(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월23일
(11) 등록번호 10-0840801
(24) 등록일자 2008년06월17일

(51) Int. Cl.
*C07C 311/09* (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7011735
(22) 출원일자 2003년09월08일
심사청구일자 2006년12월26일
번역문제출일자 2003년09월08일
(65) 공개번호 10-2003-0086295
(43) 공개일자 2003년11월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/049668
국제출원일자 2001년12월26일
(87) 국제공개번호 WO 2002/72537
국제공개일자 2002년09월19일
(30) 우선권주장
09/803,708 2001년03월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6117353A
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
**쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니**
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
**키우,자이-밍**
미국55133-3427미네소타주세인트폴포스트오피스박스33427
(74) 대리인
**김영, 장수길**

심사관 : 강영진

# (54) 퍼플루오로알킬 잔기를 포함하는 발수 및 발유성 부여에스테르 올리고머

## (57) 요 약

적어도 하나의 불소-함유 반복가능한 단위 및 적어도 하나의 불소-함유 말단 기를 가진 하나 이상의 화합물 또는 올리고머를 포함하는 불화화합물 에스테르 조성물이 기재되어 있다. 조성물은 코팅으로서 유용하거나 용융 첨가제로서 혼입될 수 있다. 불화화합물 조성물은 기판에 발유 및 발수성을 부여한다. 다른 측면에서, 본 발명은 기판 및 물품에 발유 및 발수성 특징을 부여하기 위한 방법에 관한 것이다.

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

각각의 올리고머가 (i) 하나 이상의 불소-함유 반복가능한 단위 및 (ii) 하나 이상의 불소-함유 말단 기를 포함하고, 상기 올리고머가

(a) 하나 이상의 플루오르화 폴리올;

(b) 하나 이상의 폴리아실 화합물; 및

(c) 상기 폴리올(a)의 히드록실기 또는 상기 폴리아실 화합물(b)의 아실기와 반응성인 친핵성 또는 친전자성 작용기를 포함하는 하나 이상의 일작용성 불소-함유 화합물과의 축합 반응 생성물을 포함하는 것인, 다양한 수의 반복 단위를 갖는 올리고머들의 혼합물을 포함하는 발수 및 발유성 부여 불화화합물계(fluorochemical) 에스테르 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 올리고머가 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄, 4급 암모늄 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 수용성 기 및 하나 이상의 친전자성 또는 친핵성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 화합물들의 반응 생성물을 더 포함하고, 상기 수용성 기가 독립적으로 반복 단위로부터의 펜던트이거나 또는 말단 부위인, 불화화합물계 에스테르 조성물.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 올리고머가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴 및 글리시딜 기로부터 선택된 하나 이상의 중합성 기 및 하나 이상의 친전자성 또는 친핵성 기를 포함하는 하나 이상의 중합성 화합물들의 반응 생성물을 더 포함하고, 이때 상기 중합성 기가 독립적으로 반복 단위로부터의 펜던트이거나 말단 부위인, 불화화합물계 에스테르 조성물.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 올리고머가 하기 화학식 I로 표시되는 불화화합물계 에스테르 조성물.

<화학식 I>

$R_fQ[OR^2]_o[-OC(O)-R^1-C(O)O-R^2-O-]_n[C(O)-R^1-C(O)]_m-Z$

상기 식에서,

o는 0 내지 1의 수(경계 포함)이고;

n은 1 내지 10의 수(경계 포함)이고;

m은 0 내지 1의 수(경계 포함)이고;

$R_f$는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기 또는 3 내지 약 50개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 이때 존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬이 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며;

Q는 2가 결합기이고;

$R^1$은 폴리아실 화합물의 잔기인 다가 유기기, 즉 1 내지 14개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 헤테로알킬렌기; 또는 6 내지 12개의 탄소 원자의 아릴렌이고;

$R^2$는 폴리올의 잔기인 2가 유기 기이고, 그의 적어도 일부가 하나 이상의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬렌기, 또는 이들의 혼합물로 치환되거나 이들을 함유하며;

Z는 $R_fQ$-, 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄, 4급 암모늄 및 이들의 혼합물로부터 선택된 수용성 기, 또는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴 및 글리시딜 기로부터 선택된 중합성 기이다.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 올리고머가 하기 화학식 Ia로 표시되는 불화화합물계 에스테르 조성물.

<화학식 Ia>

$R_fQ[C(O)-R^1-C(O)O-R^2O-]_n[C(O)-R^1-C(O)]_m-QR_f$

상기 식에서,

n은 1 내지 10의 수(경계 포함)이고;

m은 1이고;

$R_f$는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 약 50개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 이때 존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며;

Q는 2가 결합 기이고;

$R^1$은 1 내지 14개의 탄소 원자의 직쇄 알킬렌이고;

$R^2$는 폴리올의 잔기인 다가 유기기, 즉 1 내지 14개의 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로알킬렌기 또는 6 내지 12개의 탄소 원자의 아릴렌 기이고; $R^2$기의 적어도 일부는 한 개의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬렌기 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 불화화합물계 올리고머가 하나 이상의 비-플루오르화 폴리올의 반응 생성물을 더 포함하는 것인 불화화합물계 에스테르 조성물.

**청구항 11**

(a) 용매; 및

(b) 제1항, 제2항, 제4항, 제6항, 제7항 및 제10항 중 어느 한 항의 불화화합물계 에스테르 조성물

을 포함하는 혼합물을 포함하는 코팅 조성물.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

기판의 하나 이상의 표면 위에 제1항, 제2항, 제4항, 제6항, 제7항 및 제10항 중 어느 한 항의 불화화합물계 에스테르 조성물의 코팅을 가진 기판을 포함하는 물품.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

(a) 제1항, 제2항, 제4항, 제6항, 제7항 및 제10항 중 어느 한 항의 불화화합물계 에스테르 조성물; 및

(b) 하나 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체

를 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 16**

삭제

# *명 세 서*

## *기 술 분 야*

<1> 본 발명은 적어도 하나의 불소-함유 반복가능한 단위 및 적어도 하나의 불소-함유 말단기를 가진 하나 이상의 화합물 또는 올리고머를 포함한 불화화합물(fluorochemical) 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 코팅으로서 도포될 수 있거나 용융 첨가제로서 혼입될 수 있는 불화화합물 조성물 및 기판을 포함한 물품에 관한 것이며, 상기 불화화합물 조성물은 기판에 발유 및 발수성을 부여한다. 다른 측면에서, 본 발명은 기판 및 물품에 발유 및 발수성 특징을 부여하기 위한 방법에 관한 것이다.

## *배 경 기 술*

<2> 발유 및 발수성과 오염- 및 착색- 저항성을 부여하기 위해 섬유 및 섬유상 기판, 예컨대 직물, 종이 및 가죽 위에서 특정한 불화화합물 조성물을 사용하는 것이 당 기술분야에 공지되어 있다. 예를들어, 문헌 [Banks,Ed., Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications, Ellis Horwood Ltd., 영국 치체스터, 1979, 226-234면] 참조. 이러한 불화화합물 조성물은 예를들어 불화화합물 구아니딘 (미국 특허 4,540,497호, Chang 등), 양이온 및 비-양이온 불화화합물 조성물 (미국 특허 4,566,981호, Howells), 불화화합물 카르복실산 및 에폭시드 양이온 수지를 함유한 조성물 (미국 특허 4,426,466호, Schwartz), 플루오로지방족 카르보디이미드 (미국 특허 4,215,205호, Landucci), 플루오로지방족 알콜 (미국 특허 4,468,527호, Patel), 불소-함유 부가 중합체, 공중합체 및 마크로머 (미국 특허 2,803,615호; 3,068,187호; 3,102,103호; 3,341,497호; 3,574,791호; 3,916,053호; 4,529,658호; 5,216,097호; 5,276,175호; 5,725,789호; 6,037,429호), 불소-함유 포스페이트 에스테르 (미국 특허 3,094,547호; 5,414,102호; 5,424,474호), 불소-함유 우레탄 (미국 특허 3,987,182호; 3,987,227호; 4,504,401호; 4,958,039호), 불화화합물 알로파네이트 (미국 특허 4,606,737호), 불화화합물 비우레트 (미국 특허 4,668,406호), 불화화합물 옥사졸리디논 (미국 특허 5,025,052호) 및 불화화합물 피페라진 (미국 특허 5,451,622호)을 포함한다.

<3> 필수적으로 발유 및 발수성 부여 화합물, 올리고머 또는 중합체의 불화화합물 단편 $F(CF_2)_n$-이 6개 이상의 탄소 원자를 가져야 한다는 것, 다시말해서 n이 6이상이어야 한다는 것이 오랫동안 문헌에 기록되어 있었다 [Philips, R.W. 및 Dettre,R.H., J.Col. and Interface Sci., 56(2), (1976)]; 그러나, n>6의 불화화합물 단편을 갖는 선행 기술 불화화합물 조성물을 사용하는 것은 잠재적으로 위험한 것으로 언급되어 왔다. 이전에 공지된 많은 발유 및 발수성 부여 화합물 또는 올리고머는 퍼플루오로옥틸 잔기를 함유하고 있다. 이러한 계면활성제는 궁극적으로 퍼플루오로옥틸-함유 화합물로 분해된다. 특정한 퍼플루오로옥틸-함유 화합물은 살아있는 유기체에서 생체-축적되는 경향을 가질 수 있다는 것이 보고되어 있으며; 이러한 경향은 일부 불화화합물 화합물에 있어서 가능한 일로서 언급되어 왔다. 예를들어, 미국 특허 5,688,884호(Baker 등) 참조. 그 결과, 바람직한 발유 및 발수성, 및/또는 착색-방출 또는 착색-저항성을 제공하는데 효과적이고, 신체로부터 더욱 효율적으로 제거되는 불소-함유 조성물 (조성물 및 그것의 분해 생성물의 경향 포함)이 요망되고 있다.

<4> **<u>발명의 요약</u>**

<5> 하나의 측면에서, 본 발명은 적어도 하나의 불소-함유 반복가능한 단위 및 적어도 하나의 불소-함유 말단기를 가진 하나 이상의 화합물 또는 올리고머를 포함한 화학 조성물에 관한 것이다. 이러한 화합물 또는 올리고머는

(a) 하나 이상의 폴리올; (b) 하나 이상의 폴리아실 화합물 (예컨대, 카르복실산, 에스테르, 아실 할라이드); 및 (c) 상기 폴리올(a)의 히드록실기 또는 폴리아실 화합물(b)의 아실기와 반응성인 작용기를 포함하는 하나 이상의 일작용성 불소-함유 화합물과의 축합 반응 생성물을 포함하며, 여기에서 폴리올 화합물의 적어도 일부는 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로헤테로알킬 및 퍼플루오로헤테로알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 불소-함유 기를 더 포함한다. 임의로, 불화화합물 조성물은 수용성 기 및/또는 중합성 기를 더 포함한다.

<6> 여기에서 사용된 용어 "올리고머"는 단지 몇 개, 다시말해서 평균 10개, 바람직하게는 평균 5개 이하의 반복(중합) 또는 반복가능한 단위로 구성된 중합체 분자를 의미한다. 각각의 반복 단위는 1 이상, 바람직하게는 2 이상의 히드록실 잔기를 가진 적어도 하나의 폴리올; 및 평균 1 이상, 바람직하게는 2 이상의 아실 잔기를 가진 적어도 하나의 폴리아실 화합물의 반응으로부터 유래되거나 유래될 수 있는 에스테르기를 포함하며, 폴리올 화합물의 적어도 일부는 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬렌, 퍼플루오로헤테로알킬 및 퍼플루오로헤테로알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 불소-함유 잔기를 더 포함한다. 올리고머는 하나 이상의 퍼플루오로알킬기, 하나 이상의 퍼플루오로헤테로알킬기, 또는 이들의 혼합물로 종결된다.

<7> 본 발명의 불화화합물 조성물의 특정한 바람직한 구현양태는, 1 내지 12개, 바람직하게는 6개 이하의 탄소, 더욱 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소를 가진 말단 및 펜던트 $R_f$기를 포함하는 조성물을 포함한다. 비교적 짧은 $R_f$기 (즉, 8개 미만의 탄소 원자의 탄소 사슬 길이)에서도, 이러한 불화화합물 조성물은 놀랍게도 뛰어난 발유 및 발수성과 착색 방출 또는 착색 저항성을 부여하고, 높은 동적(dynamic) 물 및 헥사데칸 접촉각을 나타낸다. 낮은 불소 함량을 포함한 조성물이 비록 저렴하긴 하지만, 8개 탄소보다 짧은 $R_f$기는 열등한 발유 및 발수성과 착색 저항성을 부여하는 것으로 생각되었기 때문에, 당업자에게 보통 간과되어 왔다.

<8> 화합물이 수용성 기를 더 포함할 때, 본 발명의 불화화합물 조성물은 놀랍게도 양호한 발수성 및 착색-방출성을 제공함과 동시에 수용성 또는 수 분산성을 나타낸다. 이러한 구현양태는 예를들어 하나 이상의 가용성 기를 함유한 에스테르 올리고머를 포함하는 화학 조성물을 포함한다. 가용성 기는 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄, 4급 암모늄 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 구현양태는, 유기 용매의 사용이 바람직하지 못한 경우에, 각종 기판 위에서 균일한 국소 처리를 위해 특히 적합하다.

<9> 화합물이 중합성 기를 더 포함할 때, 본 발명의 불화화합물 조성물로부터 유래된 코팅은 증가된 내구성을 나타낸다. 즉, 연마, 문지르기, 세척, 마멸에의 노출 등 후에도 반발성 및 착색 저항성이 유지된다.

<10> 본 발명의 다른 구현양태는 본 발명의 불화화합물 조성물 및 용매를 포함하는 용액을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 이 구현양태에서, 불화화합물 조성물을 용매에 용해시키거나 분산시킨다. 기판에 도포될 때, 이 코팅 조성물은 기판의 외관을 변화시키지 않고 기판 위에서 화학 조성물을 균일하게 분산시킨다. 본 발명은, (a) 기판의 하나 이상의 표면 위에 (i) 하나 이상의 용매 및 (ii) 본 발명의 불화화합물 조성물을 포함하는 본 발명의 코팅 조성물을 도포하고; (b) 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 발수 및 발유성, 착색-방출성 또는 착색 저항성을 하나 이상의 표면으로 이루어진 기판에 부여하기 위한 방법에 관한 것이다.

<11> 기판에 발유 및 발수성, 착색-방출 및 착색-저항성을 부여하기 위하여, 본 발명의 불화화합물 조성물을 예를들어 국소 도포에 의해 각종 기판에 코팅으로서 도포할 수 있다. 본 발명의 불화화합물 조성물로 코팅된 시험 기판에서, 뜻밖의 높은 동적 물 및 헥사데칸 접촉각이 관찰되었다.

<12> 코팅으로서 도포될 때, 본 발명의 코팅 조성물은 균일한 필름을 제공할 수 있다. 코팅으로서 도포될 때, 본 발명의 조성물은 이들이 도포된 기판의 외관을 변화시키지 않는다. 또한, 본 발명의 특정한 조성물을 사용하면, 고온 경화가 요구되지 않고; 주변 온도에서 경화 (즉, 건조)될 수 있다. 일부 조성물은 더욱 높은 온도, 즉 약 130℃ 이하의 온도를 필요로 한다.

<13> 또한, 본 발명의 불화화합물 조성물은 중합체 용융 배합물로서 기판에 혼입될 수 있다. 중합체 조성물은 하나 이상의 열가소성 또는 열경화성 중합체 및 본 발명의 불화화합물 조성물을 포함한다. 본 발명은 또한, (a) 불화화합물 조성물 및 하나 이상의 열가소성 중합체를 조합하고; (b) 얻어진 조합을 용융 가공하는 단계를 포함하는, 반발성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

<14> 본 발명은 또한

<15> (a) 불화화합물 조성물; 및 하나 이상의 열경화성 중합체 또는 세라머, 또는 상기 중합체 또는 세라머의 반응성 전구체를 조합하고;

<16> (b) 얻어지는 조합을 경화시키는 단계를 포함하는, 반발성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

<17> 본 발명은 또한, 본 발명의 불화화합물 조성물로 코팅되거나 이것과 배합된 기판을 포함하는 물품을 제공한다. 기판 위에 불화화합물 조성물을 도포 및 경화하거나 불화화합물 조성물과 기판을 용융 배합한 후에, 기판은 놀랍게도 높은 물 및 헥사데칸 접촉각을 나타내며, 이것은 보통 발수 및 발유성, 착색-방출 또는 착색 저항성에 연관된다.

<18> 또한, 본 발명은

<19> (a) 불화화합물 조성물을 하나 이상의 열가소성 중합체와 용융 배합하고,

<20> (b) 용융 배합물을 물품으로 형성하는 단계를 포함하는, 발수 및 발유성, 착색-방출 또는 착색 저항성을 물품에 부여하는 방법에 관한 것이다.

<21> 본 발명은 또한

<22> (a) 불화화합물 조성물 및 하나 이상의 열가소성 중합체를 조합하고;

<23> (b) 얻어진 조합을 용융 가공하는 단계를 포함하는, 반발성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

<24> 더욱이, 본 발명은

<25> (a) 본 발명의 불화화합물 조성물을 하나 이상의 열가소성 중합체와 용융 배합하고,

<26> (b) 용융 배합물을 성형품으로 형성하는 단계를 포함하는, 발수 및 발유성, 착색-방출 또는 착색-저항성 특징을 물품에 부여하기 위한 방법에 관한 것이다.

<27> **정의**

<28> 다른 언급이 없는 한, 명세서 및 청구의 범위에서 사용된 하기 용어들은 다음과 같은 의미를 갖는다:

<29> "아실옥시"는 라디칼 -OC(O)R (식중, R은 알킬, 알케닐 및 시클로알킬, 예를들어 아세톡시, 3,3,3-트리플루오로아세톡시, 프로피오닐옥시 등이다)을 의미한다.

<30> "알콕시"는 R이 하기 정의된 알킬기인 라디칼 -OR, 예를들어 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 등을 의미한다.

<31> "알킬"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 가진 선형 포화 1가 탄화수소 라디칼, 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 가진 분지쇄 포화 1가 탄화수소 라디칼, 예를들어 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 펜틸 등을 의미한다.

<32> "알킬렌"은 1 내지 약 12개의 탄소 원자를 가진 선형 포화 2가 탄화수소 라디칼, 또는 3 내지 약 12개의 탄소 원자를 가진 분지쇄 포화 2가 탄화수소 라디칼, 예를들어 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 펜틸렌, 헥실렌 등을 의미한다.

<33> "아르알킬렌"은 알킬렌 라디칼에 결합된 방향족 기를 가진 상기 정의된 알킬렌 라디칼, 예를들어 벤질, 피리딜메틸, 1-나프틸에틸 등을 의미한다.

<34> "경화된 화학 조성물"은 화학 조성물이 건조되거나, 또는 주변 온도 또는 그 이상에서 건조시까지 대략 24시간 이하 동안 화학 조성물로부터 용매가 증발된 것을 의미한다.

<35> "섬유상 기판"은 합성 또는 무기 섬유로 이루어진 재료, 예컨대 직물, 편물, 부직포, 카펫 및 기타 직물; 및 면, 종이 및 가죽과 같은 천연 섬유로 이루어진 재료를 의미한다.

<36> "플루오로카본 모노알콜"은 하나의 히드록실기 및 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로헤테로알킬기를 가진 화합물, 예를들어 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, $C_4F_9CH_2CH_2OH$, $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$, $c\text{-}C_6F_{11}CH_2OH$ 등을 의미한다.

<37> "경질 기판"은 그의 형태를 유지하는 딱딱한 재료, 예를들어 유리, 세라믹, 콘크리트, 천연석, 목재, 금속, 플라스틱 등을 의미한다.

<38> "헤테로아실옥시"는, 하나 이상의 헤테로원자 (즉, 산소, 황 및/또는 질소)가 R기에 존재할 수도 있고 존재하는 전체 탄소원자 수가 50이하일 수 있음을 제외하고는, 필수적으로 아실옥시에 대해 상기 주어진 의미를 가지며, 예를들어 $CH_3CH_2OCH_2CH_2C(O)O\text{-}$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2C(O)O\text{-}$, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2C(O)O\text{-}$ 등이다.

<39> "헤테로알콕시"는, 하나 이상의 헤테로원자 (즉, 산소, 황 및/또는 질소)가 알킬 사슬에 존재할 수도 있고 존재

하는 전체 탄소원자 수가 50이하일 수 있음을 제외하고는, 필수적으로 상기 주어진 의미를 가지며, 예를들어 $CH_3CH_2OCH_2CH_2O-$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nH-$ 등이다.

<40> "헤테로알킬"은, 하나 이상의 헤테로원자 (즉, 산소, 황 및/또는 질소)가 알킬 사슬에 존재할 수도 있고 하나 이상의 탄소에 의해 이들 헤테로원자가 서로 분리되는 것을 제외하고는, 필수적으로 알킬에 대해 상기 주어진 의미를 가지며, 예를들어 $CH_3CH_2OCH_2CH_2-$, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2-$, $C_4H_9CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 등이다.

<41> "헤테로알킬렌"은, 하나 이상의 헤테로원자 (즉, 산소, 황 및/또는 질소)가 알킬렌 사슬에 존재할 수도 있고 하나 이상의 탄소에 의해 이들 헤테로원자가 서로 분리되는 것을 제외하고는, 필수적으로 알킬렌에 대해 상기 주어진 의미를 가지며, 예를들어 $-CH_2OCH_2O-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 등이다.

<42> "헤테로아르알킬렌"은 연결된 산소, 황 및/또는 질소 원자가 존재할 수 있는 것을 제외하고는 상기 정의된 아르알킬렌 라디칼을 의미하고, 예를들어 페닐렌옥시메틸, 페닐렌옥시에틸, 벤질렌옥시메틸 등이다.

<43> "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도, 바람직하게는 플루오로 및 클로로를 의미한다.

<44> "퍼플루오로알킬"은, 알킬 라디칼의 모든 수소 원자 또는 필수적으로 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되고 탄소 원자의 수가 1 내지 약 12인 것을 제외하고는, 필수적으로 "알킬"에 대해 상기 정의된 의미를 가지며, 예를들어 퍼플루오로프로필, 퍼플루오로부틸, 퍼플루오로옥틸 등이다.

<45> "퍼플루오로알킬렌"은, 알킬렌 라디칼의 모든 수소 원자 또는 필수적으로 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 것을 제외하고는, 필수적으로 "알킬렌"에 대해 상기 정의된 의미를 가지며, 예를들어 퍼플루오로프로필렌, 퍼플루오로부틸렌, 퍼플루오로옥틸렌 등이다.

<46> "퍼플루오로헤테로알킬"은, 헤테로알킬 라디칼의 모든 수소 원자 또는 필수적으로 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되고 탄소 원자의 수가 3 내지 약 100인 것을 제외하고는, 필수적으로 "헤테로알킬"에 대해 상기 정의된 의미를 가지며, 예를들어 $CF_3CF_2OCF_2CF_2-$, $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2CF_2-$, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_mCF(CF_3)CF_2-$ (식중, m은 약 10 내지 약 30이다) 등이다.

<47> "퍼플루오로헤테로알킬렌"은 헤테로알킬렌 라디칼의 모든 수소 원자 또는 필수적으로 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되고 탄소 원자의 수가 3 내지 약 100인 것을 제외하고는, 필수적으로 "헤테로알킬렌"에 대해 상기 정의된 의미를 가지며, 예를들어 $-CF_2OCF_2-$, $-CF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2-$ 등 이다.

<48> "퍼플루오르화 기"는 탄소 결합된 수소 원자의 전부 또는 필수적으로 전부가 불소 원자로 대체된 유기 기, 예를들어 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로헤테로알킬 등을 의미한다.

<49> "폴리아실 화합물"은 다가 유기기, 예를들어 디메틸 아디페이트 등에 결합된 2 이상의 아실기 또는 이들의 유도체, 예컨대 카르복실산, 에스테르 또는 아실 할라이드를 함유한 화합물을 의미한다.

<50> "폴리올"은 분자 당 평균 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 1차 또는 2차 히드록실 기를 가진 유기 화합물 또는 중합체, 예를들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,6-헥산디올 등을 의미한다.

<51> "다공성"은 액체를 흡입할 수 있음을 의미한다.

## *발명의 상세한 설명*

<52> 본 발명의 불화화합물 조성물은 (a) 하나 이상의 플루오르화 폴리올; (b) 하나 이상의 폴리아실 화합물 (예컨대 카르복실산, 에스테르, 아실 할라이드); 및 (c) 상기 폴리올(a)의 히드록실기 또는 폴리아실 화합물(b)의 아실기와 반응성인 작용기를 포함하는 하나 이상의 일작용성 불소-함유 화합물과의 축합 반응 생성물을 포함한다. 플루오르화 폴리올 화합물은 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로헤테로알킬 및 퍼플루오로헤테로알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 불소-함유 기를 더 포함한다. 에스테르 올리고머는 하나 이상의 비-플루오르화 폴리올을 더 포함할 수 있다.

<53> 임의로, 화합물은, 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄 및 4급 암모늄기로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 수용성 기 및 히드록실기 또는 아실기와 반응성인 하나 이상의 친전자성 또는 친핵성 잔기를 포함하는 화합물들의 반응 생성물에 의하여, 하나 이상의 수용성 기를 더 포함할 수도 있다.

<54> 임의로, 화합물은, 하나 이상의 중합성 기 및 히드록실기 또는 아실기와 반응성인 하나 이상의 친전자성 또는 친핵성 잔기를 포함한 화합물들의 반응 생성물에 의하여, 하나 이상의 중합성 기를 더 포함할 수 있다.

<55> 화합물 또는 올리고머는 하나 이상의 반복가능하거나 반복되는 중합 단위를 포함한다. 각각의 반복가능하거나 반복되는 단위는, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬렌, 퍼플루오로헤테로알킬 및 퍼플루오로헤테로알킬렌으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 펜던트 또는 사슬내 불소-함유 기, 및 폴리올과 폴리아실 화합물 간의 반응으로부터 형성된 에스테르기를 포함한다. 화합물 또는 올리고머는 (i) 하나 이상의 퍼플루오로알킬기, 하나 이상의 퍼플루오로헤테로알킬기, 또는 이들의 혼합물로 종결된다. 간결하게, "올리고머"는 화합물 및 올리고머를 포함하는 것으로 정해진다.

<56> 하나의 바람직한 구현양태에서, 본 발명의 불화화합물 조성물은 (a) 하나 이상의 폴리아실 화합물, (b) 하나 이상의 폴리올, 및 (c) 하나 이상의 불화화합물 일작용성 화합물의 반응에서 생긴 에스테르 분자의 혼합물을 포함하고, 여기에서 상기 폴리올 화합물의 적어도 하나는 플루오르화 기를 포함한다. 에스테르 분자의 혼합물은 바람직하게는 다양한 수의 반복 또는 반복가능한 단위, 예를들어 0, 1, 2 및 그 이상의 반복 단위를 가진 에스테르 분자를 포함한다. 다양한 수의 반복 단위를 포함하는 에스테르 분자의 혼합물은, 불화화합물 조성물을 제조함에 있어서 상기 성분들을 간단하게 배합할 수 있게 한다.

<57> 본 발명의 불화화합물 조성물은 적어도 하나의 디아실 화합물 (또는 그의 유도체, 예를들어 디카르복실산 할라이드, 디카르복실산 안히드라이드, 또는 디카르복실산 에스테르), 적어도 하나의 플루오르화 폴리올, 및 적어도 하나의 불소-함유 모노알콜 또는 불소-함유 모노카르복실산 (또는 그의 유도체)의 반응에서 생긴 에스테르 분자의 혼합물을 포함하며, 단 폴리올 화합물의 적어도 일부는 펜던트 또는 사슬내 불소-함유 기를 포함한다.

<58> 즉, 불화화합물 조성물은 특정한 수의 특정 반복 또는 반복가능한 단위 (1 이상의 수)를 가진 단일 불소-함유 에스테르 화합물 또는 올리고머를 포함할 수 있거나, 또는 다양한 수의 반복 단위의 화합물 및/또는 올리고머의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 다양한 구조의 에스테르 분자의 혼합물, 더욱 바람직하게는 적어도 하나의 에스테르 올리고머 (2개 이상의 반복 단위) 및 적어도 하나의 에스테르 화합물 (1개의 반복가능한 단위)의 혼합물을 포함한다. 전체 불화화합물 조성물은 일반적으로 반응계에 존재하는 고형물의 양을 기준으로 하여 약 3중량% 이상, 바람직하게는 약 5중량% 이상의 탄소-결합 불소를 불화화합물 기의 형태로 함유한다.

<59> 에스테르 화합물 및 올리고머는 하기 화학식 I로 표시될 수 있다.

*화학식 I*

<60> $R_fQ[OR^2]_o[-OC(O)-R^1-C(O)O-R^2O-]_n[C(O)-R^1-C(O)]_m-Z$

<61> 상기 식에서,

<62> o는 0 내지 1의 수(경계 포함)이고;

<63> n은 1 내지 10의 수(경계 포함)이고;

<64> m은 0 내지 1의 수(경계 포함)이고;

<65> $R_f$는 1 내지 12개, 바람직하게는 6개 이하, 가장 바람직하게는 3 내지 5개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 약 50개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 존재하는 퍼플루오로탄소 사슬은 모두 1 내지 6개, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며;

<66> Q는 2가 결합기이고;

<67> $R^1$은 폴리아실 화합물의 잔기인 다가 유기기, 즉 1 내지 14개 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 헤테로알킬렌기, 또는 6 내지 12개 탄소 원자의 아릴렌기이고;

<68> $R^2$는 폴리올의 잔기인 2가 유기 기이며, 그의 적어도 일부가 하나의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬렌기, 또는 이들의 혼합물로 치환되거나 이를 함유하며;

<69> Z은 $R_fQ$-, 수용성 기 또는 중합성 기이다.

<70> 상기 기재된 $R_f$기에 있어서, $R_f$기는 6개 또는 그보다 적은 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 미국 특허 5,688,884호에 기재된 바와 같이, 더욱 짧은 사슬 $R_f$기는 생체축적되는 경향이 낮은 것으로 생각된다.

<71> 상기 기재된 $R^1$기에 있어서, 폴리아실 화합물이 트리에스테르와 같은 트리아실 화합물인 경우에서와 같이, $R^1$기는 펜던트 아실기 (또는 그의 균등기)로 더욱 치환될 수도 있는 것으로 이해된다. $R^1$으로부터의 펜던트인 "세번째" 아실기는 중합성 화합물 또는 수용성 화합물의 부착 지점으로서 작용할 수도 있다. 유사하게, 폴리올이 트리올인 경우에서와 같이, $R^2$기는 펜던트 히드록실기로 더욱 치환될 수 있다. $R^2$기로부터의 펜던트인 "세번째" 히드록시기는 중합성 화합물 또는 수용성 화합물의 부착 지점으로서 작용할 수 있다.

<72> 적절한 결합 기 Q는 공유 결합 이외에도 추가로 다음의 구조를 포함한다. 이러한 목록을 위하여, 각각의 k는 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, $R_1'$은 수소, 페닐, 또는 1 내지 약 4개의 탄소 원자의 알킬이고, $R_2'$은 1 내지 약 20개 탄소 원자의 알킬이다. 각각의 구조는 비-방향성이고, 다시말해서 $-(CH_2)_kC(O)O-$가 $-O(O)C(CH_2)_k-$와 균등하다.

| | |
|---|---|
| $-SO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C-$ | $-CONR_1'(CH_2)_kO(O)C-$ |
| $-(CH_2)_kO(O)C-$ | $-CH_2CH(OR_2')CH_2O(O)C-$ |
| $-(CH_2)_kC(O)O-$ | $-(CH_2)_kSC(O)-$ |
| $-(CH_2)_kO(CH_2)_kO(O)C-$ | $-(CH_2)_kS(CH_2)_kO(O)C-$ |
| $-(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kO(O)C-$ | $-(CH_2)_kS(CH_2)_kOC(O)-$ |
| $-(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kO(O)C-$ | $-(CH_2)_kSO_2-$ |
| $-SO_2NR_1'(CH_2)_kO-$ | $-SO_2NR_1'(CH_2)_k-$ |
| $-(CH_2)_kO(CH_2)_kC(O)O-$ | $-(CH_2)_kSO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$ |
| $-(CH_2)_kSO_2(CH_2)_kC(O)O-$ | $-CONR_1'(CH_2)_kC(O)O-$ |
| $-(CH_2)_kS(CH_2)_kC(O)O-$ | $-CH_2CH(OR_2')CH_2C(O)O-$ |
| $-SO_2NR_1'(CH_2)_kC(O)O-$ | $-(CH_2)_kO-$ |
| $-OC(O)NR'(CH_2)_k-$ | $-(CH_2)_kNR_1'-$ |
| $-C_kH_{2k}-OC(O)NH-$ | $-C_kH_{2k}-NR_1'C(O)NH-$, 그리고 |
| $-(CH_2)_kNR_1'C(O)O-$ | |

<73>

<74> 단일 화합물 이외에도 일반식에 상응하는 화합물들의 혼합물이 표시될 수 있고, o, m 및 n은 비-정수 값으로 표시될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

<75> 불소-함유 에스테르 화합물 및 올리고머의 바람직한 부류는 하기 식으로 표시되는 것이다.

### *화학식 IV*

<76> $R_fZR^1-O-(C=O)-R^3-(C=O)-O-[R^4-O-(C=O)-R^3-(C=O)-O]_n-R^1ZR_f$

### *화학식 V*

<77> $R_fZR^1-(C=O)-O-R^4-O-(C=O)-[R^3-(C=O)-O-R^4-O-(C=O)]_n-R^1ZR_f$

<78> (화학식 IV의 화합물이 더욱 바람직하다) 상기 식에서, 각각의 $R^1ZR_f$는 독립적으로 적어도 하나의 불소-함유 모노알콜 또는 불소-함유 모노카르복실산 (또는 그의 유도체)의 잔기이고; 각각의 $R^3$ 및 각각의 $R^4$는 독립적으로 적어도 하나의 지방족, 헤테로지방족, 포화 지환족, 포화 헤테로지환족, 방향족, 헤테로방향족 또는 중합체 잔기를 포함하고; n은 1 이상의 정수이고; 단 $R^4$는 펜던트 또는 사슬내 불소-함유 기를 포함한다. 방향족 또는 헤테로방향족 잔기는 하나 이상의 고리(융합될 수 있거나, 하나 이상의 스페이서 기, 예를들어 지방족 기에 의해 분리될 수 있음)를 포함할 수 있고, 인접한 에스테르 기는 방향족 또는 헤테로방향족 잔기의 단일 고리 또는 별개의 고리에 결합될 수 있다. 고리는 카르복실산 또는 히드록실기의 반응성을 방해하지 않고, 바람직하지 못한 부반응을 일으키지 않고, 사용 동안에 불소화합물 조성물의 분해를 일으키지 않는 다른 기로 치환될 수 있다

(예를들어, 하나 이상의 고리-결합 수소 원자에 치환되는 하나 이상의 할로겐, 알킬, 알콕시 또는 아릴기). 중합체 잔기는 바람직하게는 약 500 내지 약 4000의 수 평균 분자량(더욱 바람직하게는, 약 1000 내지 약 2500)를 갖는다.

<79> $R_f$, Z 및 $R^1$은 다음과 같이 설명된다. 불소-함유 모노카르복실산 (또는 유도체)가 사용될 때, Z 및 $R^1$은 함께 결합하여 공유 결합을 형성할 수 있다. $R^3$이 방향족일 때, $R^3$은 바람직하게는 페닐렌, 나프탈렌, 비페닐렌, 비스(페닐렌)메틸렌, 또는 비스(페닐렌)프로필리덴 (더욱 바람직하게는, 페닐렌; 가장 바람직하게는 메타- 또는 파라-페닐렌)이다. $R^4$가 불소-함유 기를 포함하지 않을 때, 이것은 2가 지방족, 포화 지환족, 지방족 폴리에스테르, 또는 폴리(옥시알킬렌)잔기; 더욱 바람직하게는 2가 지방족, 지환족 폴리에스테르, 또는 폴리(옥시알킬렌)잔기; 더욱 더 바람직하게는 헥실렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 네오펜틸렌, 에틸렌옥시에틸렌, 비스(에틸렌옥시카르보닐)페닐렌, 폴리카프로락톤, 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌; 가장 바람직하게는 헥실렌, 부틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이다. n은 일반적으로 1 내지 약 10 범위의 정수; 바람직하게는 1 내지 8; 더욱 바람직하게는 1 내지 6; 가장 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다.

<80> 본 발명의 불화화합물 조성물을 제조하는데 사용하기에 적절한 폴리올은, 평균 1개 이상의 히드록실 작용성을 가진 유기 폴리올 (바람직하게는 약 2 내지 3개, 가장 바람직하게는 약 2개, 디올이 가장 바람직함)을 포함한다. 히드록실 기는 1차 또는 2차일 수 있고, 더욱 큰 반응성을 위해서는 1차 히드록실 기가 바람직하다.

<81> 적절한 폴리올은 하나 이상의 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 방향족, 헤테로방향족 또는 중합체 잔기를 포함하는 것을 포함한다. 바람직한 폴리올은 히드록실 기를 말단 기로서 함유한 지방족 또는 중합체 폴리올이다.

<82> 폴리올은 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로헤테로알킬, 및 퍼플루오로알킬렌 잔기로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 불소-함유 기를 포함할 수 있다. 퍼플루오로잔기를 포함한 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 바람직하게는 6개 또는 그보다 적은 탄소 원자이다. 퍼플루오로알킬 잔기가 바람직하고, 6개 또는 그 보다 적은 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 잔기가 바람직하고, 3 내지 5개 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬 잔기가 가장 바람직하다. 퍼플루오로헤테로알킬 잔기는 3 내지 50개 탄소 원자를 가질 수 있다. 퍼플루오로헤테로알킬렌기는 약 3 내지 약 50개 탄소 원자를 가질 수 있다. 퍼플루오로헤테로알킬 및 알킬렌 잔기는 6개 이상의 탄소 원자의 퍼플루오로탄소 사슬을 갖지 않은 퍼플루오로폴리에테르이다.

<83> 플루오르화 및 비-플루오르화 폴리올의 혼합물이 본 발명의 불화화합물 조성물의 제조에서 유리하게 사용될 수 있다. 예를들어, 비-플루오르화 폴리올이 포함되면, 불화화합물 조성물의 융점을 변화시킬 수 있고, 따라서 주어진 용도에서 보통 사용되는 처리 온도에서 보다 더 효율적이 된다. 또한, 더욱 고가의 플루오르화 폴리올(들)의 일부를 저렴한 비-플루오르화 폴리올(들)로 대체함으로써, 증가된 비용 효율성이 달성된다. 비-플루오르화 폴리올(들) 및 사용량의 선택은 성능 요건, 예를들어 융점 및 반발성에 의해 결정된다. 비-플루오르화 폴리올(들) 대 플루오르화 폴리올의 유용한 비율 범위는 약 1:1 내지 약 1:100이다.

<84> 즉, 불화화합물 에스테르 올리고머는 하나 이상의 플루오르화 폴리올, 하나 이상의 비-플루오르화 폴리올, 하나 이상의 폴리아실 화합물 및 하나 이상의 일작용성 불소-함유 화합물의 축합 반응 생성물을 포함할 수도 있다.

<85> 본 발명에서 유용한 폴리올은 임의로 수용성 기 및 중합성 기를 포함한 다른 기로 치환되거나 이들을 함유할 수 있다. 수용성 기는 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄, 4급 암모늄 등을 포함한다. 중합성 기는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴, 글리시딜 등을 포함한다. 플루오르화 및 비-플루오르화 폴리올은 양쪽 모두 수용성 또는 중합성 기를 더 포함할 수 있다.

<86> 적절한 플루오르화 폴리올의 대표적인 예는 $R_fSO_2N(CH_2CH_2OH)_2$, 예컨대 N-비스(2-히드록시에틸)퍼플루오로부틸술폰아미드; $R_fOC_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fSO_2N(R')CH_2CH(OH)CH_2OH$, 예컨대 $C_6F_{13}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CON(CH_2CH_2OH)_2$; $R_fCON(CH_2CH_2OH)_2$; $CF_3CF_2(OCF_2CF_2)_3OCF_2CON(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fOCH_2CH(OH)CH_2OH$, 예컨대 $C_4F_9OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SC_3H_6CH(CH_2OH)_2$; $R_fCH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2SCH(CH_2OH)CH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2OH$, 예컨대 $C_5F_{11}(CH_2)_3SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$, 예컨대 $C_5F_{11}(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2CH_2OC_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH_2(CH_3)OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SC_3H_6CH(CH_2OH)CH_2OH$; $R_f(CH_2)_4SCH_2CH(CH_2OH)_2$;

$R_f(CH_2)_4SC_3H_6OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(C_4H_9)SCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_f$ $CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2$ $CH(OH)CH_2SCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2$ $OCH_2CH_2OH$; $R_fCH_2CH(OH)CH_2OH$; $R_fR"SCH(R"'OH)CH(R"'OH)SR"R_f$; $(R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2)C(CH_2OH)_2$; $((CF_3)_2CFO(CF_2)_2(CH_2)_2SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$; $(R_fR"SCH_2)_2C(CH_2OH)_2$; 1,4-비스(1-히드록시-1,1-디히드로퍼플루오로에톡시에톡시)퍼플루오로-n-부탄 ($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$); 1,4-비스(1-히드록시-1,1-디히드로퍼플루오로프로폭시)퍼플루오로-n-부탄 ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$); 폴리-3-폭스(Poly-3-Fox)™ (미국 오하이오주 아크론의 옴노바 솔루션즈 인코포레이티드로부터 입수가능함)와 같은 플루오르화 옥세탄의 개환 중합에 의해 형성된 플루오르화 옥세탄 폴리올; 플루오르화 유기기 치환된 에폭시드와 2 이상의 히드록실기를 함유한 화합물과의 개환 부가 중합에 의해 제조된 폴리에테르알콜 (미국 특허 4,508,916호, Newell 등에 기재됨); 및 폼블린(Fomblin)™ ZDOL (오스몬트로부터 입수가능한 $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$)을 포함하고; 여기에서 $R_f$는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기 또는 3 내지 약 50개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기 (존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 6 또는 그보다 적은 탄소 원자를 갖는다) 또는 이들의 혼합물이고; R'는 1 내지 4개 탄소 원자의 알킬이고; R"는 1 내지 12개 탄소 원자의 분지쇄 또는 직쇄 알킬렌, 2 내지 12개 탄소 원자의 알킬렌티오-알킬렌, 2 내지 12개 탄소 원자의 알킬렌-옥시 알킬렌, 또는 2 내지 12개 탄소 원자의 알킬렌 이미노알킬렌이고, 이때 질소 원자는 세번째 치환기로서 수소 또는 1 내지 6개 탄소 원자의 알킬을 함유하며; R"'는 1 내지 12개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 또는 화학식 $C_rH_{2r}(OC_sH_{2s})$의 알킬렌-폴리옥시알킬렌 (식중, r은 1 내지 12이고, s는 2 내지 6이고, t는 1 내지 40이다)이다.

<87> 적어도 하나의 불소-함유 기를 포함한 바람직한 폴리올은 N-비스(2-히드록시에틸)퍼플루오로부틸술폰아미드; 폴리-3-폭스™ (미국 오하이오주 아크론의 옴노바 솔루션즈 인코포레이티드로부터 입수가능함)와 같은 플루오르화 옥세탄의 개환 중합에 의해 형성된 플루오르화 옥세탄 폴리올; 플루오르화 유기기 치환된 에폭시드와 2 이상의 히드록실기를 함유한 화합물의 개환 부가 중합에 의해 제조된 폴리에테르알콜 (미국 특허 4,508,916호, Newell 등에 기재됨); 폼블린™ ZDOL과 같은 퍼플루오로폴리에테르 디올 (오스몬트로부터 입수가능한 $HOCH_2CF_2O(CF_2O)_{8-12}(CF_2CF_2O)_{8-12}CF_2CH_2OH$); 1,4-비스(1-히드록시-1,1-디히드로퍼플루오로에톡시에톡시)퍼플루오로-n-부탄 ($HOCH_2CF_2OC_2F_4O(CF_2)_4OC_2F_4OCF_2CH_2OH$); 및 1,4-비스(1-히드록시-1,1-디히드로퍼플루오로프로폭시)퍼플루오로-n-부탄 ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)을 포함한다.

<88> 하나 이상의 불소-함유 기를 포함하는 더욱 바람직한 폴리올은, N-비스(2-히드록시에틸)퍼플루오로부틸술폰아미드; 1,4-비스(1-히드록시-1,1-디히드로퍼플루오로프로폭시)퍼플루오로-n-부탄 ($HOCH_2CF_2CF_2O(CF_2)_4OCF_2CF_2CH_2OH$)를 포함한다.

<89> 적절한 비-중합체, 비-플루오르화 폴리올의 대표적인 예는 알킬렌 글리콜, 폴리히드록시알칸, 및 기타 폴리히드록시 화합물을 포함한다. 알킬렌 글리콜은 예를들어 1,2-에탄디올; 1,2-프로판디올; 3-클로로-1,2-프로판디올; 1,3-프로판디올; 1,3-부탄디올; 1,4-부탄디올; 2-메틸-1,3-프로판디올; 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 (네오펜틸글리콜); 2-에틸-1,3-프로판디올; 2,2-디에틸-1,3-프로판디올; 1,5-펜탄디올; 2-에틸-1,3-펜탄디올; 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올; 3-메틸-1,5-펜탄디올; 1,2-, 1,5- 및 1,6-헥산디올; 2-에틸-1,6-헥산디올; 비스(히드록시메틸)시클로헥산; 1,8-옥탄디올; 비시클로-옥탄디올; 1,10-데칸디올; 트리시클로-데칸디올; 노르보르난디올; 및 1,18-디히드록시옥타데칸을 포함한다. 폴리히드록시알칸은 예를들어 글리세린; 트리메틸올에탄; 트리메틸올프로판; 2-에틸-2-(히드록시메틸)-1,3-프로판디올; 1,2,6-헥산트리올; 펜타에리트리톨; 퀴니톨; 만니톨 및 소르비톨을 포함한다. 다른 폴리히드록시 화합물은 예를들어 폴리올, 예컨대 디(에틸렌 글리콜); 트리(에틸렌 글리콜); 테트라(에틸렌 글리콜); 테트라메틸렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 디이소프로필렌 글리콜; 트리프로필렌 글리콜; 비스(히드록시메틸)프로피온산; N,N-비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란; 비신; 1,11-(3,6-디옥사운데칸)디올; 1,14-(3,6,9,12-테트라옥사테트라데칸)디올; 1,8-(3,6-디옥사-2,5,8-트리메틸옥탄)디올; 1,14-(5,10-디옥사테트라데칸)디올; 피마자유; 2-부틴-1,4-디올; N,N-비스(히드록시에틸)벤즈아미드; 4,4'-비스(히드록시메틸)디페닐술폰; 1,4-벤젠디메탄올; 1,3-비스(2-히드록시에톡시)벤젠; 1,2-디히드록시벤젠; 레조르시놀; 1,4-디히드록시벤젠; 3,5-, 2,6-, 2,5- 및 2,4-디히드록시벤조산; 1,6-, 2,6-, 2,5- 및 2,7-디히드록시나프탈렌; 2,2'- 및 4,4'-비페놀; 1,8-디히드록시비페닐; 2,4-디히드록시-6-메틸-피리미딘; 4,6-디히드록시피리미딘; 3,6-디히드록시피리다진; 비스페놀 A;

4,4'-에틸리덴비스페놀; 4,4'-이소프로필리덴비스(2,6-디메틸페놀); 비스(4-히드록시페닐)메탄; 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄 (비스페놀 C); 1,4-비스(2-히드록시에틸)피페라진; 비스(4-히드록시페닐)에테르; 뿐만 아니라 기타 지방족, 헤테로지방족, 포화 지환족, 방향족, 포화 헤테로지환족 및 헤테로방향족 폴리올 등; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<90> 유용한 중합체 비-플루오르화 폴리올의 대표적인 예는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌, 및 분자량 약 200 내지 약 2000의 에틸렌 옥사이드-말단 폴리프로필렌 글리콜 및 트리올 (디올에 대해 약 100 내지 약 1000의 당량 또는 트리올에 대해 약 70 내지 약 700의 당량에 상응함); 다양한 분자량의 폴리테트라메틸렌 글리콜; 다양한 분자량의 폴리디알킬실록산 디올; 히드록시-말단 폴리에스테르 및 히드록시-말단 폴리락톤 (예를들어, 폴리카프로락톤 폴리올); 히드록시-말단 폴리알카디엔 (예를들어, 히드록시-말단 폴리부타디엔) 등을 포함한다. 원한다면, 중합체 폴리올의 혼합물을 사용할 수도 있다.

<91> 통상적으로 입수가능한 유용한 비-플루오르화 중합체 폴리올은 약 200 내지 약 2000 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 가진 카르보왁스(Carbowax)™ 폴리(에틸렌 글리콜)물질 (유니온 카바이드 코포레이션으로부터 입수가능함); PPG-425와 같은 폴리(프로필렌 글리콜) 물질 (리온델 케미칼스(Lyondell Chemicals)로부터 입수가능함); 폴리(에틸렌 글리콜)과 폴리(프로필렌 글리콜)의 블록 공중합체, 예컨대 플루로닉(Pluronic)™ L31 (BASF 코포레이션으로부터 입수가능함); 비스페놀 A 에톡실레이트, 비스페놀 A 프로필옥실레이트, 및 비스페놀 A 프로폭실레이트/에톡실레이트 (시그마-알드리치로부터 입수가능함); 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 예컨대 폴리메그(Polymeg)™ 650 및 1000 (퀘커 오츠 컴퍼니(Quaker Oats Company)로부터 입수가능함) 및 테라테인(Terathane)™ 폴리올 (듀퐁으로부터 입수가능함); 히드록실-말단 폴리부타디엔 수지, 예컨대 폴리 bd™ 물질 (엘프 아토켐으로부터 입수가능함); 2차 히드록실기를 가진 폴리옥시알킬렌 테트롤의 "PeP" 시리즈 (위안도트 케미칼스 코포레이션(Wyandotte Chemicals Corporation), 예를들어 "PeP" 450, 550 및 650; 약 200 내지 약 2000 범위의 Mn을 가진 폴리카프로락톤 폴리올, 예컨대 토온(Tone)™ 0201, 0210, 0301 및 0310 (유니온 카바이드로부터 입수가능함); "파라플렉스™ U-148" (롬 앤드 하스로부터 입수가능함), 지방족 폴리에스테르 디올; 멀트론(Multron)™ 폴리(에틸렌아디페이트)폴리올과 같은 폴리에스테르 폴리올 (모베이 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함); 폴리카르보네이트 디올, 예컨대 듀라카르브(Duracarb)™ 120, Mn=900을 가진 헥산디올 카르보네이트 (PPG 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능함) 등; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<92> 바람직한 비-플루오르화 폴리올은 1,2-에탄디올; 1,2- 및 1,3-프로판디올; 1,3- 및 1,4-부탄디올; 네오펜틸글리콜; 1,5-펜탄디올; 3-메틸-1,5-펜탄디올; 1,2-, 1,5-, 및 1,6-헥산디올; 비스(히드록시메틸)시클로헥산; 1,8-옥탄디올; 1,10-데칸디올; 디(에틸렌 글리콜); 트리(에틸렌 글리콜); 테트라(에틸렌 글리콜); 디(프로필렌 글리콜); 디(이소프로필렌 글리콜); 트리(프로필렌 글리콜); 폴리(에틸렌 글리콜)디올 (수 평균 분자량 약 200 내지 약 1500); 폴리(디(에틸렌 글리콜) 프탈레이트)디올 (예를들어 약 350 또는 약 575의 수 평균 분자량을 가짐); 폴리(프로필렌 글리콜)디올 (약 200 내지 약 500의 수 평균 분자량); 폴리(에틸렌 글리콜) 및 폴리(프로필렌 글리콜)의 블록 공중합체, 예컨대 플루로닉(Pluronic)™ L31 (BASF 코포레이션으로부터 입수가능함); 폴리카프로락톤 디올 (약 200 내지 약 600의 수 평균 분자량); 레조르시놀; 히드로퀴논; 1,6-, 2,5-, 2,6- 및 2,7-디히드록시나프탈렌; 4,4'-비페놀; 비스페놀 A; 비스(4-히드록시페닐)메탄 등; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<93> 더욱 바람직한 비-플루오르화 폴리올은 1,2-에탄디올; 1,2- 및 1,3-프로판디올; 1,4-부탄디올; 네오펜틸글리콜; 1,2- 및 1,6-헥산디올; 디(에틸렌글리콜); 트리(에틸렌 글리콜); 폴리(디(에틸렌 글리콜) 프탈레이트) 디올 (예를들어 약 350 또는 약 575의 수 평균 분자량을 가짐); 폴리(에틸렌 글리콜) 디올 (예를들어 약 200, 300, 400의 수 평균 분자량을 가짐); 폴리프로필렌 글리콜 (약 425의 수 평균 분자량을 가짐); 이량체 디올; 폴리카프로락톤 디올 (예를들어 약 530의 수 평균 분자량을 가짐); 3,5-디히드록시벤젠; 비스페놀 A; 레조르시놀; 히드로퀴논 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<94> 불화화합물 조성물을 제조하는데 사용하기에 적절한 폴리아실 화합물 및 그의 유도체 (예를들어, 디카르복실산 할라이드, 디카르복실산 안히드라이드, 및 디카르복실산 에스테르)는 적어도 하나의 지방족, 헤테로지방족 (즉, 질소, 산소 또는 황과 같은 사슬내 헤테로원자 함유), 포화 지환족, 포화 헤테로지환족, 또는 중합체 잔기를 포함한다. 폴리아실 화합물은 임의로 하나 이상의 "비-방해"기 (아실기의 반응성을 방해하지 않고, 바람직하지 못한 부반응을 일으키지 않고, 얻어지는 불소화합물 조성물의 분해를 일으키지 않는 기), 예를들어 알킬, 술포

네이트, 에스테르, 에테르, 할로, 할로알킬, 아미드 또는 카르바메이트 기를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 폴리아실 화합물은 지방족 성질이다.

<95> 때때로, 여러 이유에서 산에 비해 아실 유도체가 바람직하다. 예를들어, 아실 할라이드는 비교적 빠른 반응 속도 및 완결되는 경향이 있는 반응을 제공한다. 얻어지는 HCl은 휘발성이고 진공하에서 또는 기타 제거 수단, 예컨대 물 세척에 의해 제거될 수 있다.

<96> HCl의 발생이 바람직하지 못한 용도를 위해서는, 저급 알킬 아실 에스테르가 사용될 수 있다. 낮은 융점 및 일부 용매에서의 높은 용해도에 기인하여, 저급 알킬 에스테르의 사용은 처리를 수월하게 할 수 있다 (상응하는 산에 비해). 반응을 완결하기 위하여, 얻어지는 저급 알킬 알콜의 연속 제거를 사용할 수 있다. 반응이 완결된 후에 제거가능하거나 불활성이 되도록 (예를들어, CaO와 반응되도록), 또는 사용 조건 하에서 불화화합물 조성물을 최소로 분해하기 위하여, p-톨루엔술폰산 또는 트리플루오로메탄술폰산과 같은 촉매를 사용할 수 있고 선택할 수 있다.

<97> 안히드라이드가 사용될 수도 있다. 디카르복실산의 특히 유용한 안히드라이드 유도체는 시클릭 안히드라이드이고, 이것은 알콜과 비교적 빨리 반응하여 에스테르 및 카르복실산 기를 형성한다. 이것은 고리형 안히드라이드와 하나의 알콜(예컨대 불소-함유 모노알콜)과의 반응에 이어서, 나머지 카르복실산과 두번째 알콜(예컨대 폴리올)의 반응으로부터 모노에스테르/모노카르복실산이 우세하게 형성되도록 한다. 대안적으로, 나머지 카르복실산 기가 먼저 상응하는 산 할라이드로 전환된 다음 두번째 알콜과 반응될 수 있다.

<98> 적절한 디카르복실산 및 디카르복실산 유도체의 대표적인 예는, 다음과 같은 산 및 그의 상응하는 에스테르, 할라이드 및 안히드라이드를 포함한다: 아젤라산; 말레산; 푸마르산; 이타콘산; 1—5-펜트-2-엔디온산; 아디프산; 2-메틸렌아디프산; 3-메틸이타콘산; 3,3-디메틸이타콘산; 세바신산; 수베르산; 피멜산; 숙신산; 벤질숙신산; 술포숙신산; 글루타르산; 2-메틸렌글루타르산; 2-술포글루타르산; 3-술포글루타르산; 디글리콜산; 디락트산; 3,3'-(에틸렌디옥시)디프로피온산; 도데칸디온산; 2-술포도데칸디온산; 데칸디온산; 운데칸디카르복실산; 헥사데칸디카르복실산; 이량화 지방산(예컨대, 16 내지 20 탄소 원자를 함유한 올레핀 불포화 모노카르복실산, 예를들어 올레산 및 리놀레산 등의 이량화에 의해 수득되는 것); 1,2-, 1,4- 및 1,6-시클로헥산디카르복실산; 노르보르넨디카르복실산; 비-시클로옥탄디카르복실산; 및 기타 지방족, 헤테로지방족, 포화 지환족, 또는 포화 헤테로지환족 디카르복실산 등; 및 이들의 혼합물. 상기 기재된 술폰산의 염(예를들어, 알칼리 금속 염)이 또한 사용될 수 있다.

<99> 바람직한 디카르복실산 및 디카르복실산 유도체는 숙신산, 아디프산, 이량체 산, 아젤라산, 도데칸디온산, 폴리(에틸렌 글리콜) 이산, 시트르산, 폴리(아크릴산), 피멜산, 수베르산, 및 세바신산 (및 그의 유도체) 등 및 이들의 혼합물을 포함하고, 수베르산 및 아디프산 (및 그의 유도체) 혼합물이 더욱 바람직하다.

<100> 본 발명의 불화화합물 조성물이 국소 처리용으로 사용될 때, 지방족 디카르복실산 (및 그의 유도체)이 바람직하다.

<101> 에스테르 분자의 혼합물을 포함하는 본 발명의 불화화합물 조성물을 제조하는데 유용한 불화화합물 일작용성 화합물은, 하나 이상의 $R_f$기를 포함하는 화합물을 포함한다. $R_f$기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 플루오르화 알킬렌기 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. $R_f$기는 탄소-헤테로원자-탄소 사슬 (즉, 헤테로알킬렌 기)를 형성하기 위해 임의로 하나 이상의 헤테로원자 (즉, 산소, 황 및/또는 질소)를 탄소-탄소 사슬에 함유할 수 있다. 완전히 플루오르화된 기가 일반적으로 바람직하지만, 매 2개의 탄소 원자마다 하나 이하의 원자가 존재하는 한, 수소 또는 염소 원자가 치환기로서 존재할 수도 있다. 추가로, $R_f$기는 약 40중량% 이상의 불소, 더욱 바람직하게는 약 50중량% 이상의 불소를 함유하는 것이 바람직하다. 기의 말단 부위는 일반적으로 완전히 플루오르화되고, 바람직하게는 3개 이상의 불소 원자를 가지며, 예를들어 $CF_3O$-, $CF_3CF_2$-, $CF_3CF_2CF_2$-, $(CF_3)_2N$-, $(CF_3)_2CF$-, $SF_5CF_2$-이다. 퍼플루오르화 지방족 기 (즉, 화학식 $C_nF_{2n+1}$-) (식중, n은 1 내지 12이다)가 바람직한 $R_f$기이고, n=6 이하가 더욱 바람직하고, n=3 내지 5가 가장 바람직하다. 또한, 불화화합물 일작용성 화합물이 실온보다 높은 융점을 갖는 것이 바람직하다. 고체 불화화합물 일작용성 화합물로부터 유래된 올리고머는 낮은 융점의 화합물 보다 더욱 높은 접촉각 성능을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

<102> 유용한 불화화합물 일작용성 화합물은 하기 화학식 II의 화합물을 포함한다.

*화학식 II*

<103> $R_f$-Q'

<104> 상기 식에서,

<105> $R_f$기는 1 내지 12개 탄소원자를 가진 퍼플루오로알킬 기이거나, 또는 3 내지 약 50개 탄소원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 6개 또는 그보다 적은 탄소 원자를 갖고;

<106> Q'는 (폴리아실 화합물의) 말단 아실 또는 (폴리올의) 히드록시기에 대해 반응성인 작용기를 포함한 잔기이다.

<107> 화학식 I을 참조하면, 화합물 $R_f$Q'가 폴리올 또는 아실 화합물과 반응하여 말단 잔기 $R_f$Q-를 제공한다는 것을 이해할 수 있다.

<108> $R_f$Q'는 하기 화합물 및 이들의 혼합물을 포함한 불소-함유 모노알콜을 포함할 수도 있다:

| | |
|---|---|
| $R_fSO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, |
| $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH(CH_3)CH_2OH$, | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(CH_3)CH_2CH(CH_3)OH$, |
| | $R_fSO_2N(H)(CH_2)_2OH$, |
| $R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$, | $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$ |
| $C_6F_{13}SO_2N(CH_3)(CH_2)_4OH$, | $R_fSO_2N(CH_3)(CH_2)_{11}OH$, |
| $R_fSO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, | $CF_3(CF_2)_3SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, |
| $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$ | $R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_6OH$, |
| $R_fSO_2N(C_2H_5)(CH_2)_{11}OH$, | $R_fSO_2N(C_3H_7)CH_2OCH_2CH_2CH_2OH$, |
| $R_fSO_2N(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$, | $R_fSO_2N(C_4H_9)(CH_2)_4OH$, |

<109>

| | |
|---|---|
| $R_fSO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OH$, | $C_3F_7CONHCH_2CH_2OH$, |
| 2-(N-메틸-2-(4-퍼플루오로-(2,6-디에틸모르폴리닐))퍼플루오로에틸술폰아미도)에탄올, | |
| $R_fCON(CH_3)CH_2CH_2OH$, | $R_fCON(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, |
| $R_fCON(CH_3)(CH_2)_{11}OH$, | $R_fCON(H)CH_2CH_2OH$ |
| $C_2F_5O(C_2F_4O)_3CF_2CONHC_2H_4OH$, | $CF_3O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$, |
| $C_3F_5O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$, | $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$, |
| $C_4F_9O(CF(CF_3)CF_2O)_{1-36}CF(CF_3)CH_2OH$, | $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{12}CF(CF_3)CH_2OH$, |
| $CF_3O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$, | $C_2F_5O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$, |
| $C_3F_7O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$, | $C_4F_9O(CF_2CF_2O)_{1-36}CF_2CH_2OH$, |
| $n\text{-}C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ | $CF_3O(CF_2CF_2O)_{11}CF_2CH_2OH$, |
| $R_fSO_2CH_2CH_2OH$, | $R_fCOOCH_2CH_2CH(CH_3)OH$ |
| $R_fCOOCH_2CH_2OH$, | $C_5F_{11}COOCH_2CH_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_{11}N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, | $R_fCH_2OH$, |
| $C_3F_7CH_2OH$, | 퍼플루오로(시클로헥실)메탄올 |
| $C_4F_9CH_2CH_2OH$, | $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$ |
| $R_fCH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, | $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, |
| $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$, | $R_fCH_2CH_2CH_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_2OH$, | $R_f(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$, |
| $C_4F_9(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$, | $R_f(CH_2)_4S(CH_2)_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_2S(CH_2)_3OH$, | $R_f(CH_2)_2SCH(CH_3)CH_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_4SCH(CH_3)CH_2OH$, | $R_fCH_2CH(CH_3)S(CH_2)_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_2S(CH_2)_{11}OH$, | $R_f(CH_2)_2S(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$, |
| $R_f(CH_2)_3O(CH_2)_2OH$, | $R_f(CH_2)_3SCH(CH_3)CH_2OH$, 그리고 |
| $R_fSO_2N(H)(C_2H_4)O\text{-}C(O)(CH_2)_5\text{-}OH$ | |

<110>

<111> 여기에서 $R_f$는 1 내지 12개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 약 50개의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 6개 또는 그보다 적은 탄소 원자를 갖는다. 원한다면, 이러한 알콜을 사용하는 것 이외에도 유사한 티올을 사용할 수 있다.

<112> 바람직한 불소-함유 모노알콜은 2-(N-메틸퍼플루오로부탄술폰아미도)에탄올; 2-(N-에틸퍼플루오로부탄술폰아미

도)에탄올; 2-(N-메틸퍼플루오로부탄술폰아미도)프로판올; N-메틸-N-(4-히드록시부틸)퍼플루오로헥산술폰아미드; 1,1,2,2-테트라히드로퍼플루오로옥탄올; 1,1-디히드로플루오로옥탄올; $C_6F_{13}CF(CF_3)CO_2$ $C_2H_4CH(CH_3)OH$; $n\text{-}C_6F_{13}CF(CF_3)CON(H)CH_2CH_2OH$; $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CH_2OCH_2CH_2OH$; $C_3F_7CON(H)CH_2CH_2OH$; 1,1,2,2,3,3-헥사히드로퍼플루오로데칸올; $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_{1\text{-}36}CF(CF_3)CH_2OH$; $CF_3O(CF_2CF_2O)_{1\text{-}36}CF_2CH_2OH$; $C_4F_9SO_2NMEC_2H_4OH$ 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<113> 불화화합물 일작용성 화합물인 $R_fQ'$는 불소-함유 모노카르복실산의 유도체 (예컨대 에스테르 또는 산 할라이드)를 포함할 수도 있고, (1) 화학식 $R_f(CH_2)_n(X)_p(CH_2)_mCOOH$ (식중, $R_f$는 상기 정의된 바와 같고, n 및 m은 독립적으로 0 내지 14, 바람직하게는 0 내지 8, 더욱 바람직하게는 0 내지 4의 정수이고, X는 2가 산소 또는 황이고, p는 0 또는 1의 정수이다)을 가진 유도체, 및 (2) 화학식 $R_fOR'COOH$ (식중, $R_f$은 상기 정의된 바와 같고, R'는 탄소수 1 내지 약 12, 바람직하게는 1 내지 약 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 4의 2가 알킬 (직쇄 또는 분지쇄) 또는 시클로알킬 라디칼이고, 2가 결합기 Q는 $SO_2N(R")$- 또는 -CON(R")-이고, 여기에서 R"는 1가 알킬 (직쇄 또는 분지쇄), 시클로알킬, 또는 탄소수 1 내지 약 12, 바람직하게는 1 내지 약 8, 더욱 바람직하게는 1 내지 약 4의 아릴 라디칼이다)을 가진 유도체를 포함한다.

<114> 불소-함유 모노카르복실산의 유용한 유도체의 대표적인 예는 퍼플루오로부탄산 ($C_3F_7COOH$), 퍼플루오로이소부탄산 ($(CF_3)_2CFCOOH$), 히드로퍼플루오로부탄산 ($C_3F_6HCOOH$), 퍼플루오로펜탄산 ($C_4F_9COOH$), 히드로퍼플루오로펜탄산 ($C_4F_8HCOOH$), 퍼플루오로헥산산 ($C_5F_{11}COOH$), 히드로퍼플루오로헥산산 ($C_5F_{10}HCOOH$), 퍼플루오로시클로헥사닐 카르복실산 ($C_6F_{11}COOH$), 퍼플루오로헵탄산 ($C_6F_{13}COOH$), 퍼플루오로(3-에톡시프로피온산), 퍼플루오로(3-프로폭시프로피온산), 퍼플루오로(3-부톡시프로피온산), 퍼플루오로(3-펜톡시프로피온산), $R_f[OCF(CF_3)CF_2]_{1\text{-}6}OCF(CF_3)COOH$ (식중, $R_f$은 탄소수 1 내지 12의 퍼플루오로알킬기이다), 4-(4-퍼플루오로이소프로폭시퍼플루오로부틸)부탄산, 4-(비스(퍼플루오로이소프로필)플루오로메톡시)퍼플루오로부탄산, 12-(2-퍼플루오로이소프로폭시퍼플루오로에틸)도데칸산, 6-(2-퍼플루오로시클로부톡시퍼플루오로에틸)헥산산, 4-(비스(퍼플루오로이소프로필)플루오로메톡시)퍼플루오로부탄산, 4-(2-비스(퍼플루오로이소프로필)플루오로메톡시퍼플루오로에틸)부탄산, 2-(N-(에틸)퍼플루오로부탄술폰아미도)아세트산 및 2-(N-(메틸)퍼플루오로부탄술폰아미도)아세트산 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<115> 바람직한 불소-함유 모노카르복실산은 2-(N-(에틸)퍼플루오로부탄술폰아미도)아세트산, 2-(N-(메틸)퍼플루오로부탄술폰아미도)아세트산 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

<116> 상기 목록에 있어서, 말단 히드록실 또는 카르복실기는 화학식 I의 결합기 Q를 형성하기 위하여 (폴리아실 화합물의) 말단 아실기 또는 (폴리올의) 히드록실기와 반응성인 다른 작용기 Q'로 대체될 수도 있는 것으로 이해된다.

<117> 원한다면, 불소-함유 모노알콜(들) 또는 모노카르복실산(들)에 추가로, 비-플루오르화 일작용성 화합물, 예컨대 모노알콜(들) 또는 모노카르복실산(들)이 전체 모노알콜 또는 모노카르복실산 충진물의 일부로서 사용될 수 있다 (예를들어, 전체의 약 50몰% 이하의 양).

<118> 가장 바람직한 에스테르 올리고머는 하나 이상의 플루오르화 폴리올, 과량(폴리올에 대해)의 하나 이상의 디아실 화합물, 및 말단 아실기와 반응하기에 충분한 플루오르화 모노알콜의 축합 반응 생성물을 포함한다. 가장 바람직한 올리고머는 화학식 Ia에 상응한다.

### *화학식 I'*

<119> $R_fQ[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)O\text{-}R^2O\text{-}]_n[C(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)]_m\text{-}QR_f$

<120> 상기 식에서,

<121> n은 1 내지 10의 수(경계 포함)이고;

<122> m은 1이고;

<123> $R_f$은 1 내지 12개, 바람직하게는 6개 이하의 탄소 원자를 가진 퍼플루오로알킬기, 또는 3 내지 약 50개 탄소 원

자를 가진 퍼플루오로헤테로알킬기이고, 존재하는 모든 퍼플루오로탄소 사슬은 1 내지 6개, 바람직하게는 1 내지 4개 탄소 원자를 가지며;

<124> Q는 상기 기재된 것과 같은 2가 연결 기이고;

<125> $R^1$은 1 내지 14개 탄소 원자의 직쇄 알킬렌이다. 임의로, $R^1$은 수용성 기 또는 중합성 기를 더 포함할 수도 있다.

<126> $R^2$은 폴리올의 잔기인 다가 유기기, 즉 1 내지 14개 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 8개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 4개 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, 시클로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로알킬렌기이고; $R^2$기의 적어도 일부는 한 개의 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬기, 퍼플루오로헤테로알킬렌기 또는 이들의 혼합물로 치환되거나 이들을 함유한다. 임의로, $R^2$는 수용성 기 또는 중합성 기를 더 포함할 수도 있다.

<127> 불소화합물 조성물은 하나 이상의 수용성 기 및 (폴리올의) 히드록시 또는 (폴리아실 화합물의) 아실기와 반응성인 적어도 하나의 기를 포함한 수용성 화합물들의 반응 생성물을 더 포함할 수 있다.

<128> 수용성 화합물의 수용성 기는 예를들어 카르복실레이트, 술페이트, 술포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 암모늄, 및 4급 암모늄 기를 포함한다. 이러한 기는 각각 $-CO_2M$, $-OSO_3M$, $-SO_3M$, $-PO(OM)_2$, $-P(OM)_3$, $-NR_2HX$, $-NR_3X$, $-NRH_2X$ 및 $-NH_3X$로서 표시될 수 있으며, 여기에서 M은 H 또는 1당량의 1가 또는 2가 수용성 양이온, 예컨대 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 $NR_3H^+$이고; X는 할라이드, 히드록시드, 카르복실레이트, 술포네이트 등으로 구성된 군에서 선택되는 것과 같은 수용성 음이온이고; R은 페닐기, 지환족기, 또는 약 1 내지 약 12개 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족기로 구성된 군에서 선택된다. 바람직하게는, R은 1 내지 4개 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기이다. 기 $-NR_3X$는 수용성 산의 염, 예를들어 트리메틸 암모늄 클로라이드, 피리디늄 술페이트, 등 또는 암모늄 치환기이다. 기 $-NR_2HX$는 수용성 산의 염, 예컨대 디메틸 암모늄 아세테이트 또는 프로피오네이트이다. 기 $-NRH_2X$는 수용성 산의 염, 예컨대 메틸 암모늄 아세테이트 또는 프로피오네이트이다. 기 $-NH_3X$는 수용성 산의 염, 예컨대 암모늄 아세테이트 또는 프로피오네이트이다. 염 형태는 산 기와 염기, 예컨대 아민, 4급 암모늄 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 또는 수산화물 등과의 간단한 중화에 의해; 또는 대안적으로 아미노기와 카르복실산, 술폰산, 할로산 등의 간단한 반응에 의해 제조될 수 있다.

<129> 수용성 기는 (폴리올의) 히드록시 또는 (폴리아실 화합물의) 아실기와 반응성인 반응기에 의해 불화화합물 에스테르 화합물 내에 혼입된다. 유용한 아실 반응기는 -OH, -SH, $-NH_2$ 및 NRH (식중, R은 페닐기, 지환족기, 또는 1 내지 약 12개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 지방족 기로 구성된 군에서 선택된다)로 구성된 군에서 선택되는 것을 포함한다. 바람직하게는 R은 1 내지 4개 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기이다. 수용성 기를 가진 대표적인 적절한 디올은 1,1-비스(히드록시메틸)프로피온산 및 그의 암모늄 염과 같은 염이다. 수용성 기를 가진 대표적인 적절한 모노알콜은 글리콜산 ($HOCH_2COOH$) 및 그의 염이다. 수용성 기의 양은 불화화합물 조성물을 가용화시키거나 분산시키기에 충분해야 한다. 전형적으로, 에스테르 가용성 기 비율은 약 3:1 내지 약 16:1이어야 하고, 바람직하게는 약 5:1 내지 약 11:1이어야 한다. 유사하게, 히드록실-반응성 기, 예컨대 당 기술분야에 공지된 친핵 작용기에 의하여, 수용성 기를 불화화합물 우레탄 올리고머 내로 혼입할 수 있다.

<130> 적절한 수용성 기를 가진 일례의 수용성 화합물은, $HOCH_2COOH$; $HSCH_2COOH$; $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$; $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$; $(H_2N(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$ (식중, n은 1 내지 3의 정수이다); $(HOCH_2)_2C(CH_3)COOH$; $(HO(CH_2)_nCH_2)_2NCH_3$ (식중, n은 1 내지 3의 정수이다); $HOCH_2CH(OH)CO_2Na$; N-(2-히드록시에틸)이미노디아세트산 ($HOCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$); L-글루탐산 ($H_2NCH(COOH)(CH_2CH_2COOH)$); 아스파르트산 ($H_2NCH(COOH)(CH_2COOH)$); 글리신 ($H_2NCH_2COOH$); 1,3-디아미노-2-프로판올-N,N,N',N'-테트라아세트산 ($HOCH(CH_2N(CH_2COOH)_2)_2$); 이미노디아세트산 ($HN(CH_2COOH)_2$); 메르캅토숙신산 ($HSCH(COOH)(CH_2COOH)$); $H_2N(CH_2)_4CH(COOH)N(CH_2COOH)_2$; $HOCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$; $(HOCH_2)_2CHCH_2COO^-(NH(CH_3)_3)^+$; $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH(OH)(CH_2)_3CO_2K$; $H_2NCH_2CH_2OSO_3Na$; $H_2NC_2H_4NHC_2H_4SO_3H$; $H_2NC_3H_6NH(CH_3)C_3H_6SO_3H$; $(HOC_2H_4)_2NC_3H_6OSO_3Na$; $(HOCH_2CH_2)_2NC_6H_4OCH_2CH_2OSO_2OH$; N-메틸-4-(2,3-디히드록시프로폭시)피

리디늄 클로라이드, $((H_2N)_2C_6H_3SO_3)^-(NH(C_2H_5)_3)^+$; 디히드록시벤조산; 3,4-디히드록시벤질산; 3-(3,5-디히드록시페닐)프로피온산; 상기 아민, 카르복실산, 및 술폰산의 염; 화학식 R-N[$(CH_2CH_2O)_xH$][$(CH_2CH_2O)y$]H (식중, x+y=2, 5, 10, 15 및 50)의 디올 아민, 화학식 R-N[$(CH_2CH_2O)x$]H-$CH_2CH_2CH_2$-N[$(CH_2CH_2O)y$]H[$CH_2CH_2O)zH$] (식중, x+y+z=3, 10, 15 및 50)의 트리올-아민, 및 지시된 트리올- 및 디올-아민의 암모늄 염 (R은 악조 케미칼로부터 입수가능한 알킬); 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된다. 히드록시-반응성 작용기를 가진 수용성 화합물의 예는 Br-$(CH_2)_n$-$CO_2H$이다.

<131> 불화화합물 올리고머는 하나 이상의 중합성 기 및 히드록실 또는 아실기와 반응성인 적어도 하나의 반응기를 포함한 중합성 화합물의 반응 생성물을 더 포함할 수 있다. 상기 기재된 바와 같이 중합성 기를 반응성 작용기에 의해 불화화합물 에스테르 올리고머로 혼입될 수 있다. 유용한 중합성 기의 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐, 알릴 및 글리시딜을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 중합성 기를 가진 유용한 대표적인 화합물은 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 알릴 알콜, 글리시돌, $C_2H_5(CH_3)C=N-OH$, $CH_2=CHO(CH_2)_4OH$ 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함한다.

<132> 에스테르 분자의 혼합물을 포함하는 본 발명의 불화화합물 조성물은, 폴리올(들), 일작용성 화합물(들), 폴리아실 화합물(들) 및 임의로 (d) 하나 이상의 수용성 화합물들 또는 (e) 하나 이상의 중합성 화합물의 단순 배합에 의해 제조될 수 있다. 당업자라면 이해할 수 있듯이, 배합 순서 또는 단계들의 순서결정은 제한되지 않고, 바람직한 불화화합물 조성물을 생성하기 위해 변형될 수 있다. 합성에서, 예를들면, 폴리아실 화합물(들), 폴리올(들), 불소-함유 일작용성 화합물($R_fQ'$), 및 임의로 (d) 하나 이상의 수용성 화합물 또는 (e) 하나 이상의 중합성 화합물 및 용매를, 즉시 연속적으로 또는 미리 제조된 혼합물로서 건식 반응 용기에 충진한다. 균일 혼합물 또는 용액이 수득될 때, 촉매를 전형적으로 첨가하고, 반응 혼합물을 가열한다. 온도는 일반적으로 용매의 비점 및 부산물의 비점에 의해 결정된다. 물 또는 알콜과 같은 부산물은 일반적으로 공비 증류에 의해 제거된다.

<133> 상기 화학식 I의 불소-함유 에스테르 화합물 및 올리고머를 제조하기 위해 불소-함유 일작용성 화합물($R_fQ'$)이 사용될 때, 일작용성 화합물 대 폴리아실 화합물의 몰비는 약 1:1 내지 1:10 (바람직하게는 약 1:1 내지 1:7, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 1:2, 가장 바람직하게는 약 1:1 내지 1:1.5)의 범위일 수 있다. 폴리아실 화합물 대 폴리올의 비율은 약 2:1 내지 1:2의 범위일 수 있다. 바람직하게는, 히드록실기 당량의 총 수 대 아실기 당량의 총 수의 비율은 약 1:1이다. 폴리아실 화합물 또는 폴리올의 약간 과량이 바람직하다.

<134> 반응 조건 (예를들어, 사용된 반응 온도 및/또는 폴리아실 화합물)에 의존하여, 폴리아실 화합물/폴리올/일작용성 화합물 혼합물의 약 0.5중량% 이하의 촉매 수준이 사용될 수도 있으나, 전형적으로 약 0.00005 내지 약 0.5 중량%가 요구되고, 0.02 내지 0.1중량%가 바람직하다. 적절한 촉매는 당 기술분야에 공지된 산 및 염기 에스테르화 촉매를 포함한다. 유용한 촉매는 Me-Ph-$SO_3H$ 및 $CF_3SO_3H$를 포함한다. 산 촉매가 사용된다면, 올리고머로부터 제거되거나 올리고머화 후에 중화되는 것이 바람직하다. 촉매의 존재는 접촉각 성능에 해로운 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각되었다.

<135> 단일 폴리올 및/또는 단일 일작용성 화합물 대신에 폴리올의 혼합물 및/또는 일작용성 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를들어, 수용성 또는 중합성 기를 가진 폴리올 및 $R_f$기를 가진 폴리올을 포함한 폴리올 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 수용성 또는 중합성 기를 가진 일작용성 화합물 및 불소-함유 일작용성 화합물을 포함한 일작용성 화합물 혼합물이 사용될 수 있다.

<136> 본 발명의 불화화합물 조성물은 에스테르화 기술 및 에스테르 교환 반응 기술 분야의 숙련가에게 공지된 절차 및 장치를 사용하여 제조될 수 있다. 예를들어, 불화화합물 조성물은 (a) 불소-함유 일작용성 화합물과 폴리올 및 디아실 화합물 (또는 유도체)을 동시에 반응시키고; (b) 먼저 폴리올과 폴리아실 화합물 (또는 유도체)를 반응시킨 다음, 얻어진 혼합물을 불소-함유 일작용성 화합물과 반응시키거나, 또는 (c) 불소-함유 일작용성 화합물을 디아실 화합물 (또는 유도체)과 반응시키거나 또는 불소-함유 일작용성 화합물을 폴리올과 반응시킨 다음, 얻어진 혼합물을 나머지 반응물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 방법(b)이 일반적으로 바람직한데, 그 이유는 불소-함유 반응물의 완전 소모 가능성이 방법 (a) 및 (c)에서보다 더 높을 수 있고, 이 방법이 방법 (a) 및 (c)에서보다 더 넓은 범위의 올리고머를 생성할 수 있기 때문이다.

<137> 반응은 대기압 및 반응물을 용액 또는 용융물로 유지시키기에 충분한 온도에서 용액 중에서 또는 용융된 상태로

수행될 수 있다 (통상적으로 사용되는 용매 및/또는 장치를 사용). 예를들어, 약 90 내지 240℃ (바람직하게는 약 100 내지 210℃, 더욱 바람직하게는 약 110 내지 170℃) 범위의 용융 온도가 일반적으로 사용될 수 있다. 용매 또는 부산물 HCl이 존재한다면, 감압하에, 예를들어 500 토르 (67kPa) 이하에 균등한 진공을 사용하여 이들을 제거할 수 있다. 톨루엔 또는 HFE-7100™ 또는 HFE-7200™ (3M 컴퍼니로부터 입수가능함)과 같은 플루오르화 에테르와 같은 적절한 용매를 선택함으로써, 증류에 의해 에스테르화 부산물을 제거할 수 있다.

<138> 물이 부산물이라면, 톨루엔, 플루오르화 에테르 또는 퍼플루오로탄소와 같은 수 불혼화성 용매가 바람직하다. 부산물이 저급 알콜이라면, 퍼플루오로탄소가 바람직하다.

<139> 에스테르 화합물의 혼합물을 포함하는 본 발명의 불화화합물 조성물은 회분 방법에 추가로 단계식 합성에 따라 제조될 수 있다. 합성에서, 폴리아실 화합물 및 폴리올을 건조 조건하에서, 바람직하게는 용매 중에서 용해시킨 다음, 반시간 내지 2시간, 바람직하게는 1시간동안 촉매의 존재하에서 혼합하면서 앞서 기재된 바와 같이 얻어진 용액을 가열한다.

<140> 얻어진 에스테르 올리고머를 상기 기재된 하나 이상의 일작용성 화합물과 더욱 반응시킬 수 있다. 일작용성 화합물을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 히드록실 또는 아실 기의 나머지 또는 실질적인 부분과 반응시킬 수 있다. 상기 온도, 건조 조건 및 혼합을 반시간 내지 2시간, 바람직하게는 1시간동안 계속한다. 말단 불소-함유 기를 히드록실 또는 아실 작용성 에스테르 올리고머 및 화합물에 결합할 수 있다. 얻어지는 혼합물 내의 나머지 히드록실 또는 아실기를 상기 기재된 하나 이상의 반응성 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물과 반응시킴으로써, 이러한 올리고머 및 화합물을 임의로 상기 기재된 수용성 또는 중합성 기로 더욱 작용화할 수 있다. 즉, 이전의 첨가에서와 동일한 조건을 사용하여, 수용성 또는 중합성 화합물(들)을 반응 혼합물에 첨가한다.

<141> 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물을 첨가하고, 상기 기재된 단계들에서 상기 기재된 조건하에 히드록실 또는 아실기와 반응시킬 수 있다. 예를들어, 상기 언급된 바와 같이, 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물을 폴리올과의 혼합물로서 첨가할 수 있다. 대안적으로, 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물을 (a) 폴리올과 폴리아실 화합물과의 반응 후에, (b) 모노알콜(들)과의 반응물로서, 그리고 (c) 폴리올 및 일작용성 화합물과 폴리아실 화합물과의 반응 후에 첨가할 수 있다. 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물이 모노알콜일 때, 불소-함유 모노알콜과의 혼합물로서 첨가하는 것이 바람직하다. 수용성 또는 중합성 기-함유 화합물이 디올일 때, 폴리올과의 혼합물로서 첨가하는 것이 바람직하다.

<142> 본 발명의 화학 조성물이 하나 이상의 카르복실산 기를 가진 에스테르 올리고머를 함유할 때, 카르복실산기(들)의 염을 형성함으로써 물에서 조성물의 용해성 또는 분산성이 증가될 수 있다. 염기성 염-형성 화합물, 예컨대 3급 아민, 4급 암모늄 히드록시드, 및 무기 염기, 예를들어 이들에 한정되지 않지만 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 수산화리튬, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화아연, 및 수산화바륨으로 구성된 군에서 선택되는 것을 포함한 무기 염기가 충분한 양으로(즉, 약 6 이상의 pH를 유지하기 위한 양으로) 사용될 수 있다. 에스테르 올리고머 위에 혼입되고, 펜던트 및/또는 말단의 카르복실산 기를 갖는 염을 형성하기 위하여, 임의로 에스테르 올리고머의 제조에서, 이러한 염기성 염-형성 화합물을 바람직하게는 수성 상에 첨가할 수 있다. 유용한 아민 염-형성 화합물의 예는 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리부틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 모르폴린, N-메틸모르폴린, 디메틸에탄올아민 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 포함하지만, 이들에 한정되지 않는다. 바람직한 염 형성 화합물은 암모니아, 트리메틸아민, 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 트리이소프로필아민으로 구성된 군에서 선택되는 것을 포함하며, 그 이유는 이로부터 제조된 화학 조성물이 코팅 및 경화 시에 과다하게 친수성이 아니기 때문이다. 염 형성 화합물의 반응에 의해 형성된 특정한 염, 예컨대 카르복실산 기와 조합된 수산화칼륨은 아실기와 바람직하지 못한 반응을 일으킬 수 있기 때문에, 모든 디올, 알콜 및 실란 화합물이 폴리아실 화합물의 아실기와 반응된 후에 수성 상에 염 형성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다.

<143> 특정한 용도를 위해 바람직하다면, 불화화합물 조성물을 제조하는데 있어서 상기 기재된 반응물 이외에도 추가로 소량의 하나 이상의 중합 또는 비-중합 사슬 연장제 (예를들어, 디아민)을 사용할 수도 있다.

<144> 본 발명의 코팅 조성물은 본 발명의 불화화합물 조성물의 수성 현탁액, 에멀젼, 또는 용액, 또는 유기 용매 (또는 유기 용매/물) 용액, 현탁액, 또는 에멀젼을 포함한다. 코팅으로서 도포될 때, 본 발명의 불화화합물 조성물은 발유 및 발수성, 및/또는 착색-방출 및 착색 저항성을 다양한 종류의 기판에 부여한다.

<145> 기판 위에 본 발명의 화학 조성물을 코팅하는데 사용하기 위해 적절한 코팅 조성물을 형성하기 위하여, 본 발명의 불화화합물 조성물을 각종 용매에 용해, 현탁 또는 분산시킬 수 있다. 일반적으로, 용매 용액은 약 0.1 내지 약 50중량%, 또는 약 90중량% 이하의 비-휘발성 고체 (성분들의 전체 중량 기준)를 함유할 수 있다. 수성 현탁액, 에멀젼 또는 용액이 일반적으로 바람직하고, 일반적으로 약 0.1 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10중량% (성분들의 전체 중량 기준)를 함유할 수 있다. 코팅 조성물은 바람직하게는 코팅 조성물의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 10중량% 불화화합물 올리고머를 함유한다. 바람직하게는, 코팅에서 사용되는 불화화합물 올리고머의 양은 용액의 약 1 내지 약 5중량%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 3중량%이다. 적절한 용매는 물, 알콜, 에스테르, 글리콜 에테르, 아미드, 케톤, 히드로카본, 히드로플루오로카본, 히드로플루오로에테르, 클로로히드로카본, 클로로카본 및 이들의 혼합물을 포함한다. 조성물이 도포되는 기판에 의존하여, 물이 환경적인 염려를 일으키지 않고 안전하고 비독성인 것으로 인정되기 때문에 바람직한 용매이다.

<146> 본 발명의 다른 구현양태는, 하나 이상의 표면을 가진 기판과, 이 기판의 하나 이상의 표면 위에 본 발명의 화학 조성물 및 임의로 용매로부터 유래되어진 경화된 코팅을 갖는 물품이다. 코팅 조성물의 도포 및 경화 후에, 물품은 높은 물 및 헥사데칸 동적 후진(receding) 접촉각, 발유 및 발수성, 및/또는 착색-방출 및 착색 저항성을 나타낸다.

<147> 본 발명의 코팅 조성물을, 이에 한정되지는 않지만 섬유 기판 및 경질 기판을 포함한 각종 기판에 적용할 수 있다. 섬유 기판은 직물, 편물 및 부직포, 피륙, 카펫, 가죽 및 종이를 포함한다. 경질 기판은 이에 한정되지는 않지만 유리, 세라믹, 벽돌, 콘크리트, 천연석, 인조석, 그라우트, 금속, 목재, 플라스틱 및 페인트된 표면을 포함한다. 기판은 편평하거나 곡선 표면을 가질 수 있고, 입상 및 섬유상 성질일 수도 있다. 바람직한 기판은 섬유상이거나 액체를 흡입할 수 있는 것이고, 따라서 다공성이다. 이러한 기판은 특히 착색 및 오염되기 쉽지만, 코팅 조성물이 섬유상 또는 다공성 기판 표면 내로 침투되고 기판의 내부 표면 위에 분포될 수 있기 때문에 본 발명의 불화화합물 조성물에 매우 유리하다.

<148> 코팅 조성물로 코팅될 수 있는 기판의 대표적인 예는, 안경, 썬글래스, 광학 장치, 조명 기구, 시계 유리 등에서 사용되는 렌즈; 플라스틱 창문 판유리; 간판; 장식용 표면, 예를들어 벽지 및 비닐 바닥재; 복합 또는 적층된 기판, 예를들어 포르미카(FORMICA)™ 상표 시트 또는 적층된 바닥재 (예를들어, 퍼르고(PERGO)™ 상표 바닥재); 세라믹 타일 및 설비 (싱크대, 샤워기, 변기); 천연 및 인조석; 장식 및 포장도로 석; 시멘트 및 석재 보도 및 차도; 그라우트 또는 도포된 그라우트의 마감 표면을 포함한 물품; 목재 가구 표면 (책상상판, 테이블 상판); 캐비넷 표면; 목재 바닥재; 갑판 및 울타리; 가죽; 종이; 섬유 유리 직물 및 기타 섬유-함유 직물; 피륙; 카펫; 휘장 재료, 실내장식용품, 의류 등을 포함한다.

<149> 코팅 조성물로부터 제조된 코팅은 금속 표면을 오염에 대해 저항성으로 만들기 때문에, 장식용 금속 조각 및 거울 위의 표면과 같은 금속 표면의 광학 특성이 더 장기간 보존될 수 있다. 코팅 조성물은 광택있는 외관을 유지하는 것을 도우면서, 목재 표면을 식품과 음료 착색에 더욱 저항성으로 만들 수 있다. 또한, 코팅 조성물은 비행기 날개, 보트 선체, 낚시줄, 의료장치 표면 및 외벽용 판자 위의 보호 코팅으로서 도포될 수 있고, 식품 배출, 금형 이형, 접착제 박리 용도 등에서 사용될 수 있다. 장식용 돌은 예를들어 대리석, 화강암, 석회석, 슬레이트 등을 포함한다.

<150> 본 발명의 코팅 조성물로 코팅될 수 있는 바람직한 기판은 부직포, 편물 및 직물, 카펫, 휘장 재료, 실내장식용품, 의류 및 필수적으로 피륙과 같은 섬유상 기판이다. 하나 이상의 표면을 가진 기판에 반발성 및/또는 착색-저항 특징을 부여하기 위하여, (a) 코팅 조성물을 기판의 하나 이상의 표면 위에 도포하고, (b) 주변 온도, 또는 바람직하게는 승온에서 코팅 조성물을 경화 (다시말해서, 건조)시킨다. 승온을 사용하면, 본 발명의 불화화합물 조성물로 코팅된 섬유상 기판을 경화하기 위해 특히 유리한데, 그 이유는 최상의 반발성이 달성되기 때문이다. 50 내지 150℃의 승온이 바람직하고, 100 내지 130℃가 더욱 바람직하다.

<151> 코팅 조성물은 표준 방법, 예를들어 분무, 패딩(padding), 침지, 롤 코팅, 블러싱 또는 탈기에 의해 (이어서, 임의로 잔류 수 또는 용매를 제거하기 위해 처리된 기판을 건조함으로써) 처리가능한 기판에 도포될 수 있다. 처리가능한 기판은 성형되거나 발포된 물품, 시트, 섬유 (그 자체 또는 응집된 형태, 예를들어 실, 토우(toe), 웹 또는 로빙(roving), 또는 카펫과 같은 조립된 피륙 형태), 직물 및 부직포, 필름 등의 형태로 존재할 수 있다. 적절한 크기의 평평한 기판을 코팅할 때, 기판의 균일한 코팅을 위하여 나이프-코팅 또는 바-코팅을 사용할 수 있다. 원한다면, 불화화합물 조성물과 통상적인 섬유 처리제, 예를들어 스핀 마감재 또는 섬유 윤활제로 동시 도포할 수 있다. 이러한 국소 처리 방법은 용매의 첨가 없이 순수한 불화화합물 조성물을 사용하는 것과 연관될 수 있고, 따라서 불화화합물 조성물의 유기 용매 용액을 사용하는 것에 비해 환경적인 관점에서 바람직

하다.

<152> 특정한 용도를 위해 바람직한 반발성을 달성하기에 충분한 양으로 코팅 조성물을 도포할 수 있다. 이 양은 경험적으로 결정될 수 있고, 처리가능한 기판의 성질들을 손상시키지 않으면서 반발성을 달성하기 위하여 필요에 따라 또는 원하는 바에 따라 조절될 수 있다.

<153> 코팅 조성물을 바람직한 두께로 기판에 적용할 수 있다. 수 마이크론 정도로 얇은 코팅은 뛰어나게 낮은 표면 에너지, 착색 저항성 및 착색-방출성을 제공할 수 있다. 그러나, 더욱 두꺼운 코팅(예를들어, 약 20마이크론 또는 그 이상까지)이 사용될 수 있다. 본 발명의 화학 조성물을 비교적 고 농도로 함유하는 코팅 조성물의 단일 두꺼운 층을 기판에 적용함으로써, 더욱 두꺼운 코팅을 수득할 수 있다. 본 발명의 불화화합물 조성물을 비교적 저 농도로 함유하는 코팅 조성물을 기판에 연속적인 층으로 도포함으로써 더욱 두꺼운 코팅이 수득될 수 있다. 이것은 코팅 조성물의 층을 기판에 도포한 다음, 연속 층을 도포하기 전에 건조함으로써 수행될 수 있다. 연속적인 코팅 층을 건조된 층에 도포할 수 있다. 원하는 코팅 두께가 달성될 때까지 이 절차를 반복할 수 있다.

<154> 본 발명의 다른 구현양태는, (a) 불화화합물 조성물 및 적어도 하나의 열가소성 중합체 (임의로, 다른 첨가제와 함께)를 조합한 다음 얻어진 조합을 용융 처리하거나, 또는 (b) 불화화합물 조성물 및 적어도 하나의 열경화성 중합체 또는 세라머 또는 이의 반응성 전구체 (임의로, 다른 첨가제와 함께)를 조합한 다음, 임의로 열 또는 화학 선을 가하여 경화시킴으로써 제조된 발수 및 발유성 조성물이다. 본 발명의 중합체 조성물을 제조하기 위한 대안적인 방법은, 예를들어 (c) 적어도 하나의 용매에 반발성-부여 불화화합물 조성물 및 적어도 하나의 처리가능한 기질 (예, 중합체)를 용해시킨 다음, 얻어진 용액을 (예를들어, 플라스틱 시트 또는 필름, 직물, 목재, 세라믹 또는 석재와 같은 기판 위에) 주조 또는 코팅하고, 임의로 열을 가하여 용매를 증발시키고; (d) 반발성-부여 불화화합물 조성물 및 적어도 하나의 단량체를 (임의로, 다른 첨가제와 함께) 조합한 다음, 임의로 하나 이상의 용매 존재하에 임의로 열 또는 화학선을 가하면서 단량체를 중합하는 것을 포함한다.

<155> 용융 가공에 의해 중합체 용융 배합물을 형성하기 위하여, 불화화합물 조성물을 예를들어 펠릿화 또는 분말화 중합체와 긴밀하게 혼합한 다음, 예를들어 성형, 용융발포, 용융 회전 또는 용융 압출과 같은 공지된 방법에 의해 용융 가공할 수 있다. 불화화합물 조성물을 중합체와 직접 혼합할 수 있거나, 또는 중합체 내에서 불화화합물 조성물의 "마스터 배치"(농축물)의 형태로 중합체와 혼합할 수 있다. 원한다면, 불화화합물 조성물의 유기 용액을 분말화 또는 펠릿화 중합체와 혼합한 다음, (용매를 제거하기 위해)건조하고 용융 가공한다. 대안적으로는, 예를들어 섬유나 필름으로 압출하기 직전에 또는 물품으로 성형하기 직전에, 배합물을 형성하기 위해 불화화합물 조성물을 용융된 중합체 흐름 내로 주입할 수 있다.

<156> 용융 가공 후에, 반발 특징의 발현을 증가시키기 위해 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 이러한 어닐링 단계에 추가로 또는 그 대신에, 2개의 가열된 롤 사이에서 용융 가공된 조합물 (예를들어, 필름 또는 섬유의 형태)을 엠보스가공할 수 있고, 2개 롤 중의 하나 또는 양쪽 모두가 패턴화될 수 있다. 어닐링 단계는 전형적으로 중합체의 융점 미만에서 (예를들어, 폴리아미드의 경우에 약 150 내지 220℃에서 약 30초 내지 약 5분간) 수행된다.

<157> 특정한 용도를 위해 바람직한 반발성을 달성하기에 충분한 양으로 불화화합물 조성물을 열가소성 또는 열경화성 중합체 (또는 대안적으로 다른 처리가능한 기판 재료)에 첨가할 수 있다. 양은 경험적으로 결정될 수 있고, 필요에 따라 또는 원하는 바에 따라 중합체 (또는 기타 처리가능한 기판 재료)의 특성을 손상시키지 않으면서 반발성을 달성하도록 조절될 수 있다. 일반적으로, 중합체 (또는 기타 처리가능한 기판 재료)를 기준으로 하여 약 0.1 내지 약 10중량% (바람직하게는, 약 0.5 내지 약 4%, 더욱 바람직하게는 약 0.75 내지 약 2.5%)의 양으로 불화화합물 조성물을 첨가할 수 있다.

<158> 본 발명의 발수 및 발유성 조성물로부터 성형품을 제조할 수 있고, 이러한 구조는 어느 정도의 반발성 특징이 요구되는 적용분야에서 사용될 수 있다. 예를들어, 필름 및 성형 또는 발포품, 뿐만 아니라 직물, 편물 및 부직포를 형성하기 위해 사용될 수 있는 섬유(예를들어, 마이크로섬유 및 시드-코어 섬유를 포함한 용융-발포 또는 용융-스펀 섬유)를 제조하기 위해 본 발명의 조성물을 사용할 수 있다. 이러한 필름, 성형 또는 발포품, 섬유 및 직물은 다양한 환경 조건하에서 발수 및 발유성(및 착색 저항성) 특징을 나타내고, 다양한 적용분야에서 사용될 수 있다.

<159> 예를들어, 본 발명의 조성물을 포함하는 성형품은 표준 방법에 의해 (예를들어, 고온 사출 성형에 의해) 제조될 수 있고, 예를들어 자동차의 헤드램프 커버, 렌즈(안경 렌즈 포함), 전자 장치(예를들어, 컴퓨터)용 케이싱 또는 회로판, 디스플레이 장치용 스크린, 창문 (예를들어, 항공기 창문) 등을 위해 유용하다. 본 발명의 조성물

을 포함한 필름은 당 기술분야에서 보통 사용되는 필름 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 필름은 비다공성이거나 다공성일 수 있고 (후자는 기계적으로 천공된 필름을 포함한다), 다공성의 존재 및 다공도는 원하는 성능 특징에 따라 선택된다. 필름은 예를들어 사진 필름, 오버헤드 투영기에서 사용하기 위한 투명성 필름, 테이프 이면, 코팅용 기판 등으로서 사용될 수 있다.

<160> 예를들어 의료용 직물, 의료 및 산업용 의복, 의류 제조에서 사용하기 위한 직물, 가정용품, 예컨대 러그 또는 카펫을 제조하는데 사용하기 위한 직물, 제지 기계 덮개, 및 화학 공정 필터 또는 호흡기와 같은 필터 매체를 제조하는데 사용될 수 있는 직물, 편물 또는 부직포를 제조하기 위하여, 본 발명의 중합체 조성물을 포함한 섬유를 사용할 수 있다. 부직포 웹 또는 직물은 용융-발포 또는 스펀본드 웹의 제조에서 사용되는 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를들어, 문헌 [Wente, "Superfine Thermoplastic Fibers", Indus. Eng'g Chem. 48,1342 (1956)] 또는 문헌 [Wente 등, "Manufacture of Superfine Organic Fibers" Naval Research Laboratories Report No. 4364 (1954)]에 기재된 것과 유사한 방법이 사용될 수 있다. 부직포 직물로부터 만들어진 다층 구조는 넓은 산업용 및 시판 용도, 예를들어 의료용 직물로서의 용도를 갖는다. 이러한 다층 구조의 구성 층의 형성은 원하는 최종 용도 특징에 따라 변할 수 있고, 구조는 미국 특허 5,145,727호 (Potts 등) 및 5,149,576호 (Potts 등)에 기재된 것과 같은 많은 유용한 조합에서 2 이상의 용융-발포 층 및 스펀본드 웹을 포함할 수 있다. 다층 구조에서, 불화화합물 중합체 조성물을 하나 이상의 층에서 단독으로 사용할 수 있거나, 또는 하나 이상의 층에서 다른 첨가제(들)과 조합하여 사용할 수 있다. 대안적으로, 불화화합물 중합체 조성물 및 기타 첨가제(들)가 각각 하나 이상의 층에서 독립적으로 분리될 수 있다. 예를들어, 스펀본드/용융-발포/스펀본드 ("SMS") 3-층 구조에서, 전체 구조에 대전방지 및 반발성 특징을 부여하기 위하여 다른 첨가제(들) (예를들어, 대전방지제)이 하나 또는 양쪽 스펀본드 층에서 사용될 수 있고, 불화화합물 조성물이 용융-발포 층에서 사용될 수 있다.

<161> 반발성-부여, 불화화합물 중합체 조성물은 코팅에 대한 첨가제로서 용도를 가질 수 있다. 이러한 코팅은 발수 및 발유성일 수 있고, 긁힘-저항성 (뿐만 아니라 착색 저항성)일 수 있으며, 사진 산업에서 또는 광학 또는 자기 기록 매체를 위한 보호 코팅으로서 사용될 수 있다.

<162> 원한다면, 본 발명의 발수 및 발유성 조성물은 하나 이상의 첨가제, 예를들어 염료, 안료, 산화방지제, 자외선 안정화제, 난연제, 계면활성제, 가소화제, 점착화제, 충진제 및 이들의 혼합물을 포함한 첨가제를 더욱 함유할 수 있다. 특히, 예를들어 용융 첨가제 폴리올레핀 용도에서 반발성 특징을 향상시키기 위하여, 성능 증진제 (예를들어, 폴리부틸렌과 같은 중합체)가 사용될 수 있다.

<163> 본 발명의 목적 및 장점들은 하기 실시예에 의해 더욱 예증되지만, 이러한 실시예에서 인용된 특정한 물질 및 그의 양 뿐만 아니라 기타 조건 및 세부사항이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 실시예에서, 중량% 또는 중량부를 나타내는 경우, 이들은 달리 지시되지 않는 한 전체 조성물의 중량을 기준으로 한다.

## *실 시 예*

<164> **용어**

<165> POSF - $C_8F_{17}SO_2F$, 퍼플루오로옥탄술포닐 플루오라이드, 미국 미네소타주 세인트폴의 3M 컴퍼니로부터의 플루오래드(FLUORAD)™ FX-8 불화화합물 중간체로서 입수가능함.

<166> PHSF - $C_6F_{13}SO_2F$, 퍼플루오로옥탄술포닐 플루오라이드, 미국 미네소타주 세인트폴의 3M 컴퍼니로부터 불화화합물 중간체로서 입수가능함.

<167> PBSF - $C_4F_9SO_2F$, 퍼플루오로부탄술포닐 플루오라이드, 미국 위스콘신주 밀워키의 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<168> MeFOSE - 미국 특허 2,803,656호 (Ahlbrecht 등)의 실시예 1에 기재된 바와 필수적으로 같은 절차를 사용하여 POSF를 메틸아민 및 에틸렌클로로히드린과 반응시키거나, 또는 대안적으로 미국 특허 3,734,962호(Niederprum 등)의 실시예 7에 기재된 것과 필수적으로 같은 절차를 사용하여 N-메틸퍼플루오로옥틸술폰아미드를 에틸렌 글리콜 카보네이트와 반응시킴으로써 2단계로 제조될 수 있는, 557의 당량을 가진 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$.

<169> MeFBSE - 미국 특허 2,803,656호 (Ahlbrecht 등)의 실시예 1에 기재된 것과 필수적으로 같은 절차를 사용하여,

PBSF를 메틸아민 및 에틸렌클로로히드린과 반응시킴으로써 2단계로 제조될 수 있는, 357의 당량을 가진 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$.

<170> FOSEE - 미국 특허 3,787,351호(Olson)의 실시예 8에 기재된 바와 같이 $C_8F_{17}SO_2NH_2$를 에틸렌 클로로히드린과 반응시킴으로써 제조될 수 있는 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4OH)_2$. $C_8F_{17}SO_2NH_2$는 POSF를 등몰량의 $NH_3$와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

<171> FHSEE - 등몰량의 $C_8F_{17}SO_2NH_2$를 $C_6F_{13}SO_2NH_2$로 대체하는 것 이외에는 미국 특허 3,787,351호(Olson)의 실시예 8에 기재된 바와 같이 제조될 수 있는 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)_2$. $C_6F_{13}SO_2NH_2$는 PHSF를 등몰량의 $NH_3$와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

<172> FBSEE - $C_8F_{17}SO_2NH_2$를 등몰량의 $C_4F_9SO_2NH_2$로 대체하는 것 이외에는 미국 특허 3,787,351호(Olson)의 실시예 8에 기재된 바와 같이 제조될 수 있는 $C_4F_9SO_2N(C_2H_4OH)_2$. $C_4F_9SO_2NH_2$는 PBSF를 등몰량의 $NH_3$와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

<173> HDO - 헥산디올, $HO(CH_2)_6OH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<174> ADA - 아디프산, $HOOC(CH_2)_4COOH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<175> ADC - 아디포일 클로라이드, $ClC(O)(CH_2)_4C(O)Cl$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<176> SBA - 수베르산, $HOOC(CH_2)_6COOH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<177> AZA - 아젤라산, $HOOC(CH_2)_7COOH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<178> DDA - 도데칸디온산, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<179> AA - 아크릴산, $CH_2=COOH$, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<180> CA - 시트르산, $HOOCCH_2CH(OH)(COOH)CH_2COOH$, 99+%, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<181> 이량체 산 - 수소첨가 이량체 산, 알드리치로부터 입수가능함.

<182> PEG 이산 - $HOOCCH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2COOH$, 분자량 약 600, 알드리치로부터 입수가능함.

<183> pTSA - p-톨루엔술폰산 일수화물, 시그마-알드리치로부터 입수가능함.

<184> $CF_3SO_3H$ - 트리플루오로메탄술폰산, 3M 컴퍼니로부터 플루오래드™ FC-24 불화화합물 산으로 입수가능함.

<185> VAZO™ 64 - 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 개시제, 미국 델라웨어주 윌밍톤의 이.아이.듀퐁 드 네무와로부터 입수가능함.

<186> THF - 테트라히드로푸란

<187> EtOAc - 에틸 아세테이트.

<188> **시험 방법**

<189> **착색 시험** - 제인저 블루(Zanger Blue) 석회석 타일(미국 미네소타 메이플우드의 칼라 타일(Color Tile)로부터 입수가능) (30.5cm×30.5cm×1.0cm 두께)을 6개 조각(10.2cm×15.2cm)으로 나누고, 물로 완전히 세척하고, 실온에서 밤새 건조시켰다. 평가되는 본 발명의 폴리에스테르의 5% 용매 용액을, 이 화학 조성물로 포화된 종이 타월로 2번 문질러 닦음으로써 표면 위에 코팅하였다. 시험에 앞서서, 얻어지는 처리된 타일 조각의 각각을 주변 실험실 온도에서 적어도 12 시간동안 건조시켰다.

<190> 주어진 노출 기간 후에, 시험 유체 방울이 타일을 착색시키는 것을 막기 위한 타일 조각의 능력을 시각적으로 평가하기 위하여 반점(spot) 시험을 사용하였다. 다음과 같은 시험 유체가 사용되었다.

<191> (1) 포도 쥬스(GJ)

<192> (2) 동결방지 냉각제(AFC)

<193> (3) 사용된 10W30 모터 오일(MO)

<194> (4) 폴 메이슨(Paul Masson)™ 부르고뉴 와인(WIN)

<195> (5) 테이스터스 초이스(Taster's Choice) 커피로 포화된 물(COF)

<196> (6) STP™ 중 하중용 브레이크액(BF)

<197> (7) 마졸라(Mazola)™ 옥수수유(CO)

<198> (8) 간장 (SS)

<199> 각각의 처리된 타일 조각 위에 각각의 시험 유체 방울을 놓았다. 20 내지 24시간 후에, 깨끗하고 건조된 종이 타월로 닦아냄으로써 방울을 제거하고, 타일을 세척하고, 6중량%의 수돗물과 혼합된 다운(Dawn)™ 액체 설것이 비누로 문질러 닦고, 수돗물로 헹구었다. 시험 유체의 각 방울이 놓여진 반점의 외관을 하기 나타낸 바와 같이 0 내지 5 등급으로 매겼다. 0 등급은 타일 표면의 화학 조성물 처리의 착색-방출 성능이 최고임을 나타낸다.

<200> 0 = 착색이 보이지 않음

<201> 1 = 착색 자국이 보임

<202> 2 = 방울의 윤곽이 희미하게 보임

<203> 3 = 방울의 윤곽이 보임

<204> 4 = 방울의 윤곽이 짙음

<205> 5 = 짙은 착색이 분포됨

<206> 처리된 기판에 대한 전체 착색 저항성 등급을 제공하기 위하여, 8회의 착색 시험을 합한 총 등급을 계산하였다. 총 등급이 더욱 작은 것은 처리가 더욱 효율적임을 암시한다.

<207> **전진 및 후진 접촉각 시험** - 전진 및 후진 접촉각 시험은 코팅 물질의 표면 성질을 빠르고 정확하게 예측한다. 이 시험을 사용하여 물 및 n-헥사데칸에 대해 측정된 전진 및 후진 접촉각 값은, 직물 및 카펫 위에서 측정된 유체 반발성 값과 연관된다.

<208> 이 시험을 시행하기 위하여, 용액, 에멀젼 또는 현탁액 (전형적으로 약 3% 고형물)을 딥-코팅에 의해 나일론 필름에 도포한다. 나일론 필름을 다음과 같이 준비한다. 나일론 필름을 85mm×13mm 직사각형 조각으로 자른다. 각각의 조각을 메틸 알콜에 침지시키고, 킴와이프(KIMWIPE)™ 와이퍼 (미국 위스콘신주 니나의 킴벌리-클락 코포레이션으로부터 통상적으로 입수가능함)로 닦고, 조각의 표면에 닿지 않도록 주의하고, 조각을 15분간 건조시킴으로써 세정한다. 이어서, 조각의 한쪽 끝을 고정하기 위해 작은 바인더 클립을 사용하여 조각을 처리 용액에 침지시킨 다음, 용액으로부터 서서히 매끄럽게 조각을 회수한다. 코팅된 필름 조각을 경사지게 하여, 조각의 구석에 용액이 모이도록 흐르게 하고, 킴와이프™ 와이퍼를 모서리에 대어서 용액 축적을 막는다. 코팅된 필름 조각을 최소 30분간 보호된 위치에서 통풍 건조시킨 다음, 121℃에서 10분간 경화시킨다.

<209> 처리를 건조 및 경화시킨 후에, CAHN 동적 접촉각 분석기 모델 DCA 322 (제어 및 데이타 처리를 위한 컴퓨터가 장착된 윌헬미(Wilhelmy) 밸런스 장치, 미국 위스콘신주 매디슨의 ATI로부터 입수가능함)를 사용하여 전진 및 후진 접촉각을 측정한다. 500mg 추를 사용하여 CAHN 동적 접촉각 분석기를 눈금 보정한다. 약 30mm 길이의 코팅된 필름 조각에 앨리게이터 클립을 고정시키고, 밸런스의 보강봉으로부터 클립과 필름 조각을 매단다. 약 25mL 물 또는 n-헥사데칸을 함유하는 30mL 유리 비이커를 밸런스 보강봉 아래에 놓고, 비이커의 벽에 닿지 않으면서 비이커와 그의 내용물의 중심에 코팅된 필름 조각이 놓이도록 비이커를 배치한다. 장치의 좌측 면에서 지레를 사용하여, 물 또는 n-헥사데칸의 표면이 필름 조각의 아래 모서리로부터 2 내지 3mm가 될 때까지 비이커를 지탱하는 단을 조심스럽게 들어올린다. 장치의 문을 닫고, 컴퓨터의 "개시"메뉴에서 "구성"옵션을 선택하고, "실험" 메뉴에서 "자동" 옵션을 선택한 다음, 컴퓨터 프로그램을 사용하여 주사 시간을 계산한다. 이어서, 주사를 기록하도록 장치가 액체를 올리고 내린다 (액체가 위로 이동하여 표면 위로 올라갈 때 전진 접촉각을 측정하고, 액체가 아래로 이동하여 플라스틱 필름의 표면으로부터 멀어질 때 후진 접촉각을 결정한다). 이어서, "

분석" 메뉴로부터 "최소 스퀘어" 옵션을 선택하고, 필름 샘플의 주사로부터 평균 후진 접촉각을 계산한다. 앞서 기재된 바와 같이, 시험하고자 하는 각각의 재료에 대해 3개의 별개의 필름들을 제조한다. 평균 3회 주사에 대해 95% 신뢰 구간은 전형적으로 약 1.2° 이다. 물 및 n-헥사데칸에 대해 이러한 절차를 반복한다.

<210> 실시예 1 내지 4 및 비교예 C1 내지 C3

<211> 펜던트 $C_4F_9$-기 만이 존재하거나 말단 $C_4F_9$-기 만이 존재하는 경우에 비하여, 펜던트 및 말단 $C_4F_9$-기가 둘다 존재할 때 수베르산-유래 폴리에스테르 중합체에 의해 나타나는 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 접촉각(ACA: Advancing Contact Angle) 및 후진 접촉각(RCA: Receding Contact Angle)의 전체 개선을 증명하기 위하여, 일련의 실험을 진행하였다.

<212> 비교예 C1에서, 펜던트 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 1/1 FHSEE/HDI에 대하여 접촉각을 측정하였다.

<213> 비교예 C2 및 C3에서, 말단 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 2/1 MeFBSE/SBA에 대하여 접촉각을 측정하였다. 비교예 C2에서, pTSA(I)을 사용하여 폴리에스테르 반응이 촉매화되는 반면, 비교예 C3에서 $CF_3SO_3H$(II)를 사용하여 폴리에스테르 반응이 촉매화되었다.

<214> 실시예 1 내지 4에서, 2개의 말단 $C_4F_9$-기 및 각각 1, 2, 2 및 3개의 펜던트 $C_4F_9$-기를 제공하기 위한 몰비로 반응된 MeFBSE 알콜 및 SBA 이산에 대해 접촉각을 측정하였다(펜던트 기의 수는 폴리에스테르 내의 FBSEE 디올 단위의 이론적 값과 동일하다). 실시예 2의 경우, 폴리에스테르 반응 생성물을 세척하지 않은 반면(I), 실시예 3의 경우 폴리에스테르를 물로 2회 세척하였다(II).

<215> 접촉각 측정으로부터의 결과를 표 1에 나타낸다.

*표 1*

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 물 | | n-헥사데칸 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ACA, ° | RCA, ° | ACA, ° | RCA, ° |
| C1 | 1/1 FBSEE/SBA | 112 | 95 | 75 | 69 |
| C2 | 2/1 MeFBSE/SBA (I) | 114 | 87 | 79 | 69 |
| C3 | 2/1 MeFBSE/SBA (II) | 103 | 77 | 64 | 29 |
| 1 | 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA | 119 | 98 | 79 | 67 |
| 2 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (I) | 112 | 89 | 81 | 56 |
| 3 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (II) | 122 | 107 | 79 | 74 |
| 4 | 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA | 120 | 100 | 79 | 74 |

<216>

<217> 표 1의 데이타는, 펜던트 및 말단 $C_4F_9$-기를 둘다 함유하는 폴리에스테르가 단지 펜던트 또는 말단 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 폴리에스테르에 비하여 더욱 높은 전체 접촉각을 나타낸다는 것을 보여준다. 실시예 2 및 3에 비하여, 생성물을 물로 세척하였을 때 접촉각 결과가 개선되었다.

<218> 표 1의 폴리에스테르 제조

<219> **1/1 FBSEE/SBA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중에 2방울의 $CF_3SO_3H$ 존재하에서 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE 및 0.871g (5밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. 혼합물을 2시간 동안 가열 환류하고, FTIR 분석으로부터 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않을 때까지 형성된 물을 제거하였다. 이어서, 1g의 $NaHCO_3$를 첨가하고, 혼합물을 추가로 10분동안 교반하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고, 수득된 용액을 회전 증발시켜 모든 용매를 탈거하였다. 잔류물 고체를 EtOAc 중에 용해시켰다.

<220> **2/1 MeFBSE/SBA(I)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 0.2g의 pTSA 촉매를 함유한 톨루엔 50g 중에서 3.57g (10밀리몰)의 MeFBSE 및 0.87g (5밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 10시간동안 환류시켰다. 여과에 의해 고체를 제거하고, 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<221> **2/1 MeFBSE/SBA(II)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 3.57g (10밀리몰)의 MeFBSE 및 0.87g (5밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 여과에 의해 고체를 제거하고, 회전 증발에 의해 톨루엔

을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<222> **1/2/2 FBSEE/MeFBSE/SBA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 150g 중에서 7.54g (20밀리몰)의 FBSEE 및 6.968g (40밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 이어서, 14.30g(40밀리몰)의 MeFBSE를 첨가하고, 혼합물을 추가로 5시간동안 환류시킨 후에, FTIR 분석으로부터 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않았다. 혼합물을 실온으로 냉각한 후에, 얻어진 반응 생성물을 2개의 20mL 분취량 탈이온수로 세척하면, 윗쪽 유기 층에 원하는 생성물이 남아있다. 회전 증발을 사용하여 모든 톨루엔을 탈거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<223> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 1.758g (5밀리몰)의 MeFBSE, 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE 및 1.305g (7.5밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 4시간동안 환류시켰다. 반응 후에, 혼합물 샘플을 제거하고 단리하였다 (I). 나머지 혼합물 분량을 2개의 20mL 분취량의 탈이온수로 세척하였다. 정제된 생성물을 함유하는 단리된 윗층 용기 용액을 단리하였다 (II).

<224> **3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 80g 중에서 2.262g (6밀리몰)의 FBSEE, 1.428g (4밀리몰)의 MeFBSE 및 1.392g (8밀리몰)의 SBA를 반응시켰다. FTIR로부터 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않을 때까지, 딘-스타 트랩에 의해 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 혼합물에 0.75g의 CaO를 첨가하고, 중화된 혼합물을 45℃에서 0.5시간동안 교반하였다. 고체를 제거하기 위해 혼합물을 여과하고, 회전 증발에 의해 여액으로부터 용매를 탈거하였다. 얻어진 고형물을 THF에 용해시켰다.

<225> 실시예 5 내지 13 및 비교예 C4 및 C7

<226> 펜던트 $C_4F_9$-기 만이 존재하거나 말단 $C_4F_9$-기 만이 존재하는 경우에 비하여, 펜던트 $C_4F_9$-기 및 말단 $C_4F_9$-기가 둘다 존재할 때, 아디프산-유래 폴리에스테르 중합체에 의해 나타나는 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 접촉각(ACA) 및 후진 접촉각(RCA)의 전체 개선을 증명하기 위하여 일련의 실험을 수행하였다.

<227> 비교예 C4-C5에서, 펜던트 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 1/1 FHSEE/ADA 폴리에스테르 (각각 pTSA 및 $CF_3SO_3H$ 촉매를 사용)에 대하여 접촉각을 측정하였다.

<228> 비교예 C6에서, 말단 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 2/1 MeFBSE/ADA에 대하여 접촉각을 측정하였다.

<229> 비교예 C7에서, 비-$R_f$기 함유 디올인 헥산디올로부터 유래되어진 말단 $C_4F_9$-기 만을 함유하는 1/2/2/HDO/MeFBSE/ADA에 대하여 접촉각을 측정하였다.

<230> 실시예 5 및 6에서, 각각 중탄산염 처리 및 물 세척을 사용하여 제조된 1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ADA에 대하여 접촉각을 측정하였다. 이러한 중합체는 이론적으로 하나의 펜던트 $C_4F_9$- 기 및 2개의 말단 $C_4F_9$-기를 함유하였다.

<231> 실시예 7-11에서, 각종 촉매, 반응 시간을 사용하여 제조되고 아디프산 및 아디포일 클로라이드로부터 유래된 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA에 대하여 접촉각을 측정하였다. 이러한 중합체는 이론적으로 2개의 펜던트 $C_4F_9$- 기 및 2개의 말단 $C_4F_9$-기를 함유하였다.

<232> 실시예 12 및 13에서, 모든 성분들을 한번에 반응시킴으로써 제조되거나 (실시예 12), FBSEE 디올을 ADA 이산과 반응시킨 다음 MeFBSE 알콜과 반응시킴으로써 제조되는 (실시예 13) 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA에 대해 접촉각을 측정하였다. 이러한 중합체들은 이론적으로 3개의 펜던트 $C_4F_9$- 기 및 2개의 말단 $C_4F_9$-기를 함유하였다.

<233> 접촉각 측정으로부터의 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 물 | | n-헥사데칸 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ACA, ° | RCA, ° | ACA, ° | RCA, ° |
| C4 | FBSEE/ADA (I) | 98 | 70 | 78 | 66 |
| C5 | FBSEE/ADA (II) | 107 | 75 | 74 | 71 |
| C6 | 2/1 MeFBSE/ADA | 107 | 68 | 63 | 33 |
| C7 | 1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA | 104 | 85 | 79 | 70 |
| 5 | 1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (I) | 119 | 99 | 79 | 70 |
| 6 | 1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II) | 120 | 95 | 80 | 70 |
| 7 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADA (I) | 95 | 76 | 79 | 68 |
| 8 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADA (II) | 104 | 75 | 64 | 27 |
| 9 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADA (III) | 120 | 103 | 80 | 74 |
| 10 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADA (IV) | 107 | 92 | 79 | 69 |
| 11 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADC | 113 | 91 | 73 | 55 |
| 12 | 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) | 118 | 95 | 79 | 74 |
| 13 | 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II) | 95 | 75 | 81 | 70 |

<234>

<235> 표 2의 데이타는, 펜던트 또는 말단기 만을 함유하는 폴리에스테르에 비하여, 말단 및 펜던트 $C_4F_9$-기를 둘다 함유하는 폴리에스테르에서 물 및 n-헥사데칸에 대해 평균적으로 더욱 큰 전진 및 후진 접촉각이 나타난다는 것을 보여준다. 실시예 5 내지 13 대 비교예 C4 내지 C7에 대한 평균 값은 다음과 같다: 물 ACA:110° 대 104° ; 물 RCA: 89° 대 75° ; n-헥사데칸 ACA: 77° 대 74° ; n-헥사데칸 RCA 64° 대 60° .

<236> 표 2의 폴리에스테르 제조

<237> **1/1 FBSEE/ADA(I)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중에 0.01g의 pTSA 존재하에서 3.77g (10밀리몰)의 FBSEE 및 1.46g (10밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 5시간동안 환류시키고, 형성된 물을 연속적으로 제거한 후에, FTIR 분석은 잔류 히드록실 기를 거의 나타내지 않았다. 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거하고, 아세톤 중에 잔류 고형물을 용해시켰다.

<238> **1/1 FBSEE/ABA(II)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중에 2방울의 $CF_3SO_3H$ 존재하에서 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE 및 0.73g의 ABA를 반응시켰다. 혼합물을 2시간동안 가열 환류시키고, FTIR 분석을 사용하여 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않을 때까지 형성된 물을 연속 제거하였다. 이어서, 0.5g의 $NaHCO_3$를 첨가하고, 얻어진 혼합물을 10분동안 교반하였으며, 이 동안에 담황색이 소실되었다. 혼합물을 여과하여 모든 고체를 제거하고, 회전 증발에 의해 용매를 제거하고, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<239> **2/1 MeFBSE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 200g 중에서 7.14g (20밀리몰)의 MeFBSE 및 1.46g (10밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 과량의 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 폴리에스테르 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<240> **1/2/2 HDO/MeFBSE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 1.190g (10밀리몰)의 HDO 및 2.927g (20밀리몰)의 ABA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 이어서, 7.152g(20밀리몰)의 MeFBSE를 첨가하고, 새로운 혼합물을 추가로 2시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 60℃에서 0.5시간동안 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<241> **1/2/2 FBSEE/MeFBSE/ABA (I, II)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 3.809g (10.1밀리몰)의 FBSEE 및 2.923g(20.1밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서 혼합물을 1시간동안 환류시켰다. 7.152g(20밀리몰)의 MeFBSE를 첨가하고, 새로운 혼합물을 추가로 4시간동안 환류시킨 후에, FTIR 분석을 사용하여 히드록실 신호가 없음이 관찰되었다. 용액을 2개의 분획 (I), (II)로 나누었다. 1.0g의 $NaHCO_3$를 분획(I)에 첨가하고, 얻어진 혼합물을 0.5

시간동안 교반하였다. 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 탈거하고, 분획(I)로부터의 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다. 분획 (II)를 탈이온수로 2회 세척하고, 생성물을 함유한 분리된 윗쪽 유기층을 탈거한 다음, 얻어진 잔류 고형물을 THF에 용해시켰다.

<242> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ABA (I)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 0.057g의 pTSA 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE, 1.785g (5밀리몰)의 MeFBSE 및 1.095g (7.5밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속적으로 제거하면서, 얻어진 혼합물을 10시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물의 FTIR 분석은 작은 량의 반응되지 않은 히드록실을 나타내었다. 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거하고, 잔류물 고체를 아세톤에 용해시켰다.

<243> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ABA (II)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 0.02g의 pTSA 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 3.73g (10밀리몰)의 FBSEE, 3.57g (10밀리몰)의 MeFBSE 및 2.19g (15밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서, 얻어진 혼합물을 5시간동안 환류시킨 후에, FTIR 분석을 사용하여 히드록실 신호가 검출되지 않았다. 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거하고, 잔류물 고체를 THF에 용해시켰다.

<244> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ABA (III)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 120g 중에서 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE, 1.785g (5밀리몰)의 MeFBSE 및 1.095g (7.5밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서, 얻어진 혼합물을 4시간동안 환류시켰다. 용액을 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고, 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<245> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ABA (IV)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 200g 중에서 11.435g (30.33밀리몰)의 FBSEE, 10.736g (30.07밀리몰)의 MeFBSE 및 6.581g (45.07밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 얻어진 혼합물을 2시간동안 환류시키고, $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 아세톤에 용해시켰다.

<246> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADC** - 교반기, 가열기, 증류 컬럼 및 첨가 깔때기가 장착된 100mL 플라스크 내에, 1.555g (10.7밀리몰)의 ADC 및 50g의 톨루엔을 넣었다. 실온에서 1/2 시간에 걸쳐, 첨가 깔때기로부터 5g $CH_2Cl_2$ 및 5g EtOAc중의 2.677g (7.1밀리몰) FBSEE 및 2.535g (7.1밀리몰) MeFBSE의 용액을 첨가하였다. 첨가 후에, 용액을 10시간동안 환류시킨 후에, FTIR 분석으로부터 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않았다. 용매를 제거하기 위해 회전 증발을 사용하고, 잔류 고형물을 THF에 용해시켰다.

<247> **3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (I)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 2.262g(6밀리몰)의 FBSEE, 1.428g (4밀리몰)의 MeFBSE 및 1.168g (8밀리몰)의 아디프산(AA)를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 얻어진 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 60℃에서 0.5시간동안 CaO로 처리하였다. 이어서, 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<248> **3/2/4 FBSEE/MeFBSE/ADA (II)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 120g 중에서 1.885g(5밀리몰)의 FBSEE 및 1.468g (10.05밀리몰)의 ADA를 먼저 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 얻어진 혼합물을 1시간동안 환류시켰다. 이어서, 추가의 FBSEE 3.782g (10밀리몰)을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 추가의 시간동안 환류시켰다. 이어서, 1.465g (10밀리몰)의 ADA를 첨가하고, 새로운 혼합물을 1시간동안 환류시켰다. 마지막으로, 3.58g (10밀리몰)의 MeFBSE를 첨가하고, 최종 혼합물을 5시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류물 고체를 EtOAc에 용해시켰다.

<249> 실시예 14 및 비교예 C8 내지 C10

<250> 펜던트 $C_4F_9$-, $C_6F_{13}$- 및/또는 $C_8F_{17}$-기를 함유하지만 말단 $R_f$기를 갖지 않는 폴리에스테르 중합체에 비하여, 펜던트 $C_4F_9$- 기 및 말단 $C_8F_{17}$-기를 함유하는 폴리에스테르 중합체에 의해 나타나는 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 접촉각(ACA) 및 후진 접촉각(RCA)를 증명하기 위하여 일련의 실험을 수행하였다.

<251> 비교예 C8에서, 펜던트 $C_6F_{13}$- 기 만을 함유하는 1/1 FHSEE/ADA 폴리에스테르에 대해 접촉각을 측정하였다.

<252> 비교예 C9에서, 20% 펜던트 $C_6F_{13}$-기 및 80% 펜던트 $C_4F_9$-기를 이론적으로 함유하는 0.2/0.8/1.0 FHSEE/FBSEE/ADA 폴리에스테르에 대하여 접촉각을 측정하였다.

<253> 비교예 C10에서, 펜던트 $C_8F_{17}$-기 만을 함유하는 1/1 FOSEE/ADA에 대해 접촉각을 측정하였다.

<254> 실시예 14에서, 2개의 펜던트 $C_4F_9$-기 및 2개의 말단 $C_8F_{17}$-기를 이론적으로 함유하는 2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA에 대해 접촉각을 측정하였다.

<255> 접촉각 측정으로부터의 결과를 표 3에 나타낸다.

*표 3*

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 물 | | n-헥사데칸 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ACA | RCA | ACA | RCA |
| C8 | 1/1 FHSEE/ADA | 116 | 81 | 74 | 57 |
| C9 | 0.2/0.8/1 FHSEE/FBSEE/ADA | 123 | 81 | 72 | 48 |
| C10 | 1/1 FOSEE/ADA | 111 | 78 | 76 | 59 |
| 14 | 2/2/3/ FBSEE/MeFOSE/ADA | 118 | 102 | 82 | 77 |

<256>

<257> 표 3의 데이타는, 펜던트 $C_4F_9$-기 및 말단 $C_8F_{17}$-기를 함유하는 실시예 14의 폴리에스테르가 펜던트 $R_f$기 만을 함유하는 모든 비교용 폴리에스테르에 비해 뛰어난 접촉각을 나타낸다는 것을 보여준다. 당업자에 의해 더욱 큰 반발성을 나타낼 것으로 기대되는 더욱 긴 사슬 $C_8F_{17}$- 기 만을 함유하는 비교예 C10의 폴리에스테르에 비하여 성능에서의 장점이 특히 현저하다.

<258> 표 3의 폴리에스테르 제조

<259> **1/1 FHSEE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중의 2방울의 $CF_3SO_3H$ 존재하에서 4.73g (10밀리몰)의 FHSEE 및 1.46g (10밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. FTIR 분석을 사용하여 더 이상의 히드록실 신호가 나타나지 않을 때까지, 형성된 물을 제거하면서 5시간동안 혼합물을 가열 환류시켰다. 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거하고, THF 중에 잔류물을 용해시켰다.

<260> **0.2/0.8/1 FHSEE/FBSEE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중에 0.02g의 pTSA 존재하에서 0.95g (2밀리몰)의 FHSEE, 2.98g (8밀리몰)의 MeFBSEE 및 1.46g (10밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 혼합물을 5시간동안 가열 환류시켰다. 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거하고, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<261> **1/1 FOSEE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 톨루엔 100g 중 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매 존재하에서 5.876g (10.55밀리몰)의 FOSEE 및 1.47g (10.6밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 얻어진 혼합물을 2시간동안 환류시키고, FTIR 분석으로부터 더 이상의 히드록실 신호가 관찰되지 않을 때까지 형성된 물을 제거하였다. 이어서, 1g $NaHCO_3$를 첨가하고 혼합물을 추가로 10분동안 교반하였다. 용액을 여과하여 고체를 제거하고, 수득된 용액을 회전 증발시켜 모든 용매를 제거하였다. 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<262> **2/2/3 FBSEE/MeFOSE/ADA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 150g 톨루엔중에서 2.523g (6.69밀리몰)의 FBSEE, 3.727g (6.69밀리몰)의 MeFOSE 및 1.473g (10.09밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 70℃에서 0.5시간동안 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발을 사용하여 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<263> **실시예 15, 16 및 9**

<264> 2개의 펜던트 및 말단 $C_4F_9$-기를 함유하고 상이한 이산: 도데칸디온산 (DDA, $HOOC(CH_2)_{10}COOH$, 실시예 15), 아젤라산 (AZA, $HOOC(CH_2)_7COOH$, 실시예 16) 및 아디프산 (ADA, $HOOC(CH_2)_2COOH$, 실시예 9, 표 2로부터 취해짐)으로부터 유래되는 폴리에스테르 중합체에 의해 나타나는 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 접촉각(ACA) 및 후진 접촉

각(RCA)을 증명하기 위해 일련의 실험을 수행하였다. 동일한 산 촉매 $CF_3SO_3H$를 사용하여 대략 동일한 규모로 모든 3개의 폴리에스테르를 제조하였다.

<265> 결과를 표 4에 나타낸다.

*표 4*

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 물 | | n-헥사데칸 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ACA, ° | RCA, ° | ACA, ° | RCA, ° |
| 15 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA | 110 | 83 | 80 | 71 |
| 16 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA | 104 | 73 | 70 | 51 |
| 9 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (I) | 120 | 103 | 80 | 74 |

<266>

<267> 표 4의 데이타는, 모든 이산이 폴리에스테르에 대해 높은 전진 및 후진 접촉각을 부여한다는 것을 보여준다.

<268> 표 4의 폴리에스테르 제조

<269> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 1.888g (5밀리몰)의 FBSEE, 1.799g (5 밀리몰)의 MeFBSE 및 1.730g (7.5밀리몰)의 DDA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 50℃에서 0.5시간동안 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<270> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/AZA** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 1.890g (5밀리몰)의 FBSEE, 1.788g (5 밀리몰)의 MeFBSE 및 1.425g (7.5밀리몰)의 AZA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 50℃에서 0.5시간동안 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<271> **2/2/3 FBSEE/MeFBSE/ADA (III)** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 120g 중에서 1.885g (5밀리몰)의 FBSEE, 1.785g (5 밀리몰)의 MeFBSE 및 1.095g (7.5밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 연속 제거하면서, 혼합물을 4시간동안 환류시켰다. 용액을 $NaHCO_3$로 처리하였다. 여과에 의해 고체를 제거하고 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<272> 실시예 17

<273> 1개의 펜던트 $C_4F_9$-기, 1개의 말단 $C_4F_9$-기 및 1개의 중합성 기를 함유하는 아크릴레이트 단량체를 중합함으로써 제조된 폴리에스테르 중합체 (MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr)에 의해 나타나는 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 접촉각 (ACA) 및 후진 접촉각(RCA)을 증명하기 위하여 이 실험을 시행하였다.

<274> 결과를 표 5에 나타낸다.

*표 5*

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 물 | | n-헥사데칸 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ACA, ° | RCA, ° | ACA, ° | RCA, ° |
| 17 | MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr | 117 | 99 | 79 | 70 |

<275>

<276> 표 5의 데이타는, 펜던트 및 말단 $C_4F_9$-기를 가진 폴리에스테르 아크릴레이트 중합체가 뛰어난 전진 및 후진 접촉각을 나타낸다는 것을 보여준다.

<277> 표 5의 폴리에스테르 제조

<278> **1/1/1 MeFBSE/ADA/FBSEE-Acr** - 교반기, 가열기 및 배수관을 가진 응축기가 장착된 반응 플라스크 내에, 2방울의

$CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 100g 중에서 3.57g (10밀리몰)의 MeFBSE, 3.77g (10밀리몰)의 FBSEE, 1.46g (10밀리몰)의 ADA 및 0.72g (10밀리몰)의 AA를 반응시켰다. 형성된 물을 제거하면서, 혼합물을 4시간동안 환류시켰다. 이어서, 0.005g의 바조™ 64 개시제를 첨가하고, 활성화 혼합물을 65℃에서 10시간동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 70℃에서 0.5시간동안 과량의 CaO로 처리하였다. 고체를 여과에 의해 제거하고, 회전 증발에 의해 톨루엔을 제거한 후에, 잔류 고형물을 EtOAc에 용해시켰다.

<279> 실시예 18 내지 22 및 비교예 C11 내지 C12

<280> 본 발명의 폴리에스테르가 석회석, 경질 다공성 기판에 반발성을 부여하는데 효과적인지를 예증하기 위하여 일련의 실험을 시행하였다.

<281> 비교예 C11의 경우, 폴리에스테르가 평가되지 않았다 (즉, 착색 저항성에 대해 비처리(no treatment)된 타일을 평가하였다)

<282> 비교예 C12의 경우, 펜던트 $C_8F_{17}$-기를 갖지만 말단 $R_f$-기를 갖지 않는 불화화합물을 함유하는 FC-759 (미국 미네소타주 세인트폴의 3M 컴퍼니로부터 입수가능함)를 평가하였다.

<283> 실시예 18 내지 22의 경우, 펜던트 및 말단 $C_4F_9$-기를 모두 함유하는 본 발명의 각종 폴리에스테르를 평가하였다. 폴리에스테르는 앞서 실시예 6, 3, 4, 10 및 15에서의 전진 및 후진 접촉각에 대해서 평가된 것과 동일하였다.

<284> 앞서 기재된 착색 시험을 사용하여, 사용된 착색제는 동결방지 냉각제(AFC), 펜조일™ ATF 자동차 전동장치액(TF), 사용된 10W30 모터 오일(MO), 폴 메이슨™ 부르고뉴 와인(WIN), 테이스터스 초이스 커피로 포화된 물(COF), STP™ 중 하중용 브레이크액(BF) 및 마졸라™ 옥수수유(CO)였다. 이 시험을 위해, 5-포인트 등급 평가를 사용하였으며, "0" 등급은 필수적으로 착색이 남지 않음을 나타내고, "5" 등급은 매우 불량한 착색 저항성을 나타낸다. 또한 총계를 나타내며, 총계가 낮을수록 전체 착색 저항성이 더욱 양호함을 나타낸다.

<285> 이러한 평가로부터의 결과를 표 6에 나타낸다.

*표 6*

| 실시예 | 폴리에스테르 조성 | 전체 | 하기 착색제들에 대한 착색 저항 등급 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | AFC | GJ | SS | MO | WIN | COF | BF | CO |
| C11 | No treatment | 40 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| C12 | FC-759 | 12 | 1 | 4 | 1 | 0 | 4 | 2 | 0 | 0 |
| 18 | 1/2/2 FBSEE/MeFBSEE/ADA (II) | 12 | 0 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 19 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/SBA (II) | 15 | 0 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 4 | 3 |
| 20 | 3/2/4 FBSEE/MeFBSE/SBA | 19 | 1 | 3 | 3 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| 21 | 2/2/3/ FBSEE/MeFBSE/ADA (IV) | 10 | 0 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 |
| 22 | 2/2/3 FBSEE/MeFBSE/DDA | 7 | 0 | 2 | 0 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 |

<286>

<287> 표 6의 데이타는, 말단 및 펜던트 $C_4F_9$-기를 함유한 폴리에스테르가 펜던트 $C_8F_{17}$-기를 함유하는 FC-759 처리에 대해 필적하는 착색 저항성을 부여한다는 것을 부여준다. 당업자라면 긴 사슬 $C_8F_{17}$-기를 함유하는 처리가 짧은 사슬 $C_4F_9$-기를 함유하는 처리보다 성능이 뛰어날 것으로 예측하기 때문에, 이러한 결과는 매우 놀라운 것이다.

<288> 실시예 23 내지 29

<289> 실시예 23 내지 29에서, 본 발명의 각종 폴리에스테르를 합성하고 물 및 n-헥사데칸에 대한 전진 및 후진 접촉각에 대해 평가하였다.

<290> 수용성 기를 가진 친수성 폴리에스테르(예를들어, 실시예 23의 폴리옥시에틸렌 디올-유래 폴리에스테르, 실시예 24의 시트르산-유래 폴리에스테르, 또는 실시예 25의 폴리옥시에틸렌 디카르복실산-유래 폴리에스테르)를 나타낸다.

<291> 역으로, 장쇄 탄화수소 기를 가진 매우 소수성의 폴리에스테르(예를들어, 실시예 26 내지 29의 이량체 산-유래 폴리에스테르)를 나타낸다.

<292> 접촉각 측정으로부터의 결과를 표 7에 나타낸다.

<293> 표 7의 폴리에스테르 제조

<294> **2/1.85/0.15/3 MeFBSE/FBSEE/75-H-1400/ADA** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 250g 중에서 17.43g (46.2밀리몰)의 FBSEE, 9.31g (3.8밀리몰)의 75-H-1400, 17.65g (49.4밀리몰)의 MeFBSE 및 11.02g (75.5밀리몰)의 ADA를 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 4시간동안 가열 환류시켰다. CaO (1g)의 첨가 후에 여과함으로써 촉매를 제거하였다. 톨루엔을 회전 증발시키고, 잔류 고형물을 THF중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<295> **4/1/2 MeFBSE/FBSEE/CA** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 200g 중에서 3.77g (10밀리몰)의 FBSEE, 14.28g (40밀리몰)의 MeFBSE 및 4.20g (20밀리몰)의 시트르산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 6시간동안 가열 환류시켰다. CaO (1g)의 첨가 후에 여과함으로써 촉매를 제거하였다. 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하고, 잔류 고형물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<296> 2/2/2.7/0.3 MeFBSE/FBSEE/ADA/PEG 이산 - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 350g 중에서 19.61g (52밀리몰)의 FBSEE, 18.596g (52.1밀리몰)의 MeFBSE, 10.245g (70.2밀리몰)의 ADA 및 4.734g (7.9밀리몰)의 PEG 이산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 10시간동안 가열 환류시켰다. CaO (1g)의 첨가 후에 여과함으로써 촉매를 제거하였다. 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하고, 수득된 잔류물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<297> **2/2/2.8/0.2 MeFBSE/FBSEE/DDA/이량체 산** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 300g 중에서 15.2g (40.3밀리몰)의 FBSEE, 14.5g (40.6밀리몰)의 MeFBSE, 12.9g (56밀리몰)의 DDA ($HOOC(CH_2)_{10}COOH$) 및 2.3g (4밀리몰)의 이량체 산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 10시간동안 가열 환류시켰다. CaO (1g)의 첨가 후에 여과함으로써 촉매를 제거하였다. 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하고, 수득된 잔류물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<298> **2/2/2.7/0.3 MeFBSE/FBSEE/ADA/이량체 산** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 300g 중에서 15.08g (40밀리몰)의 FBSEE, 14.28g (40밀리몰)의 MeFBSE, 7.884g (54밀리몰)의 ADA 및 3.42g (6밀리몰)의 이량체 산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 10시간동안 가열 환류시켰다. CaO (1g)의 첨가 후에 여과함으로써 촉매를 제거하였다. 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하고, 수득된 잔류물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<299> **2/2/2/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/이량체 산** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 300g 중에서 15.2g (40.3밀리몰)의 FBSEE, 14.2g (39.8밀리몰)의 MeFBSE, 5.8g (39.7밀리몰)의 ADA 및 12.2g (21.4밀리몰)의 이량체 산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 10시간동안 가열 환류시켰다. CaO(1g)을 첨가한 다음 여과함으로써 촉매를 제거한 후에, 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하여 고형 잔류물을 수득하였다. 고형물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.

<300> **2/1/1/1 MeFBSE/FBSEE/ADA/이량체 산** - 교반기, 가열기 및 딘-스타크 트랩을 가진 응축기가 장착된 100mL 3-목 플라스크 내에, 4방울의 $CF_3SO_3H$ 촉매를 함유한 톨루엔 300g 중에서 7.6g (20.2밀리몰)의 FBSEE, 14.4g (40.3밀리몰)의 MeFBSE, 2.92g (20밀리몰)의 ADA 및 12.5g (20.24밀리몰)의 이량체 산을 반응시켰다. 형성된 물을 딘-스타크 트랩에서 제거하면서, 질소하에 혼합물을 10시간동안 가열 환류시켰다. CaO(1g)을 첨가한 다음 여과함으로써 촉매를 제거한 후에, 톨루엔을 회전 증발에 의해 제거하여 고형 잔류물을 수득하였다. 고형물을 EtOAc중에 25% 고형물로 용해시켰다.