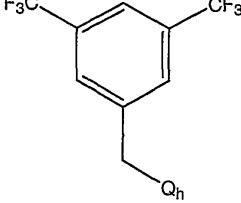
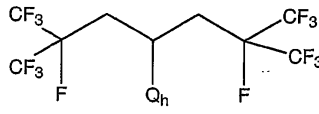
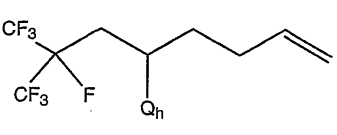
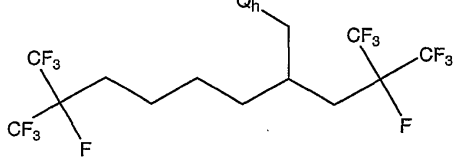
R_F -인산 에스테르는 음식물 포장제품을 포함하는 포장제품과 같은 종이 제품을 포함하여, 나무 펄프 제품과 같은 기관을 처리하는데 사용될 수 있다.

구체에는 R_F -Qh를 포함하여 R_F -글리콜과 같은 글리콜 안으로 포함된 R_F 부분을 포함하고, 이때 Qh는 접합 후 글리콜의 에테르 부분을 나타내거나, 접합 전에 에테르로서 하이드록실 작용기를 나타낸다. 대표적인 R_F -글리콜은, 이것으로 한정되지는 않지만, 하기 표 22의 것들을 포함한다.

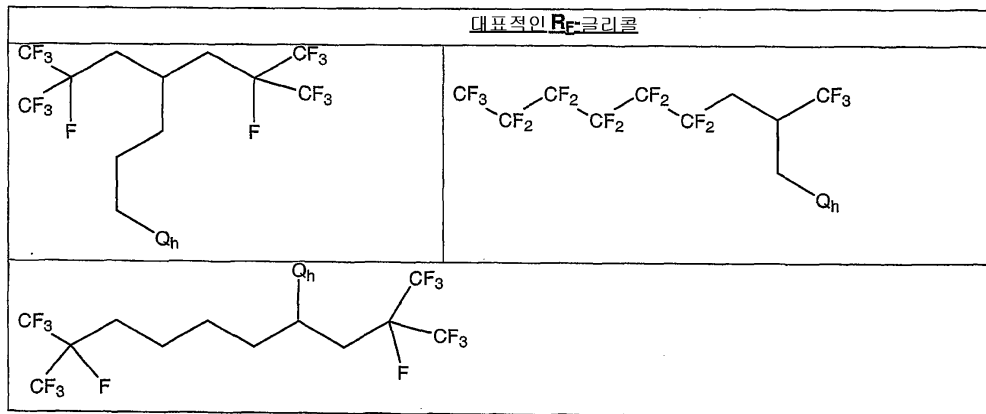
[표 22-1]

대표적인 R ₁ -글리콜	
	
	
	
	
	

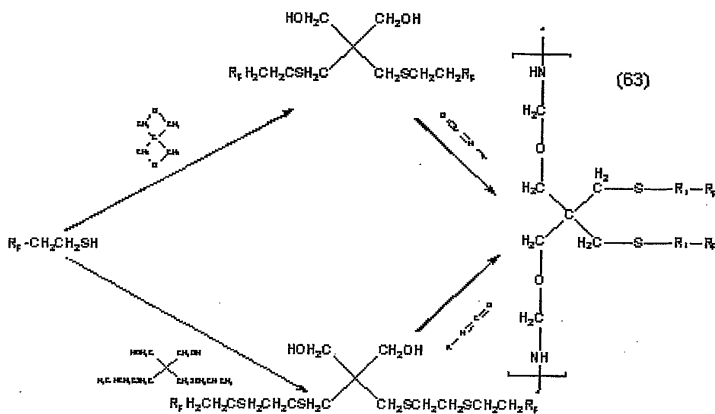
[표 22-2]

대표적인 R ₁ -글리콜	
	
	
	

[표 22-3]



R_F -글리콜은 예를 들어, 폴리우레탄 엘라스토머를 포함하는 우레탄과 같은 폴리머, 막과 코팅 안에 포함될 수 있다. R_F -글리콜은 또한 인산 또는 그러한 글리콜의 포스페이트 에스테르로도 또한 변환될 수 있다. 하기 개략도 (63)를 참조하면, R_F 부분은 글리콜 안으로 포함될 수 있다.



글리콜을 제조하기 위한 방법이 모두가 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,898, 981, 미국 특허 4,491, 261, 미국 특허 5,091, 550, 및 미국 특허 5,132, 445에 기술된다. 예를 들어, 오직 예로서, R_F -중간체 ($Q_g=SH$)는 술폰드 디올 또는 2,6 디옥스-아스피로 (3,3) 헵탄과 반응하여 대표적인 R_F -글리콜 ($Q_h=H_2CH_2CSH_2CH_2...$)를 제조할 수 있다. R_F -글리콜은 그 후 폴리에스테르, 폴리우레아, 폴리카보네이트, 및 폴리우레탄과 같은 R_F 축합 생성물을 제조하는데 직접 또는 간접적으로 사용될 수 있다. 이글리콜 작용기는 또한 R_F -글리콜을 사용하여 블록 폴리머 안으로 포함될 수 있다. 미국 특허 5,491, 261는 본 발명의 R_F 부분으로부터 이득을 얻을 수 있는 몇몇 다른 글리콜을 개시하고 본원에 참조에 의해 포함된다.

R_F -글리콜은 또한 인산 작용기 또는 포스페이트 에스테르 (도시하지 않음)로 전환될 수 있다. 미국 특허 5,091, 550, 5,132, 445, 4,898, 981, 및 5,491, 261은 모두 디올을 제조하는 방법과 디올을 포스페이트 에스테르로 변환하는 방법을 개시하고 본원에 참조에 의해 포함된다. 대표적인 실행에서, 디올은 디올을 인산의 존재하에서 반응시킴으로써 인산 또는 포스페이트 에스테르로 변환될 수 있다. 이들 조성물은 식물 섬유에 대한 토질 방출 작용제는 물론이고, 종이에 대한 오일 및 그리스 가공으로서 작용할 수 있는 화합물 안으로 포함될 수 있다.

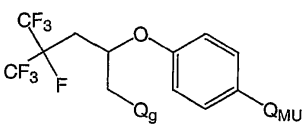
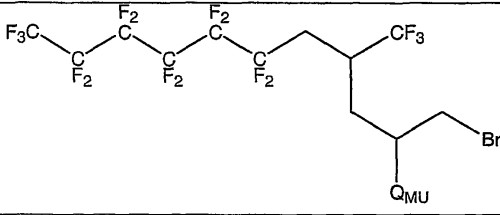
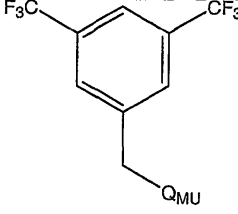
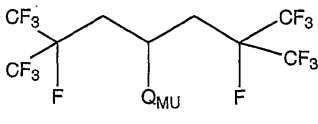
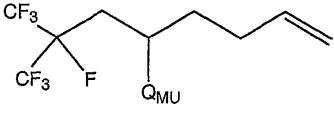
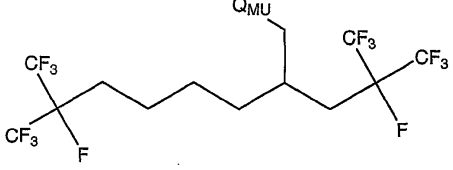
본 발명의 또다른 구체예에 따르면, R_F-Q_{MU} 와 같은 R_F -모노머 유닛을 포함하는 예를 들어, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 아크릴, 및/또는 수지가 제조될 수 있다. 모노머 유닛 부분, Q_{MU} 은 유닛의 착체 내에서 단일 유닛이 될 수 있고 모노머 유닛이 착체 내에서 반복될 필요는 없다. 대표적인 구체예에서, 모노머 유닛은 착체 내에서 단일 유닛이 될 수 있거나 또는 그것은 예를 들어 호모폴리머와 같이 함께 연결된 많은 동일한 유닛 중 하나가 될 수 있다. 착체는 또한 블록 폴리머 및/또는 폴리우레탄 수지를 포함할 수 있다. 유닛의 R_F 은 모노머 유닛의 펜던트 기를 포함할 수 있다. 모노머 유닛은 착체와 연

합될 수 있고, 아마도 예를 들어, 착체에 결합되고, Q_{MU}는 착체와 연합되는 모노머 유닛의 부분을 포함할 수 있다. 착체는 기관 위에 코팅될 수 있거나 또는 그것은 기관에 화학결합될 수 있다. 예를 들어, R_F-중간체의 제조가 기관에 제공될 수 있고 면과 같은 기관에 통상적인 하이드록실 기와 같은 기는 일부를 형성하거나, 착체와 연합될 때 R_F-중간체를 기관에 화학 결합되도록 하는 부위를 제공할 수 있다. 대표적인 구체예에서, Q_{MU}는 아크릴의 아크릴레이트 작용기를 나타낼 수 있고 R_F는 아크릴 사슬 및/또는 백본으로부터 펜던트 기가 될 수 있다. 대표적인 R_F-모노머 유닛은 이것으로 제한되지는 않지만 하기 표 23에 있는 것들을 포함한다.

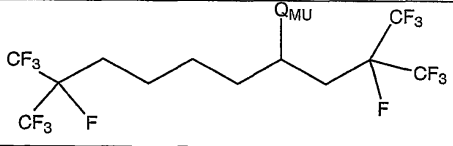
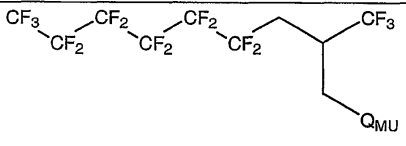
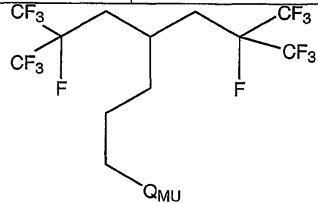
[표 23-1]

대표적인 R _F -모노머 유닛	

[표 23-2]

대표적인 R _F -모노머 유닛	
	
	
	

[표 23-3]

대표적인 R _F -모노머 유닛	
	
	

대표적인 구체예에서 R_F-모노머로부터 R_F-모노머 유닛을 함유하는 올리고머가 제조될 수 있다. R_F-모노머는 상기 R_F-중간체를 포함할 수 있지만, 또다른 모노머와의 그들의 접합을 허용하지만, 반드시 동일한 R_F-모노머일 필요는 없는 작용기를 함유할 수 있다. 대표적인 R_F-모노머는 이것으로 제한되지는 않지만 하기 표 24의 것들을 포함한다.

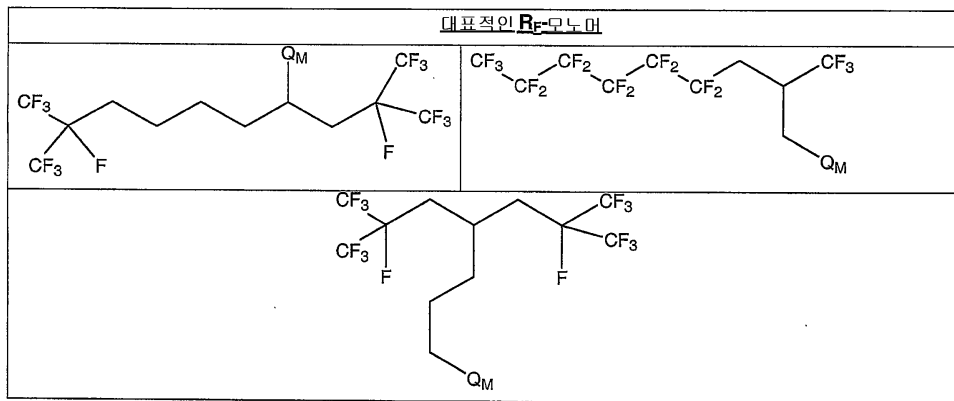
[표 24-1]

대표적인 R _F -모노머 유닛	

[표 24-2]

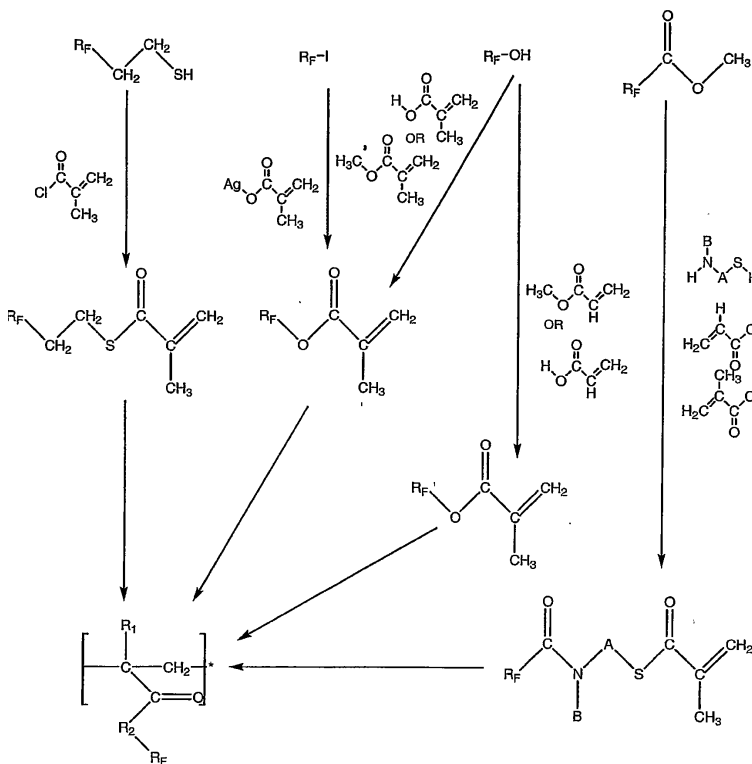
대표적인 R _F -모노머	

[표 24-3]



하기 개략도 (64)를 참조하면, R_F 기를 갖는 R_F-모노머의 제조를 위한 다중 반응 순서가 나와있다.

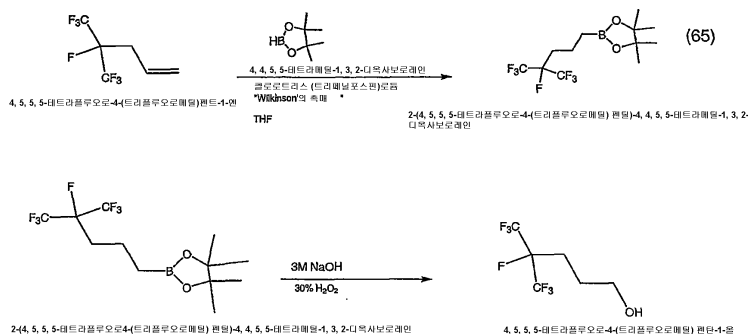
(64)



미국 특허 3,491, 169,3, 282,905, 3,497, 575,3, 544,663, 6,566, 470, 4,147, 851,4, 366,299 및 5,439, 998 모두 R_F 기로부터 이득을 얻을 수 있는 아크릴 에멀전 폴리머의 사용과 제조에 관한 것이고, 본원에 참조에 의해 포함된다. 티올 R_F-중간체, 요오드 R_F-중간체, 하이드록실 R_F-중간체, 및/또는 아세테이트 R_F-중간체는 상기 개략도 (63)에 따라 R_F-모노머로 변환될 수 있고, 이들 R_F-모노머는 R_F-모노머 유닛을 함유하는 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다.

예를 들어, 오직 예로서, R_F 부분은 R_F-W-X-C(=O)-C(R₁)=CH₂로 표시된, 미국 특허 6,566, 470에서 기술된 바와 같은 R_F-모노머 안으로 상술한 바와 같은 R_F 부분과 함께 포함될 수 있다. W는 1 내지 15 탄소를 갖는 알킬렌, 3 내지 15 탄소를 갖는 하이드록시알킬렌, -(C_nH_{2n})(OCmH_{2m})_q-, -SO₂NR₂-(CnH_{2n})-, 또는 -CONR₂-(CnH_{2n})-이 될 수 있고, 이때 n은 1 내지 12, m은 2 내지 4이고, q는 1 내지 10이고, R₁은 1 내지 4 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고, 예를 들어, X는 O, S 및/또는 N(R₂)이 될 수 있고, 이때 R₂는 R₁와 같다.

예를 들어, R_F-모노머 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸) 펜틸 아크릴레이트는 각각 반응 개략도(65)와 (66)와 같이 아래에 나타낸 2개의 단계에서 R_F-중간체 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸)펜트-1-엔으로부터 제조될 수 있다.



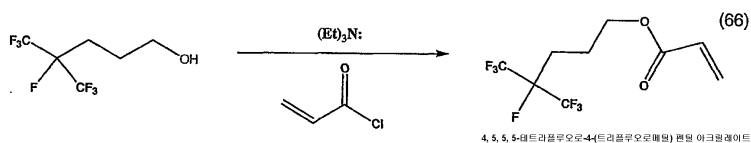
상기 개략도 (65)를 참조하면, 테트라히드로푸란 (66.1 그램, 0.075 moles), 클로로트리 (트리페닐포스핀) 로튬 (0.37 그램), 및 테트라히드로푸란 (158.8 그램)중의 4,4, 5, 5-테트라메틸- 1,3, 2-디옥사보로레인의 1M 용액을 500mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 넣고 혼합물을 형성할 수 있다. 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸)펜트-1-엔 (18.243, 0.087 moles)을 실온에서 15 분의 기간에 걸쳐서 혼합물에 첨가할 수 있고, 72 시간동안 혼합시키고, 4,5, 5, 5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸)펜트-1-엔이 실질적으로 소비되는 시간까지 가스 크로마토그래피에 의해 모니터링할 수 있다(반응의 모니터링을 위해 하기 표 25 참조).

[표 25]

가스 크로마토그래피에 의해 보레이트 에스테르 반응 모니터링의 형성: 모든 샘플이 DB WAX 칼럼 위에서 분석되었다.			
샘플 번호	3.07 분 면적 %	9.3 분 면적 %	16.8 분 면적 %
1	57	29	14
2	22	11	66
3	0	5.4	94.5

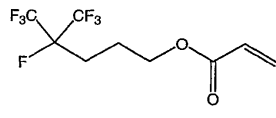
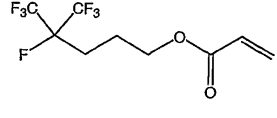
주의: 3.07 분 피크 = 4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸)펜트-1-엔, 9.3 분 피크 = 4,4, 5,5-테트라메틸- 1,3,2-디옥사보로레인, 16.8 분 피크 2-(4, 5,5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸) 펜틸)-4, 4,5,5-테트라메틸- 1,3, 2-디옥사보로린

첨가 깔대기를 통해 수산화나트륨 (7.8 그램)의 3M 수성 용액을 15 분에 걸쳐서 혼합물에 첨가할 수 있고 그후에 혼합물이 얼음조를 사용하여 0℃로 냉각될 수 있다. 과산화수소 (23.6 그램, 35% (wt/wt) 수성 용액)을 혼합물에 15 분에 걸쳐서 적가하고 그후 혼합물을 H₂O (세번)에서 세척할 수 있다. 유기층을 제거하고 100mL 3구 둥근 바닥 플라스크 안으로 이동시키고 증류하여 85% 면적 퍼센트 순수한 (가스 크로마토그래피에 의해 4, 5,5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸) 펜탄-1-올을 제조할 수 있다.

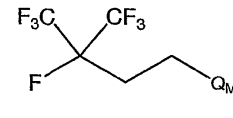


4,5, 5,5-테트라플루오로-4-(트리플루오르메틸) 펜탄-1-올 (2.59 그램, 0.011 moles) 및 트리에틸아민 (1.3 그램, 0.013 moles)을 15mL 3구 RBF에 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 얼음 수조를 사용하여 혼합물을 0℃로 냉각시킬 수 있고 염화아크릴로일 (1.38 그램, 0.015 moles)을 15 분에 걸쳐서 RBF에 대한 첨가 깔대기를 사용하여 혼합물에 첨가할

수 있다. 1 시간 유지 후에, 10 mL H₂O을 첨가하고 2개의 상이 관찰될 수 있다. 혼합물로부터 물을 가만히 따라버리고, 유기상을 MgSO₄ 위에서 건조시키고, 가스 크로마토그래피/질량 분석법에 의해 분석하여 283의 질량을 갖는 새로운 피크를 확인할 수 있다.


 과 같은 대표적인 R_F-Q_M 이 용액에 제공될 수 있고 또다른
 
 또는 또다른

 화합물과 접합 및/또는 중합되어


 를 포함할 수 있는 착체, 이를테면 올리고머를 형성할 수 있고, Q_{MU}는 착체의 잔여부를 나타낸다. 예

 를 들어 오직 예로서, R_F-모노머의 용액이 기관에 제공될 수 있고 예를 들어, 용액의 용매를 증발시켜 R_F-모노머 유닛을

 포함하는 착체를 형성함으로써 착체형성할 수 있다. 이들 용액을 기관 이를테면 유리, 나일론, 및/또는 면에 제공하고 R_F-

 모노머가 착체의 부분이 되도록 이를테면 기관을 코팅하도록 한다.

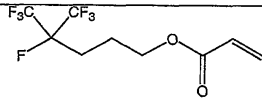
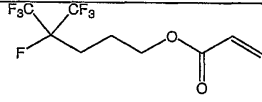
디요오도메테인과 물을 프로브 액체로 사용하는 표준 Fowkes 방법 및 옥테인, 데칸, 테트라데칸, 및 헥사데칸을 프로브

 액체로 사용하는, 표면 에너지 분석의 Zisman 방법을 사용하여, 착체의 표면 에너지를 결정할 수 있다. Kruss Drop

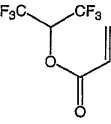
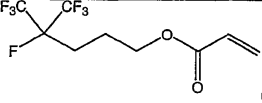
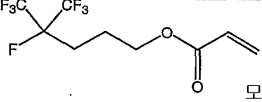
 Shape 분석 시스템을 사용하여, Fowkes 프로브는 물론이고 Zisman 프로브 액체의 방울의 접촉각을 결정할 수 있다. R_F-

 Qp 모노머 유닛을 포함하는 착체의 표면 에너지 데이터가 하기의 표 26-35에 인용된다.

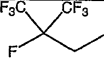
[표 26-1]

나일론 직물에 도포된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 모노머 (23700 Mol. wt. as F)	19.57	19.91	0.71	19.20	3.56
 모노머 (69200 Mol. wt. as F)	19.77	20.04	0.75	19.29	3.72

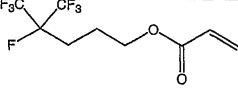
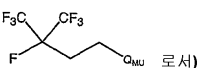
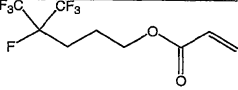
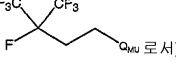
[표 26-2]

나일론 직물에 도포된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 , 모노머 (11700 Mol. wt 착체로서)	20.28	20.72	1.05	19.66	5.09
 모노머 (13875 Mol. wt. F-로서)	20.75	21.28	1.27	20.01	5.96
 모노머	20.81	21.94	1.82	20.12	8.28

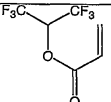
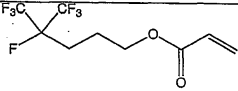
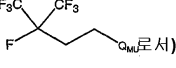
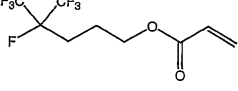
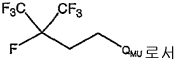
[표 26-3]

나일론 직물에 도포된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 (28500 Mol. wt. F-로서)					

[표 27-1]

깨끗한 유리에 도포된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 모노머 (23700 Mol. wt.  로서)	20.07	20.33	0.85	19.48	4.16
 모노머 (69200 Mol. wt.  로서)	20.29	20.70	0.87	19.82	4.22

[표 27-2]

깨끗한 유리에 도포된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 모노머 (11700 Mol. wt 착체로서)	20.85	21.25	1.17	20.08	5.49
 모노머 (13875 Mol. wt.  로서)	21.22	21.78	1.39	20.39	6.38
 모노머 (28500 Mol. wt.  로서)	21.28	22.24	2.13	20.11	9.56

[표 28-1]

깨끗한 유리에 함침된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 70% (wt/wt) 모노머 /30% (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 용액으로부터	20.63	20.68	1.11	19.57	5.37
 70% (wt/wt) 모노머 /30% (wt/wt) 메틸 메타크릴레이트 용액으로부터	20.84	20.97	1.25	19.72	5.96

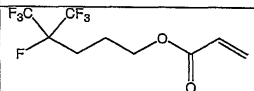
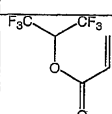
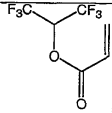
[표 28-2]

깨끗한 유리에 함침된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 70% (wt/wt) 모노머 /30% (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 용액으로부터	21.02	21.08	1.33	19.75	6.32
 30% (wt/wt) 모노머 /70% (wt/wt) 라우릴메타크릴레이트 용액으로부터	21.30	21.37	1.45	19.92	6.8
 30% (wt/wt)으로부터	21.66	22.06	1.73	20.33	7.82

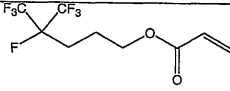
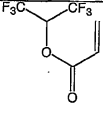
[표 28-3]

깨끗한 유리에 함침된 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
모노머 /70% (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 용액					

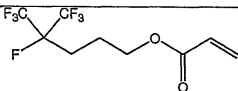
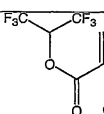
[표 29-1]

나일론 직물위의 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 70% (wt/wt) 모노머 /30% (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 용액 으로부터	20.06	20.16	0.83	19.33	4.11
 70% (wt/wt) 모노머 /30% (wt/wt) 메틸 메타크릴레이트 용액 으로부터	20.37	20.43	0.95	19.48	4.67
 , 70% (wt/wt) 모노머 /30%로부터	20.47	20.59	1.04	19.56	5.03

[표 29-2]

나일론 직물위의 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
(wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 용액					
 30%	20.69	20.88	1.19	19.68	5.70
(wt/wt) 모노머 70% (wt/wt) 메타크릴레이트 용액 으로부터					
 30% (wt/wt) 모노머 70%	21.34	21.61	1.62	20.00	7.48
(wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 로부터					

[표 30]

면 직물 위의 착체의 표면 에너지 성질					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%) (wt/wt)
 98%	20.10	20.11	0.77	19.34	3.82
(wt/wt) 모노머 2% (wt/wt) 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 용액 으로부터					
 98% (wt/wt) 모노머 2% (wt/wt)	20.30	20.32	0.90	19.42	4.45
2-하이드록시에틸 아크릴레이트 용액 으로부터					

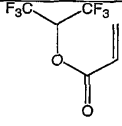
[표 31]

면 직물 위의 착체의 표면 에너지 성질					
(87.5% (wt/wt), 65.5% (wt/wt) 1,2,3,4-부테인테트라카르복실 산, 및 6.0% (wt/wt) 나트륨 차아인산염 혼합물을 제조하고, 면에 도포하고 2 분동안 180℃에서 구울 수 있다.)					
모노머	Zisman 표면 에너지 (mJ/m ²)	Fowkes 표면 에너지 (mJ/m ²)	극성 성분 (mJ/m ²)	분산성 성분 (mJ/m ²)	표면 극성 (%)
 28% (wt/wt) 모노머 / 70 % (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 / 2% (wt/wt) HEA 용액으로부터	21.30	21.38	1.63	19.75	7.61
 28% (wt/wt) 모노머 / 70 % (wt/wt) 라우릴 메타크릴레이트 / 2% (wt/wt) HEA 용액	21.46	21.58	1.72	19.86	7.99

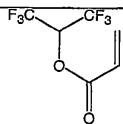
[표 32]

나일론 위의 착체의 표면 에너지 성질						
모노머	Zisman	Fowkes	극성	분산성	표면	
라우릴 메타크릴레이트 % (wt/wt)	표면 에너지 (mJ/m ²)	표면 에너지 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	극성 (%)	
25	21.24	21.35	1.60	19.75	7.51	
20	21.34	21.49	1.69	19.80	7.85	
15	21.56	21.74	1.77	19.89	8.16	
10	21.95	22.10	1.93	20.18	8.71	
5	22.90	23.01	2.35	20.67	10.21	
4	23.20	23.37	2.54	20.83	10.87	
3	23.53	23.67	2.68	20.99	11.31	
2	23.87	24.01	2.85	21.26	11.86	
1	24.29	24.45	3.08	21.38	12.58	

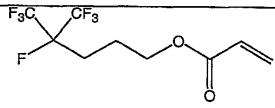
[표 33]

나일론 위의 착체의 표면 에너지 성질						
모노머		Zisman	Fowkes	극성	분산성	표면
	라우릴 메타크릴레이트 %(wt/wt)	표면 에너지 (mJ/m ²)	표면 에너지 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	극성 (%)
25	75	21.41	21.58	1.72	19.86	7.99
20	80	21.70	21.85	1.84	20.02	8.40
15	85	22.01	22.16	1.98	20.18	8.92
10	90	22.58	22.72	2.22	20.50	9.77
5	95	23.42	23.57	2.63	20.94	11.16
4	96	23.64	23.80	2.75	21.05	11.57
3	97	23.90	24.04	2.88	21.16	11.98
2	98	24.23	24.38	3.06	21.32	12.54
1	99	24.62	24.76	3.28	21.49	13.23

[표 34]

유리 위의 착체의 표면 에너지 성질						
모노머		Zisman	Fowkes	극성	분산성	표면
	라우릴 메타크릴레이트 %(wt/wt)	표면 에너지 (mJ/m ²)	표면 에너지 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	성분 (mJ/m ²)	극성 (%)
25	75	21.76	21.92	1.85	20.07	8.45
20	80	21.89	22.06	1.91	20.15	8.67
15	85	22.12	22.26	2.02	20.24	9.07
10	90	22.50	22.66	2.19	20.47	9.64
5	95	23.39	23.55	2.63	20.93	11.15
4	96	23.79	23.88	2.80	21.08	11.73
3	97	24.03	24.21	2.93	21.29	12.08
2	98	24.40	24.56	3.13	21.43	12.73
1	99	24.92	25.03	3.37	21.66	13.45

[표 35]

유리 위의 착체의 표면 에너지 성질						
모노머		Zisman	Fowkes	극성 성분	분산성 성분	표면 극성
	라우릴 메타크릴레이트 % (wt/wt)	표면 에너지 (mJ/m ²)	표면 에너지 (mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(mJ/m ²)	(%)
25	75	21.99	22.11	1.94	20.18	8.75
20	80	22.26	22.37	2.10	20.28	9.37
15	85	22.56	22.67	2.23	20.44	9.84
10	90	23.07	23.26	2.49	20.77	10.70
5	95	24.01	24.17	2.89	21.28	11.96
4	96	24.19	24.30	3.04	21.26	12.53
3	97	24.42	24.56	3.15	21.41	12.83
2	98	24.72	24.91	3.30	21.61	13.25
1	99	25.21	25.37	3.55	21.02	13.99

R_F-모노머는 다른 모노머와 포함되고 그다음 종이 재료의 구성 안으로 포함되거나 또는 종이 재료를 처리하는데 사용될 수 있다. R_F-모노머는 또한 폴리머 용액을 제조하는데 사용될 수 있다. 폴리머 용액을 퍼센트 수성 또는 비-수성 용액으로 희석시키고 그후 처리될 기관, 이를테면 종이판에 도포할 수 있다.

R_F-모노머는 또한 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,147,851에서 기술된 바와 같이, 디알킬 아미노 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 모노머와 같은 코모노머 및 그것의 아민 염 4차 암모늄 또는 아민 옥사이드 형태와 함께 코폴리머 안으로 포함될 수 있다. R_F-모노머에 대한 일반식은 R_FqO₂CC(R)=CH₂이 될 수 있고, R가 H 또는 CH₃이고, q는 1 내지 15 탄소 원자의 알킬렌, 3 내지 15 탄소 원자의 하이드록시알킬렌, 또는 C_nH_{2n}(OC_qH_{2q})_m-, -SO₂NR₁(C_nH_{2n})-, 또는 -CONR₁(C_nH_{2n})-이고, n은 1 내지 15이고, q는 2 내지 4이고, m은 1 내지 15이다. 아크릴레이트 및 R_F-모노머와의 코폴리머를 형성하는데 사용된 모노머는 아민 작용기를 갖는 것들을 포함한다. 이들 코폴리머는 용액에 희석되고 처리될 기관 이를테면 종이에 도포되거나 직접 포함될 수 있다.

R_F-모노머는 또한 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,366, 299에서 기술된 것들과 일치되는 아크릴레이트 폴리머 또는 다른 아크릴레이트 모노머를 형성하는데 사용될 수 있다. 기술한 바와 같이, R_F-모노머는 종이 생성물 안에 포함되거나 또는 그 위에 도포될 수 있다.

예를 들어, R_F-모노머, 아크릴레이트 및/또는 아크릴은 그것이 카펫으로 엮어 짜지기 전에 마무리 카펫에 도포되거나 또는 마무리된 카펫 섬유 안에 포함될 수 있다. 패딩으로 알려진 통상적인 직물 마무리 공정에 의해 R_F-모노머가 카펫에 도포될 수 있고, 이 공정에서 카펫은 R_F-모노머 및, 예를 들어, 라텍스, 물, 및/또는 다른 첨가제 이를테면 비-재습윤 표면을 함유하는 조를 통과한다. 카펫을 그후 직물 퍼서 말리는 틀에서 건조시키기 전에 추가의 속도를 제어하기 위해 님 롤러를 통과시킬 수 있다. R_F-모노머는 또한 섬유를 이소시아네이트 작용기를 갖는 R_F-중간체, 예를 들어 R_F-이소시아네이트와 반응시킴으로써 섬유 안으로 포함될 수 있다.

R_F 부분은 또한 방해석 및/또는 규토질 미립자 재료를 처리하는데 사용된 재료 안으로 포함될 수 있다. 예를 들어, R_F-모노머는 코폴리머가 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허에서 기술된 바와 같이 이들 재료를 처리하기 위한 조제물의 부분이 되거나 또는 단독으로 이들 재료를 처리하는데 사용될 수 있는 코폴리머 안으로 포함될 수 있다.

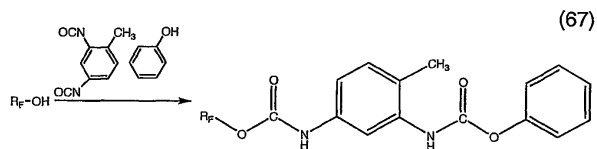
R_F -모노머는 일반식 $R_F-Q-A-C(O)-C(R)=CH_2$ 를 가질 수 있고, 이때 R_F 가 위에서 기술되고, R은 H 또는 CH_3 이고, A는 O, S, 또는 $N(R_1)$ 이고, 이때 R_1 은 H 또는 1 내지 4 탄소 원자의 알킬이고, Q는 1 내지 약 15 탄소 원자의 알킬렌, 3 내지 약 15 탄소 원자의 하이드록시알킬렌, $-(C_nH_{2n})(OCqH_{2q})_m-$, $-SO_2-NR_1(C_nH_{2n})-$, 또는 $-CONR_1(C_nH_{2n})-$ 이고, 이때 R_1 은 H 또는 1 내지 4 탄소 원자의 알킬이고, n은 1 내지 15이고, q는 2 내지 4이고, m은 1 내지 15이다.

R_F -조성물 및 R_F 부분을 함유하는 혼합물을 벽돌, 돌, 나무, 콘크리트, 세라믹, 타일, 유리, 치장 벽토, 석고, 건식벽체, 입자 보드, 및 칩보드와 같은 건축 재료처럼 경질의 표면을 포함하는 기판을 처리하는데 사용될 수 있다. 이들 조성물 및 혼합물은 단독으로 또는 침투 보조 이물테면 비-이온성 계면활성제와 조합하여 사용할 수 있다. 이들 조성물은 공지의 방법, 예를 들어, 소킹, 함침, 출현, 브러싱, 롤링, 또는 스프레이에 의해, 방해석 및/또는 규토질 건축 재료의 표면에 도포될 수 있다. 조성물을 스프레이에 의해 보호될 표면에 도포할 수 있다. 적절한 스프레이 장비는 시중에서 입수가 가능하다. 압축 공기 분무기를 갖는 스프레이는 특정한 기판에 대한 도포의 대표적인 방법이다. 미국 특허 6,197, 382 및 5,674, 961는 또한 폴리머 용액의 도포 및 사용 방법을 기술하고 본원에 참조에 의해 포함된다.

R_F 을 갖는 성분을 갖는 용액을 제조하는 대표적인 공정에서, 메틸-에폭사이드 작용기를 갖는 R_F -중간체가 모노카르복실 알케노산으로 축합되어 불포화된 R_F -에스테르 (도시하지 않음)를 제조할 수 있다. 이러한 종류의 불포화된 에스테르를 제조하기 위한 대표적인 방법이 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 5, 798, 415에 기술된다. 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,478, 975에 따라 추가 에스테르를 제조할 수 있다. 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 6,120, 892에서 기술된 바와 같이 이들 용액의 성분은 또한 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트를 포함할 수 있고, 이들 성분은 유기 및 무기 용매에 도포될 수 있다. 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 5,629, 372 에 의해 기술된 바와 같이 R_F -모노머는 다른 모노머와 조합되어 또는 아미도 및 황 모노머를 갖는 용액중에서 코폴리머를 제조할 수 있다.

아민 작용기를 갖는 R_F -중간체가 또한 대표적인 반응 개략도 (도시하지 않음)와 같이 미국 특허 4,043,923를 사용하여 테트라클로로프탈 무수물과 반응할 수 있다. 미국 특허 4,043,923는 참조에 의해 본원에 포함된다. 반응 생성물을 카펫 클리닝 용액과 혼합하여 토질 반발성을 제공할 수 있다.

하기 개략도 (67)를 참조하면, R_F 부분을 포함하는 우레탄이 R_F -중간체로부터 제조될 수 있다.



R_F -중간체 (R_F -OH)는 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 5,827, 919에서 기술된 일반적인 반응 순서에 따라 헥사메틸렌 디이소시아네이트 폴리머 (DESMODUR N-100)와 조합되어 우레탄을 제조할 수 있다. 우레탄을 제조하기 위한 또다른 방법은 R_F -중간체(R_F -SCN)를 에피클로로히드린과 반응시켜 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 4,113, 748(도시하지 않음)에서 기술한 바와 같이 디이소시아네이트 및/또는 우레탄 프리폴리머와 반응할 수 있는 "트윈 꼬리화" R_F -중간체를 생산하는 것을 포함한다. R_F 기를 갖는 우레탄은 그후 라텍스 페인트와 같이 조성물에 대한 첨가물로서 포함될 수 있다. 미국 특허 5,827, 919은 이들 우레탄을 이용하기 위한 방법을 기술하고 본원에 참조에 의해 포함된다. R_F -우레탄 및 폴리우레탄은 카펫, 피륙, 실내장식재료, 자동차, 차양 조직, 및 비옷과 같은 기판을 처리하기 위해 사용될 수 있다. R_F -Qu와 같은 대표적인 R_F -우레탄은 이것으로 제한되지는 않지만 하기 표 36에 열거된 것들을 포함할 수 있다.

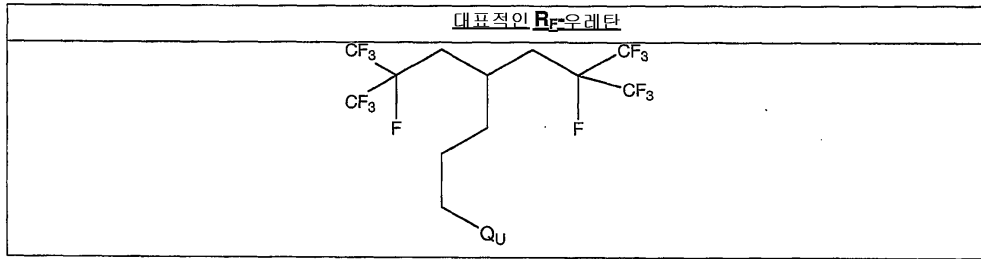
[표 36-1]

대표적인 R _F -우레탄	

[표 36-2]

대표적인 R _F -우레탄	

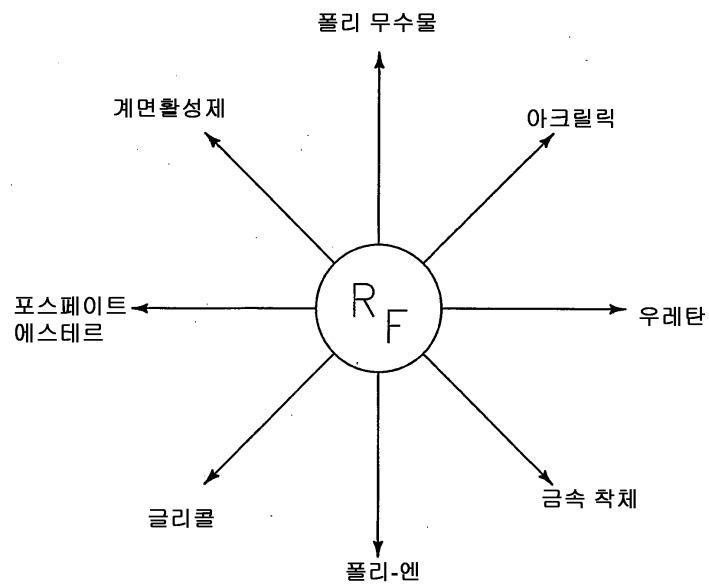
[표 36-3]



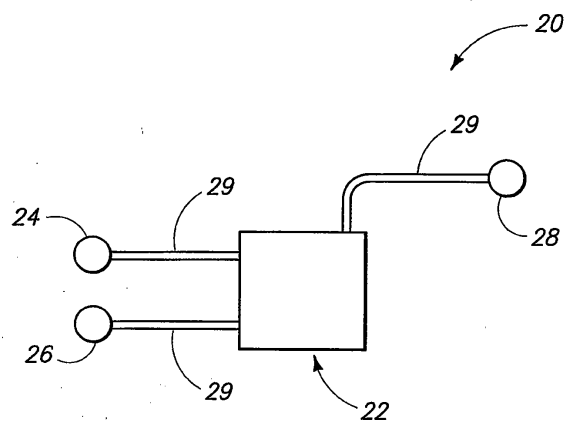
R_F 부분은 또한 본원에 참조에 의해 포함된 미국 특허 6,486, 245와 같이 아민과 4차 암모늄 폴리머와의 산으로서 착체형성될 수 있다(도시하지 않음).

도면

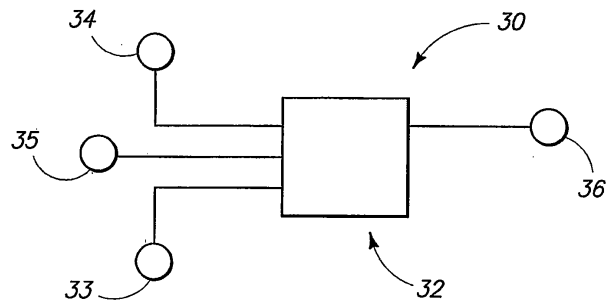
도면1



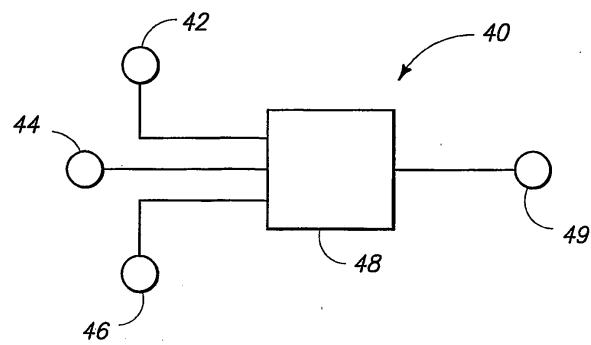
도면2



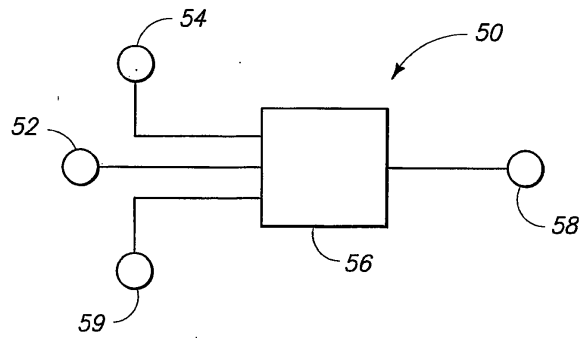
도면3



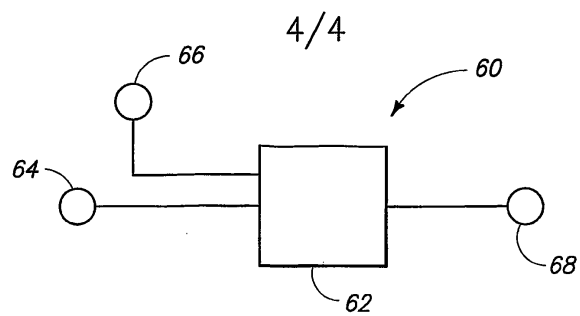
도면4



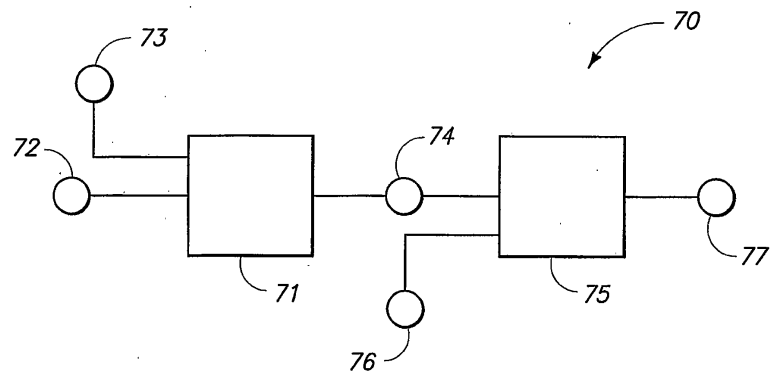
도면5



도면6



도면7



도면8

