



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월28일

(11) 등록번호 10-1802529

(24) 등록일자 2017년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 9/09 (2006.01) **B01F 17/00** (2006.01)
C09D 9/04 (2006.01) **C11D 1/00** (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7024593
(22) 출원일자(국제) 2010년03월18일
심사청구일자 2015년03월17일
(85) 번역문제출일자 2011년10월19일
(65) 공개번호 10-2012-0010238
(43) 공개일자 2012년02월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/027784
(87) 국제공개번호 WO 2010/107985
국제공개일자 2010년09월23일
(30) 우선권주장
12/408,074 2009년03월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2009020906 A1
US20080113200 A1
WO2008060353 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
펄, 쉐
미국 19707 델라웨어주 혹케신 캐봇 드라이브 549
에이크, 엘리슨 메리
미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 윌렛 런 로드
168
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

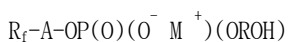
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **포스페이트 계면활성제**

(57) 요약

화학식 1의 화합물:

[화학식 1]



여기서,

R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_6 의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;

A는 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 또는 $OCHF CF_2OE-$ 이며;

m은 0 내지 4이고; n, o, p, 및 r은 각각 독립적으로 2 내지 20이며; q는 2이고;

E는 산소, 황, 또는 질소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기이며;

M은 H 또는 I 족 금속 또는 암모늄 양이온 $(NH_xR_y^+)$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)이고;

R은 산소, 황, 또는 질소 원자로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{60} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬; 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이며; 다만, R이 8개 탄소를 초과하는 경우에는 헤테로원자 대 탄소 원자의 비율이 적어도 1:2이다.

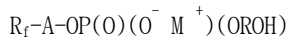
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1의 화합물:

[화학식 1]



여기서,

R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_6 의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;

A는 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 또는 $OCHF CF_2OE-$ 이며;

m은 0 내지 4이고; n, o, p, 및 r은 각각 독립적으로 2 내지 20이며; q는 2이고;

E는 산소, 황, 또는 질소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기이며;

M은 H 또는 I 족 금속 또는 암모늄 양이온 $(NH_xR_y^2)^+$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)이고;

R은 산소, 황, 또는 질소 원자로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{60} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬; 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이며; 다만, R이 8개 탄소를 초과하는 경우에는 헤테로원자 대 탄소 원자의 비율이 적어도 1:2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R 이 1) C_2 내지 C_8 의 선형 또는 분지형 알킬; 또는 2) 2 내지 20개의 산소 원자가 개입된 C_8 내지 C_{40} 의 선형 또는 분지형 알킬이고, 여기서 산소 원자 대 탄소 원자의 비율이 1:2 내지 1:4인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, M이 H, 소듐, 포타슘, 또는 암모늄 양이온 $(NH_xR_y^2)^+$ 이며, 여기서 R^2 가 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 1) A가 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$ 이고; m=0, 1, 또는 2이며; n이 2이고; R_f 가 C_4F_9 또는 C_6F_{13} 이며; R이 2 내지 20개의 산소 원자가 개입된 C_8 내지 C_{40} 의 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_3 알킬이거나; 2) A가 $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$ 이고, o 및 p가 각각 2이며, R_f 가 C_4F_9 또는 C_6F_{13} 이고, R 이 2 내지 20개의 산소 원자가 개입된 C_8 내지 C_{40} 의 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_3 알킬이거나; 3) A가 $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$ 이고, q 및 r이 각각 2이며, R_f 가 C_2F_5 또는 C_3F_7 이고, R 이 2 내지 20개의 산소 원자가 개입된 C_8 내지 C_{40} 의 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_3 알킬이거나; 4) A가 $OCHF CF_2OE-$ 이고, R_f 가 C_2F_5 또는 C_3F_7 이며, R 이 2 내지 20개의 산소 원자가 개입된 C_8 내지 C_{40} 의 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_3 알킬인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 물 중의 0.1중량%의 농도에서 표면 장력이 22 mN/m 이하인 화합물.

청구항 6

매질을 제1항의 화합물에 접촉시키는 단계를 포함하는, 수성 매질의 표면 장력을 저감하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 매질이 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 필름 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액(etchant solution), 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행균 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 결합제, 산, 염기, 또는 염수인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 화학식 1의 화합물을 매질에 접촉시키기 전에 기재에 적용하는 방법.

청구항 9

제1항의 화합물을 기재에 침착시키기 전에 수분산 코팅, 알키드 코팅, 유형 I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 바닥 광택제로 구성된 군으로부터 선택된 코팅 기재(coating base)에 첨가하는 단계를 포함하는, 오염 반발성, 평활성, 및 내블로킹성을 코팅된 기재에 제공하는 방법.

청구항 10

매질을 제1항의 화합물에 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질에 발포성을 제공하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 매질이 1) 수성 또는 염수 매질; 2) 오일 또는 가스 웰에서의 자극 처리 또는 오일 또는 가스 웰에서의 드릴링 응용에 사용되는 매질 또는 세정 용액; 3) 공격적인 매질(포말이 15 분 이내에 붕괴됨); 또는 4) 에칭 용액(etching solution)인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 분야는 플루오로케미칼 계면활성제, 특히 탄화수소 다이올 또는 폴리알킬렌 글리콜 친수성 테일 및 플루오르화 소수성 테일을 포함하는 포스페이트 계면활성제이다.

배경 기술

[0002] 플루오로케미칼 쇠를 가진 계면활성제 및 표면 처리제에 있어서, 더 긴 퍼플루오로알킬 쇠는 주어진 농도에서 더 높은 백분율의 불소를 포함하며 전형적으로 더 양호한 성능을 제공한다. 그러나, 더 긴 퍼플루오로알킬 쇠로부터 유래된 플루오르화 재료는 더 고가이다. 따라서, 동일하거나 더 높은 성능을 전달하면서 불소 함량을 감소시키는 것이 바람직하다. 불소 함량을 감소시키면 비용은 감소할 것이지만, 제품 성능을 유지하는 것이 필요하다.

[0003] 2007년 8월 8일자로 출원된 미국 일련번호 제11/890,414호(사건번호 CH3195)에는, 단일 연결기에 부착된 2개의 상이한 말단 소수성 기를 갖는 플루오로알킬-알킬 트윈 테일드 포스페이트 계면활성제가 개시되어 있다. 미국 특허 제5,643,864호에는, 유화제, 세제, 분산제 및 가용화제로서 유용한, 분자 당 적어도 2개의 소수성 쇠 및 적어도 2개의 친수성 기를 갖는 음이온성 계면활성제가 개시되어 있다.

[0004] 계면활성제 성능의 개선, 특히 수성 시스템에서의 표면 장력의 저감, 및 불소 효율의 증가, 즉, 계면활성제의 효율 또는 성능을 증강하여 동일한 수준의 성능을 달성하기 위해 더 낮은 비율의 고가의 불소 성분이 요구되게 하거나 동일한 수준의 불소를 사용하면서 더 양호한 성능을 갖게 하는 것이 바람직하다. 불소 효율적인 동일한 화합물 내에 소수성 및 친수성 기 양자 모두를 갖는 계면활성제가 특히 바람직할 것이다. 개선된 성능을 여전히 유지하면서도 염수 및 공격적인 매질(산 및 염기) 내에서 안정한 계면활성제를 갖는 것이 또한 바람직하다. 본 발명은 이러한 계면활성제를 제공한다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함한다:
- [0006] [화학식 1]
- [0007] $R_f-A-OP(O)(O^- M^+)(OROH)$
- [0008] 여기서,
- [0009] R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_6 의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;
- [0010] A는 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 또는 $OCHF_2CF_2OE-$ 이며;
- [0011] m은 0 내지 4이고; n, o, p, 및 r은 각각 독립적으로 2 내지 20이며; q는 2이고;
- [0012] E는 산소, 황, 또는 질소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기이며;
- [0013] M은 H 또는 I 족 금속 또는 암모늄 양이온 $(NH_xR_y^2)^+$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)이고;
- [0014] R은 산소, 황, 또는 질소 원자로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{60} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬; 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이며; 다만, R이 8개 탄소를 초과하는 경우에는 헤테로원자 대 탄소 원자의 비율이 적어도 1:2이다.
- [0015] 본 발명은 상기 정의된 화학식 I의 조성물에 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수성 매질의 표면 장력을 저감하는 방법을 추가로 포함한다.
- [0016] 본 발명은, 상기 정의된 화학식 1의 화합물을 기재 상에 침착시키기 전에 코팅 기재(coating base)에 첨가하는 단계를 포함하는, 코팅된 기재에 오염 반발성(soil repellency), 평활성(leveling), 및 내블로킹성(resistance to blocking)을 제공하는 방법을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 명세서에서 상표는 대문자로 나타낸다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "공격적인 매질"은 약 4의 최대 pH를 갖는 산성 용액, 또는 적어도 약 10의 pH를 갖는 염기성 용액을 의미한다.
- [0019] 본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함한다:
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $R_f-A-OP(O)(O^- M^+)(OROH)$
- [0022] 여기서,
- [0023] R_f 는 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_6 의 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이고;
- [0024] A는 $(CH_2CF_2)_m(CH_2)_n-$, $(CH_2)_oSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-$, $O(CF_2)_q(CH_2)_r-$, 또는 $OCHF_2CF_2OE-$ 이며;
- [0025] m은 0 내지 4이고; n, o, p, 및 r은 각각 독립적으로 2 내지 20이며; q는 2이고;
- [0026] E는 산소, 황, 또는 질소 원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{20} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬 기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴 기이며;

- [0027] M은 H 또는 I 족 금속 또는 암모늄 양이온 $(\text{NH}_x\text{R}_y^2)^+$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)이고;
- [0028] R은 산소, 황, 또는 질소 원자로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자가 임의로 개입된 C_2 내지 C_{60} 의 선형 또는 분지형 알킬 기; 사이클릭 알킬; 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이며; 다만, R이 8개 탄소를 초과하는 경우에는 헤테로원자 대 탄소 원자의 비율이 적어도 1:2이다.
- [0029] R_1 가 C_3 내지 C_6 퍼플루오로알킬인 화학식 1의 화합물이 바람직하다. R_1 가 C_3 , C_4 또는 C_6 퍼플루오로알킬인 것들 또한 바람직하다. M이 소듐 또는 포타슘 또는 암모늄 양이온 $(\text{NH}_x\text{R}_y^2)^+$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)인 화학식 1의 화합물 또한 바람직하다. M이 암모늄 양이온 $(\text{NH}_x\text{R}_y^2)^+$ (여기서 R^2 는 C_1 내지 C_4 알킬이고, x는 0 내지 4이며, y는 0 내지 4이고 x + y는 4임)인 화학식 1의 화합물이 더욱 바람직하다. E가 C_2 내지 C_{20} 의, 산소가 임의로 개입된 선형 또는 분지형 알킬 기인 화학식 1의 화합물 또한 바람직하다. E가 C_2 내지 C_{10} 의, 산소가 임의로 개입된 선형 또는 분지형 알킬 기인 화학식 1의 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0030] 다른 바람직한 화학식 1의 화합물은, R이 선형 또는 분지형의 C_2 내지 C_8 알킬, 더욱 바람직하게는 C_3 알킬인 것들이다. 다른 바람직한 화학식 1의 화합물은, R이 C_8 내지 C_{60} , 더욱 바람직하게는 C_8 내지 C_{40} 의, 산소 원자가 임의로 개입된 선형 또는 분지형 알킬 기인 것들이다. R이 8개 탄소 원자를 초과하는 경우에, 헤테로원자 대 탄소 원자의 비율은 적어도 1:2, 바람직하게는 약 1:2 내지 약 1:3이다.
- [0031] 한 구현예에서 R은, 약 2 내지 약 20개의 에테르 산소 원자가 개입된, 약 8 내지 약 50개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 약 8 내지 40개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 알킬 기이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비율은 약 1:2 내지 약 1:4; 더욱 바람직하게는 약 1:2 내지 약 1:3이다. 이들 화합물 내에서, 바람직하게는, R 기는 약 200 내지 약 1250의 분자량을 갖는다.
- [0032] 화학식 1은 소수성 기 및 친수성 기 양자 모두를 포함하는 계면활성제이다. 화학식 1의 화합물은, 오산화 인 (P_2O_5) 또는 옥시염화 인(POCl_3)을 플루오르화 알코올과 반응시킨 후에, 탄화수소 다이올 또는 폴리(글리콜)을 첨가함으로써 제조된다. 전형적으로 오산화 인 또는 옥시염화 인은 대략적으로 당량 몰 %인 양으로 플루오르화 알코올에 첨가된다. 예를 들어, 오산화 인을 사용하는 경우, P_2O_5 에 대해 약 0.4 내지 약 1.6 몰 당량의 플루오르화 알코올을 첨가한다. 혼합물을 약 70℃ 내지 약 120 °C, 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 110℃의 온도로 가열하고, 수 시간, 바람직하게는 약 3 내지 약 15 시간 동안 유지한다. 이어서, 약 3 내지 약 15 시간의 추가 시간 동안 상기 온도에서 가열을 계속하면서 다이올 또는 폴리(글리콜)을 반응 혼합물에 첨가한다. 다이올 또는 폴리(글리콜) 대 P_2O_5 의 몰비는 약 1.4 내지 약 2.6이다. 그 다음에, 임의로 계면활성제를 약 1 중량% 내지 약 3 중량%로 첨가한다. 다양한 계면활성제 중의 임의의 것, 예를 들어, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)로부터 입수가능한 테르기톨(TERGITOL)을 채용할 수 있다. 약 1 내지 약 2 시간 후에, 혼합 중에 암모니아에 이어서 물을 첨가하여 화학식 1의 포스페이트를 수득한다.
- [0033] 화학식 1의 화합물의 합성에 유용한 다이올은, 임의로 하나 또는 2개의 이중 결합을 갖는 C_2 내지 C_{60} 의 직쇄 및 분지쇄 알코올을 포함한다. 예에는 1,3-프로판다이올; 프로필렌 글리콜(1,2-프로판다이올); 다이(에틸렌 글리콜); 트라이(에틸렌 글리콜); 테트라(에틸렌 글리콜); 바람직하게는 약 4 내지 약 20개의 반복 단위, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 15개의 반복 단위를 갖는 폴리(에틸렌 글리콜)[PEG(OH)₂]; 폴리(에틸렌 글리콜)-폴리프로필렌 글리콜-폴리(에틸렌 글리콜) 트라이블록 중합체[PEG-PPG-PEG-(OH)₂]; 및 바람직하게는 약 200 내지 약 1250의 분자량 M_w 를 가진 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 불규칙 공중합체가 포함된다. 폴리(1,3-프로판다이올)은 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가능하다. 200 내지 2000의 명목 분자량을 가진 폴리에틸렌 글리콜은 미주리주 세인트 루이스 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)로부터 입수가능하다. 폴리에틸렌 옥사이드와 폴리프로필렌 옥사이드의 트라이-블록 공중합체(PEG-PPG-PEG)는 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프(BASF)로부터 입수가능하다.

[0034] 화학식 1 화합물의 제조에 반응물로서 사용되는 플루오로알킬 알코올은 다양한 구현예에 대하여 하기에 기술된다.

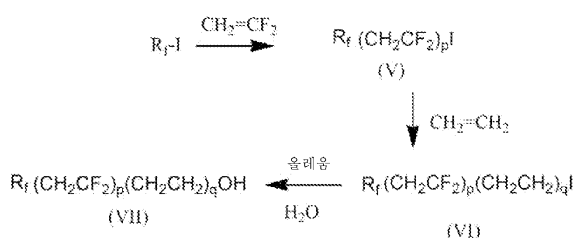
[0035] 본 발명의 한 구현예는, A가 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n$ -인 화학식 1의 화합물로서, 본 명세서에서는 화학식 2로 나타낸다:

[0036] [화학식 2]

[0037] $\text{R}_f-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{OROH})$

[0038] 여기서 R_f , R, m, n, 및 M은 화학식 1에서 상기 정의한 바와 같다. 화학식 2의 바람직한 화합물은, R_f 가 C_4 또는 C_6 퍼플루오로알킬이고, n이 2이며, R이 CH_2CH_2 이고, m이 0, 1, 또는 2인 것들을 포함한다.

[0039] 화학식 2의 다양한 구현예의 제조에 유용한 플루오르화 알코올은 구매 또는 합성에 의해 입수가 가능하다. 플루오르화 알코올 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 및 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 는 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능하다. 플루오르화 알코올은 하기 반응식 1에 따라 합성에 의해 입수가 가능하다:



[0040]

[0041] 반응식 1

[0042] 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 요오다이드를 가진 비닐리덴 플루오라이드(VDF)의 텔로머화는 주지되어 있으며, 구조 $\text{R}_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_p\text{I}$ (여기서, p는 1 내지 3 이상이고 R_f 는 C_1 내지 C_6 퍼플루오로알킬 기임)의 화합물을 생성시킨다. 예를 들어, 문헌[Balague, et al, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23]을 참조한다. 반응식 1의 특정 텔로머 요오다이드(V)는 분별 증류에 의해 분리된다. 텔로머 요오다이드(V)를 미국 특허 제 3,979,469호(시바-가이키(Ciba-Geigy), 1976)에 기술된 절차에 의해 에틸렌으로 처리하여, 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)(여기서, q는 1 내지 3 이상임)를 수득할 수 있다. WO 95/11877(엘프 아토캠 S.A.(Elf Atochem S.A.))에 개시된 절차에 따라 반응식 1의 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)를 올레움으로 처리하고 가수분해하여 상응하는 텔로머 알코올(VII)을 수득할 수 있다. 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)의 고급 동종체(q = 2, 3)는 고압에서 과량의 에틸렌을 이용해 입수가 가능하다. 문헌[J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)]에 기술된 절차에 따라 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)를 다양한 시약으로 처리하여 상응하는 티올을 수득할 수 있다. 일례는 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)와 소듐 티오아세테이트의 반응 및 이어지는 가수분해이다.

[0043] 본 발명의 추가의 구현예는, A가 $(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p$ -인 화학식 1의 화합물로서, 본 명세서에서는 화학식 3으로 나타낸다:

[0044] [화학식 3]

[0045] $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p-\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{OROH})$

[0046] 여기서 R_f , R, o, p, 및 M은 화학식 1에 상기 정의된 바와 같다. 화학식 3의 바람직한 화합물은, o 및 p가 각각 2이고, R_f 가 C_6H_{13} 이며, R이 CH_2CH_2 인 것들을 포함한다. 화학식 3의 화합물을 제조하기 위해 사용되는 플루오로알킬 알코올은 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능하다. 대안적으로 플루오로알킬 에틸렌 요오다이드와 포타슘 티오시아네이트를 물 중에서 반응시켜 플루오로알킬 알코올 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_p\text{-OH}$ (여기서 o 및 p는 화학식 (1)에 상기 정의됨)를 제조한다. 산물 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SCN}$ 을 무색 액체로서 증류한 후에, 이를 고압 반응기 내에서 염소 및 아세트산과 수 시간에 걸쳐 약 45 내지 50°C에서 반응시킴으로써 화학식 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_o\text{SO}_2\text{CN}$ 을 갖는 플루오르화 설포닐 클로라이드로 전환시킨다. 이어서, 예를 들어 N-

메틸에탄올아민과 같은 아민과 설포닐 클로라이드를 반응시켜, 화학식 $R_f(CH_2)_qSO_2N(CH_3)(CH_2)_p-OH$ 의 플루오르화 알코올을 제조한다.

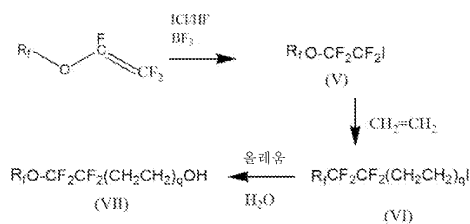
[0047] 본 발명의 추가의 구현에는, A가 $O(CF_2)_q(CH_2)_r$ -인 화학식 1의 화합물로서, 본 명세서에서는 화학식 4로 나타낸다:

[0048] [화학식 4]

[0049] $R_f-O(CF_2)_q(CH_2)_r-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$

[0050] 여기서 R_f , R, q, r, 및 M은 화학식 1에 상기 정의된 바와 같다. 화학식 4의 바람직한 화합물은 q 및 r이 각각 2이고, R_f 가 C_3F_7 이며, R이 CH_2CH_2 인 것들을 포함한다.

[0051] 화학식 4의 조성물을 제조하기 위해 시재료로서 사용되는 플루오로알코올은 하기 반응식 2의 일련의 반응에 의해 입수가 가능하다:



[0052]

[0053] 반응식 2에서 화학식 (V)의 시작 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드는, 퍼플루오로-n-프로필 비닐 에테르로부터 화학식 (V)의 화합물의 제조를 개시하는 미국 특허 제5,481,028호의 실시예 8에 기술된 절차에 의해 제조될 수 있다.

[0054] 반응식 2의 제2 반응에서는, 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드(V)를 상승된 온도 및 압력에서 과량의 에틸렌과 반응시킨다. 에틸렌의 첨가는 열적으로 수행될 수 있지만, 적합한 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 아이소부틸 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드, 또는 아세틸 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드이다. 더욱 바람직하게는, 퍼옥사이드는 벤조일 퍼옥사이드이다. 반응 온도는 한정적이지 않지만, 110℃ 내지 130℃ 범위의 온도가 바람직하다. 반응 시간은 개시제 및 반응 조건에 따라 변동될 수 있으나, 통상적으로 24 시간이 적당하다. 산물은 최종 산물로부터 미반응 시재료를 분리하는 임의의 수단에 의해 정제되지만, 증류가 바람직하다. 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드 몰당 약 2.7 몰의 에틸렌, 110℃의 온도 및 자생 압력, 24시간의 반응 시간을 사용하고 산물을 증류에 의해 정제하여 이론적으로 최대 80%의 만족스러운 수율이 얻어졌다.

[0055] WO 95/11877(엘프 아토켄 S.A.)에 개시된 절차에 따라 반응식 2의 퍼플루오로알킬에테르 에틸렌 요오다이드(VI)를 올레움으로 처리하고 가수분해하여 상응하는 알코올(VII)을 수득한다. 대안적으로, 퍼플루오로알킬에테르 에틸 요오다이드를 N-메틸 포름아미드로 처리한 후에 에틸 알코올/산 가수분해할 수 있다. 약 130℃ 내지 160℃의 온도가 바람직하다. 반응식 2에서 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)의 고급 동종체(q = 2, 3)는 고압에서 과량의 에틸렌을 이용해 입수가 가능하다.

[0056] 문헌[J. Fluorine Chemistry, 104, 2 173-183 (2000)]에 기술된 절차에 따라 반응식 2의 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)를 다양한 시약으로 처리하여 상응하는 티올을 수득할 수 있다. 일례는 반응식 2의 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)와 소듐 티오아세테이트의 반응 및 이어지는 가수분해이다. 반응식 2의 텔로머 에틸렌 요오다이드(VI)를 또한, 관용적인 방법으로 처리하여 상응하는 티오에탄올 또는 티오에틸아민을 수득할 수 있다.

[0057] 본 발명의 추가의 구현에는, A가 $OCHF CF_2OE$ -인 화학식 1의 화합물로서, 본 명세서에서는 화학식 5로 나타낸다:

[0058] [화학식 5]

[0059] $R_f-OCHF CF_2OE-OP(O)(O^-M^+)(OROH)$

[0060] 여기서 R_f , R, E 및 M은 화학식 1에 상기 정의된 바와 같다. 화학식 5의 바람직한 화합물은, R_f 가 C_3F_7 이고 R이

CH_2CH_2 인 것들을 포함한다.

- [0061] 화학식 5의 조성물을 제조하기 위해 시재료로서 사용되는 플루오로알코올은, 알칼리 금속 화합물의 존재 하에 다이옥산을 다이올과 반응시킴으로써 제조된다. 예를 들어, 전형적으로 밀봉 스테인리스 스틸 반응 용기 내에서 KOH와 같은 알칼리 금속의 존재 하에 약 70℃에서 약 8 시간 동안 화학식 $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ 의 다이옥산을 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 와 같은 다이올과 반응시킨다. 다이올은 에테르 1몰 당 약 1 내지 약 15몰, 바람직하게는 에테르 1몰 당 약 1 내지 약 5몰로 사용된다. 적합한 알칼리 금속 화합물에는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 하이드록사이드, 알칼리 하이드라이드, 또는 알칼리 아마이드가 포함된다. Na, K 또는 Cs와 같은 알칼리 금속, 또는 NaH 또는 KH와 같은 알칼리 하이드라이드가 바람직하다. 반응은 약 40℃ 내지 약 120℃의 온도에서 수행된다. 반응은 임의의 용매, 예를 들어, 에테르 또는 니트릴 중에서 수행될 수 있다.
- [0062] 화학식 1의 본 발명의 화합물은, 약 18 다인/cm 또는 18 mN/m(미터 당 밀리-뉴턴)의 극히 낮은 표면 장력을 필요로 하는, 수성 제형에 사용하기 위한 계면활성제이다. 본 발명의 계면활성제는 "불소 효율"을 제공한다. 용어 "불소 효율"은, 동일한 수준의 성능을 달성하기 위해 더 낮은 비율의 고가의 불소 성분이 요구되거나 동일한 수준의 불소를 사용하여 더 양호한 성능을 갖도록, 계면활성제 또는 처리제의 성능을 개선하거나 효율을 증가시키는 것을 의미한다. 관용적인 플루오르화 계면활성제와 비교할 때, 본 발명의 계면활성제 내의 불소 함량은 관용적인 플루오르화 계면활성제 내에서보다 약 50% 내지 약 70% 낮다.
- [0063] 상기 화학식 (1)의 화합물은 매우 낮은 농도에서 표면 장력을 저감하는 플루오르화 포스페이트 계면활성제이다. 전형적으로 액체인 매질 내에서 이러한 표면 장력 값은, 매질 중의 계면활성제 농도가 약 0.2 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만일 때, 미터 당 약 25 밀리-뉴턴 미만, 바람직하게는 미터 당 약 20 밀리-뉴턴 미만이다. 계면활성제는 표면 상에서의 선택적인 흡착에 의해 낮은 농도에서 표면 장력을 저감하는 그의 효율을 특징으로 하며, 이는 계면활성제의 양친매성에 의해 결정된다. 용어 "양친매성"은 상이한 2종 매질에 대한 인력을 의미한다. 계면활성제는 수용성의 친수성 부분과 수불용성의 소수성 부분을 포함한다.
- [0064] 본 발명은 상기 화학식 I의 조성물에 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수성 매질의 표면 장력을 저감하는 방법을 추가로 포함한다. 매우 다양한 매질들 중 임의의 것이 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합하다. 전형적으로 매질은 액체이다. 수성의, 탄화수소, 및 할로겐화 탄소 시스템이 바람직하다. 적합한 매질의 예에는, 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 필름 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액(etchant solution), 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행금 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 또는 결합제가 포함된다. 본 발명의 조성물을 매질에 첨가하면, 본 발명의 조성물의 계면활성제 특성으로 인하여 매질의 표면장력이 저감된다. 본 발명의 조성물은 전형적으로 단순히 매질과 블렌딩되거나 매질에 첨가된다. 표면 장력을 약 22 mN/m 미만, 바람직하게는 약 20 mN/m 미만, 더욱 바람직하게는 약 18 mN/m 미만으로 저감하기 위하여, 약 0.1중량% 계면활성제의 낮은 농도로 충분하다.
- [0065] 본 발명은, 화학식 1의 화합물을 기재 상에 침착시키기 전에 코팅 기재에 첨가하는 단계를 포함하는, 코팅된 기재에 오염 반발성, 평활성, 및 내블로킹성을 제공하는 방법을 추가로 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "평활성"은, 기재에 적용될 때 코팅의 커버리지(coverage)의 균일성을 지칭한다. 줄무늬 형성(streaking), 표면 결함, 또는 에지에서 기재 표면으로부터의 코팅의 이탈 등을 갖는 것은 바람직하지 않다. 평평한 코팅은 기재 표면 상에 우월한 건조 코팅을 제공할 것이다. "블로킹"은, 코팅이 건조된 후에 함께 가압되거나 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 놓여질 경우에, 2개의 코팅된 표면이 바람직하지 않게 함께 접촉되는 것이다. 블로킹이 일어날 때, 표면들의 분리는 하나 또는 양자 모두의 표면에서 코팅의 파괴를 유발할 수 있다. 따라서 내블로킹성은, 2개의 코팅된 표면이 접촉할 필요가 있는 많은 상황에서, 예를 들어 창문 프레임에서 유익하다.
- [0066] 본 명세서에서 용어 "코팅 기재"로 지칭되는 적합한 코팅 조성물은, 전형적으로 액체 제형인, 알키드 코팅, 유형 I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 수분산 코팅의 조성물을 포함하며, 기재 표면 상에 내구성 필름을 생성시키는 목적으로 기재에 적용된다. 이들은 관용적인 페인트, 착색제(stain), 및 유사한 코팅 조성물이다.
- [0067] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "알키드 코팅"은 알키드 수지 기재의 관용적인 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅(clear coating), 또는 착색제를 의미한다. 알키드 수지는 불포화 지방족 산 잔기를 포함하는 복합 분지형의 가교결합된 폴리에스테르이다. 관용적인 알키드 코팅은 결합제 또는 필름-형성 성분으로서 경화 또는 건조 알키드 수지를 이용한다. 알키드 수지 코팅은 건조 오일로부터 유도된 불포화 지방족 산 잔기

를 포함한다. 이들 수지는 산소 또는 공기의 존재 하에서 자발적으로 중합하여 고체 보호 필름을 생성한다. 중합화는 "건조" 또는 "경화"로 불리며, 대기 산소에 의한 오일의 지방족 산 성분 내의 불포화 탄소-탄소 결합의 자가산화의 결과로서 발생한다. 제형화된 알키드 코팅의 얇은 액체 층으로서 표면에 적용될 때, 형성되는 경화된 필름은 상대적으로 경질이고, 비-용융성이며, 비산화 알키드 수지 또는 건조 오일을 위한 용매 또는 희석제로서 작용하는 다수의 유기 용매에 실질적으로 불용성이다. 이러한 건조 오일은 오일 기체의 코팅을 위한 원재료로서 사용되어왔으며 문헌에 기술되어 있다.

[0068] 이하에서 사용되는 용어 "우레탄 코팅"은 유형 I 우레탄 수지 기체의 관용적인 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 의미한다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리아이소시아네이트, 통상적으로 톨루엔 다이아이소시아네이트와 건조 오일 산의 다가 알코올 에스테르의 반응 산물을 포함한다. 우레탄 코팅은 ASTM D-1에 의해 5개의 카테고리로 분류된다. 유형 I 우레탄 코팅은 앞서 인용된 문헌[Surface Coatings Vol. I]에 기술된 사전-반응시킨 자가산화성 결합제를 포함한다. 이들은 또한 우르알키드, 우레탄-변형 알키드, 오일-변형 우레탄, 우레탄 오일, 또는 우레탄 알키드로서 알려져 있으며, 폴리우레탄 코팅의 최대 규모 카테고리로서, 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 포함한다. 경화된 코팅은 결합제 내의 불포화 건조 오일 잔기의 공기 산화 및 중합화에 의해 형성된다.

[0069] 이하에서 사용되는 용어 "불포화 폴리에스테르 코팅"은, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 젤 코트 제형으로서, 필요하다면 개시제 및 촉매를 포함하고 단량체에 용해되는 불포화 폴리에스테르 수지 기체의 관용적인 액체 코팅을 의미한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 1,2-프로필렌 글리콜 또는 1,3-부틸렌 글리콜과 같은 글리콜과 무수물 형태의 말레산과 같은 불포화산(또는 말레산 및 포화산, 예를 들어 프탈산)의 축합 중합으로부터 얻어진 산물을 불포화 예비중합체로서 포함한다. 불포화 예비중합체는쇄 내에 불포화를 포함하는 선형 중합체이다. 이는 적합한 단량체, 예를 들어 스티렌에 용해되어 최종 수지를 생성한다. 필름은 자유 라디칼 메커니즘에 의해 선형 중합체와 단량체의 공중합에 의해 생성된다. 자유 라디칼은 열에 의해, 또는 보다 통상적으로는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드의 첨가에 의해 생성되고, 별도로 포장되어 사용 전에 첨가될 수 있다. 이러한 코팅 조성물은 종종 "젤 코트" 마감제로 불린다. 실온에서 코팅을 경화시키는 경우, 자유 라디칼의 퍼옥사이드의 분해는 소정의 금속 이온, 통상적으로 코발트에 의해 촉매된다. 퍼옥사이드와 코발트 화합물의 용액은 혼합물에 별도로 첨가되어 적용 전에 잘 교반된다. 자유 라디칼 메커니즘에 의해 경화되는 불포화 폴리에스테르 수지는 또한 예를 들어 자외광을 이용한 조사 경화에 적합하다. 열이 생성되지 않는 이러한 경화 형태는 특히 목재 또는 보드(board) 상의 필름에 적합하다. 다른 방사 공급원, 예를 들어 전자-빔 경화 또한 사용된다.

[0070] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "수분산 코팅"은 수성 상에 분산된 필름-형성 재료의 에멀전, 라텍스 또는 현탁액과 같이 필수 분산 성분으로서의 물로 구성되는 기체의 장식 또는 보호를 위해 의도된 코팅을 의미한다. "수분산 코팅"은 다수의 제형을 기술하며, 상기 분류의 구성원뿐만 아니라 다른 분류의 구성원도 포함하는 일반적인 분류이다. 수분산 코팅은 일반적으로 다른 통상의 코팅 성분을 포함한다. 수분산 코팅은 착색된 코팅, 예를 들어 라텍스 페인트, 비착색된 코팅, 예를 들어 목재 실러(sealer), 착색제, 및 마감제, 석조 및 시멘트용 코팅, 및 물 기체의 아스팔트 에멀전에 의해 예시되지만 이에 한정되지 않는다. 수분산 코팅은 임의로 계면활성제, 보호 콜로이드 및 증점제, 안료 및 증량제 안료, 방부제, 살균제, 동결-해동 안정제, 소포제, pH 조절제, 유착 보조제, 및 기타 성분을 포함한다. 라텍스 페인트의 경우, 필름 형성 재료는 아크릴레이트 아크릴, 비닐-아크릴, 비닐, 또는 이들의 혼합물의 라텍스 중합체이다. 이러한 수분산 코팅 조성물은 문헌[C. R. Martens, "Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings", Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965]에 기술되어 있다.

[0071] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "건조 코팅"은, 코팅 조성물이 건조되거나 응고되거나 경화된 후 얻어진 최종 장식 및/또는 보호 필름을 의미한다. 이러한 최종 필름은, 비한정적인 예를 들어, 경화, 유착(coalescing), 중합, 상호침투(interpenetrating), 방사 경화, UV 경화 또는 증발에 의해 달성될 수 있다. 최종 필름은 또한 건조 코팅에서와 같이 건조된 최종 상태로 적용될 수 있다.

[0072] 코팅 기체에 대한 첨가제로서 사용될 때, 상기 정의된 화학식 I의 본 발명의 조성물은, 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반시킴으로써 코팅 기체 또는 다른 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계식 진탕기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 이러한 방법이 필요한 것은 아니며 최종 조성물을 실질적으로 개선하지 않는다. 라텍스 페인트에 대한 첨가제로서 사용될 때, 본 발명의 조성물은 일반적으로 습식 페인트 내의 본 발명의 조성물의 건조 중량 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 첨가된다. 바람직하게는, 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가

사용된다.

[0073] 바닥 왁스, 광택제 또는 마감제(이하, "바닥 마감제")는 일반적으로 물 기재 또는 용매 기재의 중합체 에멀전이다. 본 발명의 화학식 I의 계면활성제는 이러한 바닥 마감제에서의 사용에 적합하다. 구매가능한 바닥 마감제 조성물은 전형적으로 유기 용매, 가소제, 코팅 보조제, 소포제, 계면활성제, 중합체 에멀전, 금속 착화제 및 왁스 중 하나 이상을 포함하는 수성 에멀전 기재의 중합체 조성물이다. 산물 점도, 필름 경도 및 내열화성을 제어하기 위해서 중합체의 입자 크기 범위 및 고형물 함량이 통상적으로 제어된다. 극성 기들을 포함하는 중합체는 용해도를 향상시키는 기능을 하며, 또한 습윤제 또는 평활제로서 작용하여 반사 이미지의 높은 광택성(gloss) 및 선명성(distinctness)과 같은 양호한 광학 특성을 제공할 수 있다.

[0074] 바닥 마감제에 사용하기에 바람직한 중합체에는 아크릴 중합체, 사이클릭 에테르로부터 유도된 중합체, 및 비닐 치환된 방향족 물질로부터 유도된 중합체가 포함된다. 아크릴 중합체에는 다양한 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 하이드록실 치환된 폴리(알킬 아크릴레이트) 및 폴리(알킬 메타크릴레이트)가 포함된다. 바닥 마감제에 사용되는 구매가능한 아크릴 공중합체에는, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메타크릴산(MMA/BA/MAA) 공중합체; 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/아크릴산(MMA/BA/AA) 공중합체 등이 포함된다. 구매가능한 스티렌-아크릴 공중합체에는 스티렌/메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메타크릴산(S/MMA/BA/MMA) 공중합체; 스티렌/메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/아크릴산(S/MMA/BA/AA) 공중합체 등이 포함된다. 사이클릭 에테르로부터 유도된 중합체는 임의의 알킬 기들이 그 위에 치환된 고리 내에 2 내지 5개의 탄소 원자를 통상적으로 포함한다. 예에는 다양한 옥시란, 옥세탄, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 다이옥산, 트라이옥산 및 카프로락톤이 포함된다. 비닐 치환된 방향족 물질로부터 유도된 중합체에는, 예를 들어 스티렌, 피리딘, 공액 다이엔, 및 이들의 공중합체로부터 제조된 것들이 포함된다. 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리실록산 또한 바닥 마감제에 사용된다.

[0075] 바닥 마감제에 사용되는 왁스 또는 왁스 혼합물에는 식물, 동물, 합성 및/또는 광물 기원의 왁스가 포함된다. 대표적인 왁스에는, 예를 들어 카르누바(carnauba), 칸텔라, 라놀린, 스테아린, 밀랍, 산화된 폴리에틸렌 왁스, 폴리에틸렌 에멀전, 폴리프로필렌, 에틸렌과 아크릴 에스테르의 공중합체, 수소화 코코넛유 또는 대두유, 및 광랍(mineral wax), 예를 들어 파라핀 또는 세라신이 포함된다. 이들 왁스는 전형적으로 마감제 조성물의 중량을 기준으로 0 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 10 중량%의 범위이다.

[0076] 바닥 마감제에 대한 첨가제로서 사용될 때, 상기 정의된 화학식 I의 본 발명의 조성물은, 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반함으로써 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계식 진탕기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 바닥 마감제에 대한 첨가제로서 사용될 때, 본 발명의 조성물은 일반적으로 습윤 조성물 내의 본 발명의 조성물의 건조 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 첨가된다. 바람직하게는, 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가 사용된다.

[0077] 바닥 왁스 또는 광택제는 물 기재, 용매 기재 및 중합체이다. 본 발명의 계면활성제는 이들 중 임의의 것과 사용하기에 적합하다. 물 기재 및 중합체 왁스는 버핑(buffing) 없이 높은 광택성으로 건조되고; 용매 기재 왁스는 격렬한 버핑을 필요로 한다. 물 기재 왁스는 아스팔트, 비닐, 비닐 아스베스토 및 고무 타일 바닥에 권장되고; 용매 기재 왁스는 경성의 유광 마감을 생성하며 목재, 코르크 및 테라조 바닥에 있어서 최상이다. 중합체 또는 수지와 같은 자가-광택성(Self-polishing) 왁스는 통행량이 많은 영역에서 황변 또는 변색되고 마모될 것이며; 이를 벗겨내고 3회 또는 4회 코팅 후에 재적용해야 한다.

[0078] 본 발명은, 상기 정의된 화학식 I의 화합물에 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질에 발포성을 제공하는 방법을 추가로 포함한다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 전형적으로 단순히 매질과 블렌딩되거나 매질에 첨가된다. 본 발명의 계면활성제는 수성, 염수, 산성 및 염기성 매질 내에서 안정하다. 발포성을 제공하기 위한 첨가제로서 사용될 때, 본 발명의 화학식 I의 화합물은, 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반함으로써 매질에 효과적으로 도입된다. 기계식 진탕기, 기계식 혼합기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 더욱 격렬한 교반은 전형적으로 더 많은 양의 포말을 생성시킬 것이다. 발포성을 제공하기 위해서는, 최소 약 0.01중량%, 바람직하게는 0.02중량%, 더욱 바람직하게는 0.1%의 매질 내 계면활성제의 낮은 농도로 충분하다.

[0079] 본 발명의 방법에 사용되는 계면활성제는, 포말을 생성시키고 수용액 내에서 소정의 기간에 걸쳐 안정한 포말을 유지하는 것이 모두 가능하다. 발포성의 정도 및 안정한 포말이 유지되는 시간은 다양한 응용에 있어서 유용하다. 발포성은 세정제용 첨가제, 발포용 드릴링 유체 첨가제, 및 유전 자극 작업(oilfield stimulation

activity)용 유체 첨가제로서 사용되는 플루오로계면활성제의 중요한 특성이다. 세정 용액에서 포말은, 활성 세정 성분이 표면 상에 밀착되는 것을 촉진하기 위하여 종종 사용된다. 수성 또는 용매 기체의 드릴링 유체는 드릴링 중에 포말화됨으로써 드릴-비트(drill-bit) 주위의 웰로부터 미립자를 제거하는 것을 보조한다. 플루오로계면활성제의 첨가는 드릴링 유체의 발포 특성을 증강한다. 이들 미립자가 효율적으로 제거되지 않을 경우, 이들은 시간 및 비용이 소모되는 드릴-비트 헤드의 손상을 유발할 수 있다. 플루오로계면활성제는 또한, 오일 또는 가스 웰의 웰 생산성을 회복 또는 증진하기 위해 수행되는 수압 파쇄(hydraulic fracture) 처리 또는 매트릭스 처리와 같은 웰 처리 중에 자극 유체의 특성을 증강한다. 본 발명의 화학식 1의 계면활성제 및 발포성 제공 방법은 이들 응용에 있어서 유용하다.

[0080] 본 발명의 화학식 1의 계면활성제 및 발포성 제공 방법은 또한, 공격적인(산성 또는 염기성) 매질을 필요로 하는 응용에 있어서 유용하다. 이러한 응용의 예는, 공격적인 세정 용액, 또는 전자적 또는 광기전성 구성요소의 제조에서의 에칭 공정을 포함한다. 공격적인 세정제 및 에칭 응용에 있어서, 장기간에 걸쳐 지속가능한 포말을 생성시키는 첨가제를 갖는 것은 바람직하지 않다. 이러한 지속성 포말은 폐기 과정에서 소포제의 사용을 필요로 하며 제조 공정 중에 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 장기간에 걸쳐 유지되지 않고 고도로 산성 및 염기성인 조건에서 신속하게 붕괴되는 포말성을 제공하는 것이 바람직하다. 본 발명의 화학식 1의 계면활성제 및 발포성 제공 방법은, 공격적인 매질에서 신속하게 붕괴되는 포말을 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 제공되는 포말은 산성 또는 염기성 매질에서 약 15 분 내에, 바람직하게는 약 10 분 내에, 더욱 바람직하게는 약 5 분 내에 붕괴한다. 따라서, 본 발명의 화학식 1의 계면활성제 및 발포성 제공 방법은 이들 응용에 있어서 유용하다.

[0081] 전반적으로 본 발명의 화학식 1의 계면활성제 및 방법은 매우 다양한 최종-용도 응용에 있어서 유용하다. 본 발명의 계면활성제는 낮은 농도, 예를 들어 물 중의 0.5 중량% 미만에서 계면활성제 효과를 갖는 화합물을 제공한다. 본 발명의 화합물은 더 적은 불소를 포함하거나(개선된 불소 효율), 더 낮은 표면 장력을 갖거나, 관용적인 플루오로알킬 계면활성제에 일반적으로 필적한다. 본 발명의 화합물은, 동일한 수준의 성능을 달성하기 위해 더 적은 불소를 사용하면서 반발성, 평활성, 및 내블로킹성과 같은 표면 특성을 변경하는 이점을 제공하거나, 선행 기술의 조성물과 동일한 수준의 불소를 사용하면서 더 양호한 성능을 제공한다. 따라서 계면활성제 특성의 개선은 계면활성제 산물의 성능을 개선하면서도 전체적인 제조 비용을 감소시킨다. 본 발명의 계면활성제는 또한, 산 및 염기와 같은 공격적인 매질 및 염수 내에서의 안정성의 이점을 제공한다. 이러한 안정성은 포스페이트 기능성 계면활성제에 있어서 예상하지 못한 것이다. 이러한 안정성은 계면활성제가 다양한 응용에 있어서 표면 활성 및 발포 특성을 제공하기에 유용하다는 것을 의미한다.

[0082] 시험 방법 및 재료

[0083] 하기 재료 및 시험 방법을 본 명세서의 실시예에서 사용하였다.

[0084] 1) 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가 가능한 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$.

[0085] 2) $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$

[0086] $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217 g) 및 d-(+)-리모넨(1 g)이 투입된 고압 반응기에 에틸렌(25 g)을 도입하고, 반응기를 240℃에서 12 h 동안 가열하였다. 산물을 진공 증류에 의해 단리하여 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 를 수득하였다. 50 g의 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 에 발연 황산(70 ml)을 천천히 첨가하고 혼합물을 60℃에서 1.5 h 동안 교반하였다. 얼음 냉각된 1.5 중량% Na_2SO_3 수용액으로 반응을 켄칭(quenching)하고 95℃에서 0.5 h 동안 가열하였다. 하부 층을 분리하여 10 중량% 수성 소듐 아세테이트로 세척하고, 증류하여 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ 를 수득하였다: 267 파스칼(2 mmHg)에서 bp 54 내지 57℃.

[0087] 3) $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$

[0088] $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (100 g, 0.24 mol) 및 벤조일 퍼옥사이드(3 g)를 질소 하에 용기에 투입하였다. 이어서, 일련의 3회의 진공/질소 가스 시퀀스를 -50℃에서 실행하고 에틸렌(18 g, 0.64 mol)을 도입하였다. 용기를 24시간 동안 110℃에서 가열하였다. 고압 반응기를 0℃로 냉각시키고 탈기 후에 개방하였다. 이어서, 산물을 병에 수집하였다. 산물을 증류하여 80 g의 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ 를 80% 수율로 얻었다. 3325 Pa 압력(25 mm Hg)에서 비등점은 56 내지 60℃였다.

[0089] $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ (300 g, 0.68 mol) 및 N-메틸-포름아미드(300 ml)의 혼합물을 150℃로 26 시간 동안 가열하였

다. 이어서, 반응물을 100℃로 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 조 에스테르를 분리하였다. 에틸 알코올(77 ml) 및 p-톨루엔 설폰산(2.59 g)을 조 에스테르에 첨가하고 반응물을 70℃에서 15분 동안 교반하였다. 이어서, 에틸 포르메이트 및 에틸 알코올을 증류해 내어 조 산물을 얻었다. 조 산물을 에테르에 용해시키고, 수성 소듐 설파이트, 물 및 염수로 차례로 세척한 후, 마그네슘 설페이트 상에서 건조시켰다. 이어서, 산물을 증류하여 199 g의 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 를 85 % 수율로 얻었다. 5320 Pa(40 mmHg)에서 비등점은 71 내지 73℃였다.

- [0090] 4) 로플렉스(RHOPLEX) 3829, 제형 N-29-1은 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm & Haas)로부터 입수가능하다.
- [0091] 5) MAB 페인트는 85 도에서 84% 광택성을 가진 아크릴 반-광택성 수지를 갖는 페인트로서, 펜실베이니아주 브루클 소재의 M. A. 브루더 앤드 선즈 인코포레이티드(M. A. Bruder and Sons, Inc.)로부터 입수가능하다.
- [0092] 6) 테르기톨 15-S-9는 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능하다.
- [0093] 7) 1,3-프로판다이올 및 폴리(1,3-1,3-프로판다이올)은 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 누르 앤드 컴퍼니)로부터 입수가능하다.
- [0094] 8) 테트라(에틸렌) 글리콜 및 폴리(에틸렌 글리콜)은 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능하다.

[0095] 시험 방법 1 - 습윤 및 평활 시험

[0096] 습윤 및 평활 능력에 있어서 샘플의 성능을 시험하기 위하여, 바닥 광택제(펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스로부터 입수가능한 로플렉스 3829, 제형 N-29-1)에 샘플을 첨가하였다. 타일을 습윤시키는 단계, 분말화 산소계 표백 클렌저를 첨가하는 단계, 및 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능한 녹색 스카치-브라이트(SCOTCH-BRITE) 수세미를 사용하여 스크러빙하는 단계에 의해, 캐나다 퀘벡주 서브룩 소재의 에스트리(Estrie)에 의해 인터퓨즈 비닐 타일즈(Interfuse Vinyl Tiles)로부터 입수가능한 30.36 cm × 30.36 cm (12 인치 × 12 인치) 비닐 타일을 완전히 세정하였다. 이러한 스크러빙 절차를 사용하여 타일 상의 기존의 코팅을 제거하였다. 초기에 타일은 균일한 유광 마감을 가지고 있었으며; 균일한 무광 마감은 코팅의 제거를 나타냈다. 이어서, 타일을 밤새 공기-건조시켰다. 시험하고자 하는 계면활성제의 1 중량% 용액을 탈이온수에서의 희석에 의해 제조하였다. 수지 제조업자 프로토콜에 따라, 100 g 분량의 로플렉스 3829 N-29-1 제형을 제조한 후에 0.75 g의 1중량% 계면활성제 용액을 첨가하여 시험 바닥 광택제를 수득하였다.

[0097] 시험 광택제의 3 ml 분량을 타일의 중앙에 두고, 치즈클로스 어플리케이터를 사용하여 상부에서 하부로 퍼마르고, 마지막으로 어플리케이터를 사용하여 타일을 가로질러 큰 "X"를 그려 시험 바닥 광택제를 타일에 적용하였다. 이후에 "X"는 등급을 매기는 단계에서 평활성의 시각적 증거를 제공한다. 어플리케이터는 치즈클로스(펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 VWR)의 2-층 46 × 91 cm(18 × 36 인치) 시트를 2회 접어(8-층 패드) 제조하였다. 패드의 한쪽 모서리를 이후에 어플리케이터로서 사용하였다. 타일을 30 min 동안 건조시키고, 각각의 코팅을 건조시킨 후에 × 시험을 수행하면서 총 5회 코팅(코팅 # 1 - 5)을 적용하여 건조시켰다. 각각의 코팅 후에, 타일 표면 상의 광택제의 습윤 및 평활을 촉진하는 계면활성제의 능력에 대해 1 내지 5의 척도(1은 최악, 5는 최상)로 타일에 등급을 매겼다. 계면활성제가 첨가되지 않은 바닥 광택제로 처리된 타일과의 비교에 기초하여 하기의 타일 등급 척도를 사용하여 등급을 결정하였다.

표 1

평활성에 대한 시각적 타일 등급 척도

점수	설명
1	필름의 불균일한 표면 커버리지, 유의적인 줄무늬 형성 및 표면 결함
2	다수의 표면 결함 및 줄무늬가 명백하지만, 일반적으로 필름은 타일 표면 전체를 코팅함
3	가시적인 줄무늬 형성 및 표면 결함, 타일의 에지로부터의 필름의 이탈
4	적은 표면 불완전성 또는 줄무늬 형성
5	가시적인 표면 결함 또는 줄무늬가 없음

[0098]

[0099] 시험 방법 2 - 표면 장력 측정

- [0100] 미국 재료 시험 학회(American Society for Testing and Materials) ASTM # D1331-56에 따라, 크루스(KRUSS) K11 버전 2.501 장력계(노스캐롤라이나주 매튜스 소재의 크루스 USA(KRUSS USA))에서 장비 설명서에 따라 빌헬미 플레이트(Wilhelmy plate) 방법을 사용하여 표면 장력을 측정하였다. 물레를 알고 있는 수직 플레이트를 저울에 부착하고, 습윤으로 인한 힘을 측정하였다. 시험하고자 하는 각각의 실시예를, 탈이온수 중의 첨가제의 고체의 중량 기준으로 탈이온수에 첨가하였다. 대안적으로, 시험하고자 하는 각각의 실시예를, 각각 탈이온수 중의 실시예의 고체의 중량을 기준으로, 탈이온수 중의 2 중량% KCl, 탈이온수 중의 15 중량% HCl, 또는 탈이온수 중의 15 중량% KOH에 첨가하였다. 몇 가지 상이한 농도를 제조하였다.
- [0101] 각각의 희석에 대해 10회 반복 시험하였으며, 하기의 기계 설정을 사용하였다:
- [0102] 방법: 플레이트 방법 SFT
- [0103] 간격: 1.0 s
- [0104] 습윤된 길이: 40.2 mm
- [0105] 판독 한계: 10
- [0106] 최소 표준편차: 2 다인/cm
- [0107] 중력 가속도: 9.80665 m/s^2
- [0108] 결과는 표준편차가 1 다인/cm 미만인 mN/m(다인/cm) 단위였다. 장력계는 제조업자의 권장에 따라 사용하였다.
- [0109] 시험 방법 3 - 접촉각
- [0110] 문헌[A. W. Adamson, The Physical Chemistry of Surfaces, Fifth Edition, Wiley & Sons, New York, NY, 1990]에 기술된 세실 드롭 방법(Sessile Drop Method)에 의해 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정을 위한 장비 및 절차에 관한 추가의 정보는 문헌[R. H. Dettre et al., "Wettability", Ed. by J. C. Berg, Marcel Dekker, New York, NY, 1993]에 제공된다.
- [0111] 세실 드롭 방법에서는, 레임-하트(Ramè-Hart) 광학 벤치(뉴저지주 마운틴 레이크 블룸필드 43번가 소재의 레임-하트 인코포레이티드(Ramè-Hart Inc.)로부터 입수가가능함)를 사용하여 기재를 수평 위치로 유지하였다. 동일한 제조업자로부터의 망원 각도계를 이용하여 소정의 온도에서 접촉각을 측정하였다. MAB 페인트에, 시험하고자 하는 각각의 실시예를 페인트 중의 첨가제의 고체를 기준으로 0.018 중량%로 첨가하였다. 시험 액체 한 방울을 폴리에스테르 스크립 시험 패널(레네타(Leneta) P-121 무광 흑색(dull black) 또는 균등물, 뉴저지주 마와 소재의 레네타 컴퍼니(Leneta Company)) 상에 놓고 방울과 표면 사이의 접촉 지점에서 탄젠트를 정밀하게 결정하였다. 액체 방울의 크기를 증가시킴으로써 전진각을 결정하였다. 테이터는 전진 접촉각으로 제공하였다.
- [0112] 유기 액체 접촉각과, 표면의 오물 체류(dirt retention) 및 세정성 사이의 관계는 문헌[A. W. Adamson, 상동]에 기술되어 있다. 일반적으로, 더 높은 헥사데칸 접촉각은, 표면이 더 큰 오물 및 오염 반발성, 및 더 용이한 표면 세정성을 가지고 있음을 의미한다.
- [0113] 시험 방법 4 - 건축용 라텍스 페인트의 내블로킹성
- [0114] 본 명세서에 기술된 시험 방법은 원용에 의해 본 명세서에 구체적으로 포함된 ASTM D4946 - 89, 건축용 페인트의 내블로킹성에 대한 표준 시험 방법의 변형이다. 이 시험에서는 시험하고자 하는 페인트의 면-대-면(면-대-면) 내블로킹성을 평가하였다. 블로킹은, 이 시험의 목적상, 함께 가압되거나 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 놓여질 경우에 2개의 페인팅된 표면들이 바람직하지 않게 함께 점착하는 것으로 정의되었다.
- [0115] 시험하고자 하는 각각의 실시예를 페인트 중의 첨가제의 고체를 기준으로 0.018 중량%로 페인트에 첨가하였다. 사용된 페인트는 펜실베이니아주 브루물 소재의 M.A. 브루더 앤드 선즈 인코포레이티드로부터 입수가가능한 MAB 페인트였다. 시험하고자 하는 페인트를 어플리케이터 블레이드를 사용하여 폴리에스테르 시험 패널 상에 캐스팅하였다. 그리스, 오일, 지문, 먼지 등과 같은 표면 오염으로부터 모든 페인팅된 패널을 보호하였다. 전형적으로, 페인트를 캐스팅한 후 24 시간에 결과를 조사하였다. 상기 인용된 ASTM 시험 방법에 특정된 바와 같이 제어되는 온도 및 습도로 컨디셔닝된 방에서 목적하는 기간 동안 패널을 컨디셔닝한 후에, 페인팅된 시험 패널로부터 6개의 정사각형(3.8 cm × 3.8 cm)을 절단해 내었다. 시험하고자 하는 페인트 각각에 대하여 페인트 표면들이 면-대-면 상태가 되도록 절단된 섹션(3 쌍)을 놓았다. 50℃ 오븐 내의 대리석 트레이 상에 면-대-면 시험

을 놓았다. 더 작은 직경이 시편과 접촉하도록 8호 마개(stopper)를 상부에 놓은 후에, 1000 g 추를 마개 상부에 놓았다. 이는 시편들 상에 12,400 파스칼(1.8 psi)의 압력을 유발하였다. 시험한 각각의 시편에 대하여 하나의 추와 마개를 사용하였다. 정확히 30분 후에, 시험 시편으로부터 마개와 추를 제거하고, 시험 시편들을 오븐으로부터 꺼내어 내블로킹성 결정 전에 30분 동안 컨디셔닝된 방에서 냉각시켰다.

냉각 후, 느리고 일정한 힘으로 박리시켜 시편을 분리하였다. 내블로킹성은 방법의 작업자가 결정하는 대로 주관적인 점착 평가(페인팅된 시편의 분리 시에 나는 소리) 또는 밀봉(2개의 페인팅된 표면들의 완전한 밀착)에 상응하여, 0에서 10까지 등급을 매겼다. 시편을 귀에 가까이 두어서 점착 정도를 실제로 들었다. 등급 시스템은 하기의 내블로킹성 수치 등급이라는 제목으로 표 2에 기술되어 있다. 밀봉 정도는 시편의 외양 및 부착된 페인트 표면의 단편으로부터 평가하였다. 시험 패널 배킹(backing)으로부터 떨어져 나오는 페인트는 밀봉의 표시였다. 수치가 클수록 더욱 우수한 내블로킹성을 의미하였다.

표 2

내블로킹성 수치 등급	분리의 설명	성능 설명
10	점착 없음	무결점(perfect)
9	극소의 점착	우수함
8	아주 약간의 점착	매우 양호
7	약간의 점착	양호/매우 양호
6	중간 정도 내지 약간의 점착	양호
5	중간 정도의 점착	보통(fair)
4	매우 점착성, 밀봉 없음	불량 내지 보통
3	5 내지 25% 밀봉	불량
2	25 내지 50% 밀봉	불량
1	50 내지 75% 밀봉	매우 불량
0	75 내지 100% 밀봉	매우 불량

시험 방법 5 - 블렌더 발포성 시험

유전 응용을 위한 플루오로계면활성제의 발포성을 평가하기 위해 사용되는 시험 절차는 블렌더 발포성 시험 ASTM D3519-88 - 수성 매질 중의 포말에 대한 표준 시험 방법(블렌더 시험)의 변형 버전이다. 이 시험에서는, 포말을 생성시키고 수용액 중에서 안정한 포말을 소정의 기간 동안 유지하는 샘플의 능력을 평가하였다. 블렌더, 눈금 실린더, 유리 샘플 병 및 스톱 위치가 필요한 재료의 전부였다. 먼저, 시험용 기본 용액의 저장 용액을 제조하였다. 이들 용액은 경수, 수돗물, 탈이온수, 또는 인공 해수였다. 시험하고자 하는 플루오로계면활성제의 100 ml의 샘플을, 목적하는 기본 시험용 용액 중의 0.1 % 활성 성분으로 제조하고, 완전한 혼합을 보장하기 위하여 밤새 교반하였다. 다량의 탈이온수로 블렌더를 세정하였다. 한번 세정하고, 사용을 위해 블렌더를 조립하였다. 100 ml의 시험 유체 샘플을 블렌더 단지에 부었다. 온도계로 시험 유체의 온도를 측정하여 기록하였다. 이어서, 블렌더를 50 내지 60% 파워로 20 초 동안 작동시켰다. 20 초 후에, 액체 및 포말을 500 ml 눈금 실린더에 즉시 부었다. 초기 액체 및 포말 높이를 ml 단위로 측정하고 타이머를 시작하였다. 이를 시간 0에서의 최대 총 포말 높이로 표기하였다. 눈금 실린더를 가만히 정지시켰다. 스톱 위치가 시작되고 나서 5, 10 및 15 분 후에 추가의 액체 및 포말 높이(ml 단위) 측정을 수행하였다. 추가로, 포말의 반감기 또한 기록하였다. 반감기는 액체의 절반이 눈금 실린더의 하부로 빠질 때의 시간이다. 이 시간 동안, 진하거나 묽은 포말 및 포말 지속성과 같은 포말에 관한 임의의 관찰사항을 기록하였다. 포말의 더 큰 높이(ml 단위)는 샘플이 더 많이 발포되었음을 의미하였다. 일관적으로 높은 포말의 높이(ml 단위)는 지속적인 포말을 나타냈다. 블렌더 발포성 시험은, 샘플이 생성시킨 포말의 양의 지표로서 사용되었으며, 그 포말의 지속성 또한 나타냈다.

시험 방법 6 - 질소 버블링 포말 시험

질소 버블링 포말 시험 절차를 사용하여, 세정 및 에칭 응용에 있어서 산성 및 염기성 용액 중의 플루오로계면활성제의 발포성을 평가하였다. 먼저, 시험용 기본 용액의 저장 용액을 제조하였다. 이들 용액은 15% HCl 및 15% KOH였다. 시험하고자 하는 플루오로계면활성제의 20 ml의 샘플을, 목적하는 기본 시험용 용액 중의 0.1 %

활성 성분으로 제조하고, 완전한 혼합을 보장하기 위하여 밤새 교반하였다. 이어서, 샘플 용액을 100 ml 눈금 실린더(유리)에 첨가하였다. 이어서, 용액을 통해 질소를 버블링하여 20 내지 30 초만에 실린더를 채우는 속도로 포말을 생성시켰다. 소결 유리관을 사용하여 용액을 통해 질소를 버블링하였다. 포말이 실린더의 상부에 도달했을 때, 질소를 잠그고 타이머를 시작하였다. 30 초, 5 분, 10 분, 및 15 분 후에 포말 및 액체의 높이를 ml 단위로 측정하였다. 포말의 품질 및 지속성에 관한 관찰사항 또한 기록하였다. 질소 버블링 포말 시험은 샘플이 생성시킨 포말의 양 및 그 포말의 지속성의 지표로서 사용되었다.

[0122] 시험 방법 7 - 위크볼드 토치 방법(Wickbold Torch Method)(불소 분석용)

[0123] 플루오르화 화합물의 정량적 무기화(quantitative mineralization)를 위한 효율적인 방법은 위크볼드 토치 연소 방법이다. 이 방법(문헌[Angew Chem. 66 (1954) 173]에 상세하게 기술됨)은 불소-포함 화합물에 대하여 화합물 비의존성임이 입증되었다. 이 방법에서는, 분석용 샘플을 세라믹 용기에 넣고, 전형적으로 격렬한 산소 스트림 내에서 외부 가열에 의해 샘플을 완전히 연소시켰다. 과량의 산소를 동반하는 보조 수소/산소 화염에 가스 반응 산물을 통과시켜 연소를 완결시켰다. 이어서, 가스 유출물을 응축시키고 플루오라이드를 수성 스트림에 용해시켜, 분석을 위해 이를 수집하였다. 이어서, 전형적으로 플루오라이드 이온 선택성 전극을 사용하여 수성 플루오라이드를 용이하게 측정하였다.

[0124] 실시예

[0125] 실시예 1

[0126] 오산화 인(2.52 g, 0.018 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5 g, 0.014 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 프로판다이올(3.14 g, 0.041 mol)을 95℃에서 첨가하고, 3.5 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(2.11 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(2.49 ml, 0.04 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(77.5 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0127] 실시예 2

[0128] 오산화 인(1.51 g, 0.011 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2 g, 0.0055 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 프로판다이올(2.09 g, 0.0275 mol)을 95℃에서 첨가하고, 3.5 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.26 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.49 ml, 0.024 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(46.5 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0129] 실시예 3

[0130] 오산화 인(1.51 g, 0.011 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4 g, 0.011 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 200: 4.4 g, 0.022 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.37 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.49 ml, 0.024 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(46.5 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0131] 실시예 4

[0132] 오산화 인(1.33 g, 0.0096 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (3.5 g, 0.0096 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 300: 5.77 g, 0.019 mol)을 95℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.24 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.31 ml, 0.021 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(46.7 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의

포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다. 또한, 시험 방법 2에 따라 2% KCl, 15% HCl, 및 15% KOH 중에서 표면 장력에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 7 내지 9에 열거되어 있다. 추가로, 시험 방법 5 및 6을 사용하여 발포성에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 10 내지 12에 열거되어 있다.

[0133] 실시예 5

[0134] 오산화 인(1.26 g, 0.0092 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4 g, 0.011 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 400: 6.59 g, 0.016 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.22 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.24 mL, 0.020 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(38.8 mL)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다. 또한, 시험 방법 2에 따라 2% KCl, 15% HCl, 및 15% KOH 중에서 표면 장력에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 7 내지 9에 열거되어 있다. 추가로, 시험 방법 5 및 6을 사용하여 발포성에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 10 내지 12에 열거되어 있다.

[0135] 실시예 6

[0136] 오산화 인(1.01 g, 0.0073 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (4 g, 0.011 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 600: 6.59 g, 0.011 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.03 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.0 mL, 0.016 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(31 mL)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다. 또한, 시험 방법 2에 따라 2% KCl, 15% HCl, 및 15% KOH 중에서 표면 장력에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 7 내지 9에 열거되어 있다. 추가로, 시험 방법 5 및 6을 사용하여 발포성에 대해 산물을 시험하였다. 결과는 표 10 내지 12에 열거되어 있다.

[0137] 실시예 7

[0138] 오산화 인(1.58 g, 0.011 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5 g, 0.014 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리프로필렌 다이올(MW 250: 5.15 g, 0.021 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.46 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.56 mL, 0.025 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(48.5 mL)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0139] 실시예 8

[0140] 오산화 인(1.18 g, 0.0086 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (5 g, 0.014 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리프로필렌 다이올(MW 650: 7.82 g, 0.0086 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.21 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.17 mL, 0.019 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(36.3 mL)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0141] 실시예 9

[0142] 오산화 인(1.08 g, 0.0076 mol)을 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 프로판다이올(1.16 g, 0.015 mol)을 95℃에서 첨가하고, 밤새 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.90 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.04 mL, 0.017 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70

℃에서 교반하였다. 물(32 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0143] 실시예 10

[0144] 오산화 인(1.08 g, 0.0076 mol)을 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 6 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 프로판다이올(1.15 g, 0.015 mol)을 95℃에서 첨가하고, 밤새 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.89 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(0.94 ml, 0.017 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(32 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0145] 실시예 11

[0146] 오산화 인(0.77 g, 0.0054 mol)을 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리프로필렌 다이올(MW 250: 2.16 g, 0.0086 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.69 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(0.73 ml, 0.012 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(23 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0147] 실시예 12

[0148] 오산화 인(0.77 g, 0.0054 mol)을 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리프로필렌 다이올(MW 250: 2.16 g, 0.0086 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.67 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(0.73 ml, 0.012 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(23 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0149] 실시예 13

[0150] 오산화 인(0.72 g, 0.0051 mol)을 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 600: 4.57 g, 0.0076 mol)을 95℃에서 첨가하고 밤새 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.71 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(0.69 ml, 0.011 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(31 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0151] 실시예 14

[0152] 오산화 인(0.72 g, 0.005 mol)을 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 폴리에틸렌 글리콜(MW 600: 4.57 g, 0.0076 mol)을 95℃에서 첨가하고 밤새 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(0.70 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(0.69 ml, 0.011 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(30 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접착각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0153] 실시예 15

[0154] 오산화 인(1.26 g, 0.0092 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0067 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 테트라(에틸렌) 글리콜(3.67 g, 0.019 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가 가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.06 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.17 ml, 0.019 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(36 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접촉각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0155] 실시예 16

[0156] 오산화 인(1.26 g, 0.0092 mol)을 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0067 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 테트라(에틸렌) 글리콜(4.27 g, 0.022 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가 가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.12 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.24 ml, 0.2 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(39 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접촉각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0157] 실시예 17

[0158] 오산화 인(1.26 g, 0.0092 mol)을 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0076 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 테트라(에틸렌) 글리콜(4.07 g, 0.021 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가 가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.17 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.29 ml, 0.021 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(40 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접촉각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0159] 실시예 18

[0160] 오산화 인(1.34 g, 0.0092 mol)을 $C_3F_7OC_2F_4CH_2CH_2OH$ (2.5 g, 0.0077 mol)에 80℃에서 첨가하고 반응물을 105℃로 12 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물에 테트라(에틸렌) 글리콜(4.05 g, 0.021 mol)을 100℃에서 첨가하고 12 시간 동안 교반한 후, 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치로부터 입수가 가능한 테르기톨 15-S-9 계면활성제(1.16 g)를 86℃에서 첨가하였다. 10 min 후에, 암모니아(1.29 ml, 0.021 mol, 30 %)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물(40 ml)을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 h 동안 교반하여 화학식 1의 포스페이트를 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접촉각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

[0161] 비교예 A

[0162] 오산화 인(1 당량)을 화학식 $F(CF_2)_aCH_2CH_2OH$ (2.3 당량)의 퍼플루오로알킬에틸 알코올 혼합물에 80℃에서 첨가하였다. 전형적인 혼합물은 하기와 같았다: 1.6%의 $a=4$, 48.3%의 $a=6$, 28.7%의 $a=8$, 13.9%의 $a=10$, 5.3%의 $a=12$, 1.7%의 $a=14$, 0.4%의 $a=16$ 및 0.1%의 $a=18$. 반응물을 105℃로 24 시간 동안 가열하였다. 암모니아(물 중의 30% 용액, 2.6 당량)를 첨가하고 반응물을 10 min 동안 70℃에서 교반하였다. 물을 첨가하고 반응물을 70℃에서 1 시간 동안 교반하여 포스페이트 산물을 수득하였다. 시험 방법 1 내지 4를 사용하여, 생성된 산물을 평활성, 표면 장력, 접촉각, 및 내블로킹성에 대해 시험하였다. 결과는 표 3 내지 6에 열거되어 있다.

표 3

탈이온수 중의 표면 장력, 다인/cm (mN/m)

실시예	농도, 중량%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
1	73.4	62.8	23.5	17.6	16.5
2	72.6	59.1	32.9	18.0	16.6
3	72.8	59.8	21.8	17.4	16.4
4	73.2	65.9	24.4	18.9	16.3
5	72.4	61.5	25.5	17.4	16.9
6	71.6	60.4	25.1	16.9	16.5
7	72.3	60.8	21.7	17.9	16.8
8	72.3	62.1	22.7	16.9	16.6
9	72.6	48.3	25.9	17.3	17.0
10	72.7	48.6	23.0	17.9	17.2
11	72.4	55.2	17.2	17.7	17.5
12	72.4	49.2	24.1	17.4	16.9
13	72.3	60.2	28.5	20.3	17.0
14	72.4	60.0	23.9	17.7	17.1
15	72.3	64.3	39.8	17.9	17.2
16	72.6	63.4	41.5	19.1	18.2
17	72.8	58.8	27.7	20.5	17.7
18	72.3	55.9	24.6	17.7	17.6
비교예 A	73.4	73.1	55.8	43.8	29.0

[0163]

[0164]

탈이온수의 정상적인 표면 장력은 72 다인/cm(mN/m)이며, 이를 표 3에 탈이온수 중의 계면활성제 농도 0.000%로 나타낸다. 실시예 1 내지 18의 본 발명의 포스페이트를 특정 농도에서 각각 첨가했을 때, 각각의 수용액의 표면 장력이 유의적으로 감소하였다. 더 높은 수준에서는 더 양호한 성능이 얻어졌다. 시험 결과에 따르면, 본 발명으로부터 우수한 표면 장력 감소가 관찰되었다. 실시예가 더 적은 불소를 포함함에도 불구하고, 표면 장력 감소는 비교예 A보다 우월하였다.

표 4

페인트에서의 내블로킹성

실시예	블로킹 등급*	불소(ppm)**
대조군	0	0
1	9.0	54
2	8.7	42
3	8.7	48
4	8.3	40
5	8.0	40
6	8.0	42
7	8.7	48
8	8.0	49
9	8.3	60
10	8.3	60
11	7.3	53
12	8.3	58
13	7.0	37
14	8.3	37
15	9.0	41
16	8.0	32
17	7.0	36
18	8.7	36
비교예 A	7.3	110

* 3회 반복 실험의 평균

** ppm은 그램 당 마이크로그램임

[0165]

[0166]

표 4의 데이터는, 실시예 1 내지 18이 훨씬 더 적은 불소 함량을 가졌지만, 본 발명의 실시예 1 내지 18로부터 비교예 A에 비해 우수한 내블로킹성이 얻어졌음을 입증한다.

표 5

로플렉스 바닥 마감제에서의 평활성		
실시예	판독*	F (ppm**)
블랭크 (Blank)	1.2	0
1	3.3	23
2	3.6	18
3	4	20
4	3.4	17
5	3.4	16
6	3.4	18
7	3.3	20
8	3.6	21
9	3.4	25
10	4	25
11	3.3	22
12	3.5	24
13	3.2	15
14	3.4	15
15	3.1	17
16	3	14
17	2.9	15
18	2.9	15
비교예 A	3.5	49

*5 회 코팅의 평균
** ppm 은 그래프 당 마이크로그램임

[0167]

[0168]

실시예 1 내지 18의 포스페이트는 바닥 마감제(로플렉스) 제형에서 우수한 습윤 능력을 나타냈다. 비닐 타일 상에서 시험했을 때, 그들은 더 높은 불소 함량을 가진 플루오르화 포스페이트를 포함하는 비교예 A와 동일하거나 그보다 더 양호한 성능을 나타냈다.

표 6

페인트에서의 전진 접촉각		
실시예	헥사데칸	F(ppm*)
대조군	0	0
1	79.7	54
2	80.9	42
3	79.2	48
4	81.4	40
5	79.8	40
6	81.4	42
7	81.8	48
8	78.8	49
9	75.2	60
10	75.6	60
11	74.4	53
12	75.3	58
13	70.6	37
14	75.2	37
15	81.1	41
16	80.3	32
17	69.9	36
18	76.5	36
비교예 A	75.9	110

** ppm 은 그램 당 마이크로그램임

[0169]

[0170] 표 6의 데이터는, 본 발명의 실시예 1 내지 18에 있어서 대조군에 비해 우수한 증가된 헥사데칸 접촉각을 나타냈다. 전진 헥사데칸 접촉각의 증가는 개선된 오염 반발성과 상관관계를 가지고 있었다. 본 발명은 또한, 유의적으로 더 낮은 불소 수준에서 비교예 A와 동일하거나 그보다 더 양호한 성능을 나타냈다.

표 7

2% KCl에서의 표면 장력, 다인/cm (mN/m)					
실시예	농도, 중량%				
	0.000 %	0.001 %	0.010 %	0.100 %	0.500 %
4	74.0	58.9	39.0	25.9	19.9
5	74.0	57.1	39.8	26.6	21.2
6	74.1	58.1	36.6	27.4	20.6
비교예 A	74.0	69.4	51.7	33.3	30.0

[0171]

표 8

15% HCl에서의 표면 장력, 다인/cm (mN/m)					
실시예	농도, 중량%				
	0.000 %	0.001 %	0.010 %	0.100 %	0.500 %
4	72.6	49.3	22.1	20.5	20.2
5	72.7	45.3	22.0	21.4	21.1
6	72.8	43.3	23.0	20.9	20.7
비교예 A	72.6	N/A	N/A	N/A	N/A

[0172]

표 9

15% KOH에서의 표면 장력, 다인/cm (mN/m)

실시예	농도, 중량%				
	0.000%	0.001%	0.010%	0.100%	0.500%
4	82.3	59.4	31.3	27.7	26.0
5	82.3	55.5	32.3	27.6	26.4
6	81.7	60.5	35.8	28.2	25.7
비교예 A	82.0	N/A	N/A	N/A	N/A

[0173]

[0174]

탈이온수 중의 2% KCl, 15% HCl, 및 15% KOH 각각의 정상적인 표면 장력은 74 다인/cm(mN/m)이다. 이를 표 7 내지 9에 0.000% 농도로 나타낸다. 실시예 4 내지 6을 특정 비율로 각각 첨가했을 때, 각각의 수용액의 표면 장력이 유의적으로 감소하였다. 더 높은 수준에서는 더 양호한 성능이 얻어졌다. 시험 결과에 따르면, 본 발명으로부터 우수한 표면 장력 감소가 관찰되었다. 실시예 4, 5, 및 6의 2% KCl에서의 표면 장력 결과는, 비교예 A에 비해 개선된 표면 활성 역량을 입증하였다. 비교예 A는 15% KCl 및 15% KOH 내에서 안정하지 않았으며, 따라서 표면 장력 측정을 수행할 수 없었다.

표 10

탈이온수에서의 블렌더 발포성

실시예	포말 부피 (ml)			
	초기	t = 5 min	t = 10 min	t = 15 min
4	175	56	35	28
5	180	72	41	30
6	175	54	37	32
비교예 A	10	6	5	4

[0175]

표 11

10% NaCl에서의 블렌더 발포성

실시예	포말 부피 (ml)			
	초기	t = 5 min	t = 10 min	t = 15 min
4	175	79	77	77
5	150	48	46	41
6	180	74	67	62
비교예 A*	N/A	N/A	N/A	N/A

*비교예 A는 10% NaCl 내에서 안정하지 않았으며, 따라서 블렌더 발포성 시험을 수행할 수 없었다.

[0176]

[0177]

표 10 및 11에 각각 나타낸 탈이온수 및 10% NaCl에서의 블렌더 발포성 결과는, 비교예 A에 비해 개선된 발포성 및 시간에 대해 더 지속가능한 포말을 입증하였다. 발포 특성은, 활성 세정 성분이 표면 상에 밀착되는 것을 촉진하기 위하여 포말이 사용되는 세정 용액에 있어서 바람직하다. 유전 자극 및 드릴링 응용에서는 유체의 발포 특성의 증강을 돕는 계면활성제 첨가제가 바람직하다.

표 12

15% HCl에서의 질소 버블 발포성				
실시예 *	포말 부피 (ml)			
	초기	t = 5 min	t = 10 min	t = 15 min
4	34	11	6	6
5	52	26	11	11
6	99	51	46	44
비교예 A *	N/A	N/A	N/A	N/A

*비교예 A는 15% HCl 내에서 안정하지 않았으며, 따라서 블렌더 발포성 시험을 수행할 수 없었다.

[0178]

표 13

15% KOH에서의 질소 버블 발포성				
실시예	포말 부피 (ml)			
	초기	t = 5 min	t = 10 min	t = 15 min
4	112	56	46	31
5	113	41	21	16
6	96	39	31	24
비교예 A *	N/A	N/A	N/A	N/A

*비교예 A는 15% KOH 내에서 안정하지 않았으며, 따라서 블렌더 발포성 시험을 수행할 수 없었다.

[0179]

[0180] 각각 표 12 및 13에서 15% HCl 및 15% KOH 내에서의 질소 버블 발포성 결과는, 공격적인(산 및 염기) 세정제 및 에칭 응용에 있어서 바람직한 포말의 붕괴 및 발포성의 수준을 입증하였다. 15% HCl 및 15% KOH에서의 실시예 4, 5 및 6의 안정성은 비교예 A에 비해 우월하였다.