



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0123971
(43) 공개일자 2009년12월02일

(51) Int. Cl.

C07C 219/04 (2006.01) C07C 229/08 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7022048

(22) 출원일자 2008년03월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/004080

(87) 국제공개번호 WO 2008/118494

국제공개일자 2008년10월02일

(30) 우선권주장

11/728,832 2007년03월27일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

아코스타, 에릭, 호세

미국 77479 텍사스주 슈가 랜드 위스퍼 릿지 드라이브 5606

라이나르츠, 스테판

미국 19810 델라웨어주 월밍톤 웨더톤 드라이브 2103

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

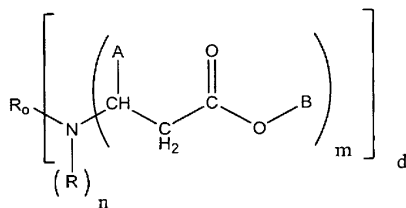
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 플루오로알킬 계면활성제

(57) 요약

하기 화학식 I의 조성물:

[화학식 I]



(여기서,

m과 d는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

n은 독립적으로 0 또는 1이며;

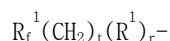
각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기이며;

A는 독립적으로 수소 또는 -C(O)-O-B이며;

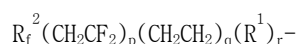
R₀는 약 2 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 1 내지 약 50개 친수성 기가 개재되거나 이에 의해 치환되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 상기 친수성 기는 하이드록실, 아미노, 에테르 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1: 10이며, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 친수성 기를 가지며, 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;

각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:

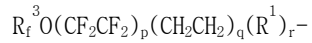
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



여기서,

R_f^1 및 R_f^2 각각은 $C_1 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

R_f^3 은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C_1 내지 C_7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

t는 1 내지 약 10의 정수이며;

p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;

r은 0 또는 1이며;

R^1 은 $-S(CH_2)_t-$ 로부터 선택된 2가 라디칼이며;

단,

m이 1일 때, n은 1이며;

m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;

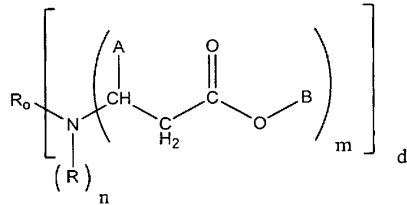
d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_0 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소와 친수성기는 상이한 탄소 원자에 결합됨), 및 계면활성제로서의 그 용도가 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 조성물:

[화학식 I]



(여기서,

m과 d는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

n은 독립적으로 0 또는 1이며;

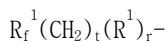
각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기이며;

A는 독립적으로 수소 또는 -C(O)-O-B이며;

R₀는 약 2 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 1 내지 약 50개 친수성 기가 개재되거나 이에 의해 치환되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 상기 친수성 기는 하이드록실, 아미노, 에테르 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1: 10이며, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 친수성 기를 가지며, 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;

각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:

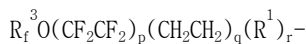
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



여기서,

R_f¹ 및 R_f² 각각은 C₁ - C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

R_f³은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C₁ 내지 C₇ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

t는 1 내지 약 10의 정수이며;

p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;

r은 0 또는 1이며;

R¹은 -S(CH₂)_t-로부터 선택된 2가 라디칼이며;

단,

m이 1일 때, n은 1이며;

m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;

d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_0 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소와 친수성 기는 상이한 탄소 원자에 결합됨).

청구항 2

제1항에 있어서, 1) m은 1이고, n은 1이며, A는 $-C(O)-O-R_f$ 이거나; 또는 2) m은 2이고, n은 0이고, A는 수소인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 질소는 약 40 몰% 내지 100 몰% 염류화되는 조성물.

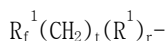
청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 1) R_0 는 2 내지 약 10개 탄소 원자를 가지며, 하나의 하이드록실, 에테르 또는 3차 아미노기가 개재되거나 이에 의해 치환되는, 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이거나; 또는 2) R_0 는 약 10 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 약 5 내지 약 50개 에테르 산소 원자가 개재된, 선형 또는 분지형 지방족 기 또는 그 조합이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 약 1:2 내지 약 1:3이며, 여기서 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, B는 하기 화학식 IIa인 조성물:

[화학식 IIa]



(여기서,

R_f^1 은 C_4 내지 C_6 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

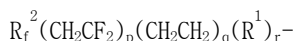
t는 2 내지 4이며;

r은 0임).

청구항 6

제1항에 있어서, B는 하기 화학식 IIb인 조성물:

[화학식 IIb]



(여기서,

R_f^2 은 C_4 내지 C_6 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

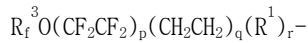
p 및 q는 각각 독립적으로 1 또는 2이며;

r은 0임).

청구항 7

제1항에 있어서, B는 하기 화학식 IIc인 조성물:

[화학식 IIc]



(여기서,

R_f³은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C₃ 내지 C₇ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

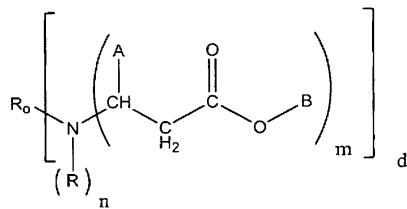
p 및 q 는 각각 독립적으로 1 또는 2이며;

 $r \neq 0$ 임).

청구항 8

하기 화학식 I의 조성물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질의 표면 장력을 낮추는 방법:

[화학식 I]



(여기서,

m 과 d 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

n 은 독립적으로 0 또는 1이며;

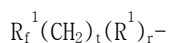
각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기이며;

A는 독립적으로 수소 또는 $-C(=O)-O-B$ 이며;

R₀는 약 2 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 1 내지 약 50개 친수성 기가 개재되거나 이에 의해 치환되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 상기 친수성 기는 하이드록실, 아미노, 에테르 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1: 10이며, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 친수성 기를 가지며, 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;

각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:

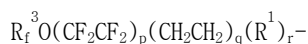
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



여기서,

R_f^1 및 R_f^2 각각은 $C_1 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

R_f^3 은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C_1 내지 C_7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

t는 1 내지 약 10의 정수이며;

p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;

r은 0 또는 1이며;

R^1 은 $-S(CH_2)_t-$ 로부터 선택된 2가 라디칼이며;

단,

m이 1일 때, n은 1이며;

m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;

d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_0 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소와 친수성 기는 상이한 탄소 원자에 결합됨).

청구항 9

제8항에 있어서, 매질은 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, 납땀제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행굼 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 또는 결합제인 방법.

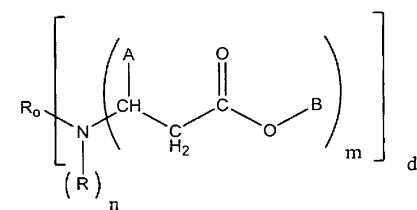
청구항 10

제8항에 있어서, 화학식 I의 조성물은 매질과의 접촉 전에 기재에 적용되는 방법.

청구항 11

하기 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을, 기재 상에의 침착 전에 코팅 베이스에 첨가하는 단계를 포함하는, 내블로킹성(resistance to blocking), 개방 시간 연장 및 개선된 레벨링(leveling)을 코팅된 기재에 제공하는 방법:

[화학식 I]



(여기서,

m과 d는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

n은 독립적으로 0 또는 1이며;

각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_4 알킬기이며;

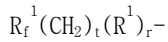
A는 독립적으로 수소 또는 $-C(O)-O-B$ 이며;

R_0 는 약 10 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 약 5 내지 약 50개 에테르 산소 원자가 개재된, 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 약 1:2 내지 약

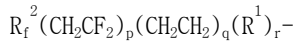
1:3이며, 여기서 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;

각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:

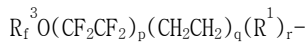
[화학식 IIa]



[화학식 IIb]



[화학식 IIc]



여기서,

R_f^1 및 R_f^2 각각은 $C_1 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;

R_f^3 은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C_1 내지 C_7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

t는 1 내지 약 10의 정수이며;

p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;

r은 0 또는 1이며;

R^1 은 $-S(CH_2)_t-$ 로부터 선택된 2가 라디칼이며;

단,

m이 1일 때, n은 1이며;

m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;

d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_o 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소와 친수성 기는 상이한 탄소 원자에 결합됨).

청구항 12

제11항에 있어서, 코팅 조성물은 수-분산된 코팅, 알키드 코팅, 타입(Type) I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 바닥 광택제인 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명의 기술분야는 불소화합물계 계면활성제의 합성 및 사용에 관한 것이다.

배경기술

<2> 불소화합물계 사슬을 갖는 계면활성제와 표면 처리제의 경우, 보다 긴 퍼플루오로알킬 사슬은 주어진 농도에서 더 높은 백분율의 불소를 함유하며 전형적으로 보다 양호한 성능을 제공한다. 그러나, 보다 긴 퍼플루오로알킬 사슬로부터 유도된 플루오르화 물질은 보다 고가이다. 따라서, 동일하거나 더 높은 성능을 전달하면서 불소 함량을 감소시키는 것이 바람직하다. 불소 함량의 감소는 비용을 감소시킬 것이지만, 제품 성능을 유지하는 것이 필요하다.

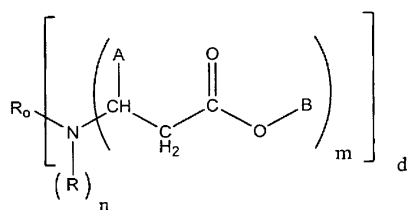
<3> 미국 특허 제3,719,698호는 천(fabric)을 위한 방수 및 방유성 마감제로서 유용한 첨가 생성물을 제공하기 위한 일차 알킬 아민과 2 당량의 플루오르화 아크릴레이트-유형 에스테르의 반응을 개시한다.

<4> 계면활성제 성능을 개선하고 불소 효율을 증가시켜, 즉 계면활성제의 효율 또는 성능을 증진시켜, 동일한 수준의 성능을 달성하기 위해 더 낮은 비율의 고가의 불소 성분이 요구되도록 하는 것, 또는 동일한 수준의 불소를 사용하여 보다 양호한 성능을 갖는 것이 바람직하다. 현재의 상업적 제품과 유사한 성능을 갖지만 보다 짧은 퍼플루오로알킬 테일(tail)을 갖는 계면활성제가 특히 바람직할 것이다. 본 발명은 그러한 계면활성제를 제공한다.

<5> 발명의 개요

<6> 본 발명은 하기 화학식 I의 조성물을 포함한다:

화학식 I



<7>

<8> 여기서,

<9> m과 d는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

<10> n은 독립적으로 0 또는 1이며;

<11> 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₄ 알킬기이며;

<12> A는 독립적으로 수소 또는 -C(O)-O-B이며;

<13> R_o는 약 2 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 1 내지 약 50개 친수성 기가 개재되거나 이에 의해 치환되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 상기 친수성 기는 하이드록실, 아미노, 에테르 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1: 10이며, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 친수성 기를 가지며, 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;

<14> 각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:

화학식 IIa

<15> R_f¹(CH₂)_t(R¹)_r-

화학식 IIb

<16> R_f²(CH₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q(R¹)_r-

화학식 IIc

<17> R_f³O(CF₂CF₂)_p(CH₂CH₂)_q(R¹)_r-

<18> 여기서,

<19> R_f¹ 및 R_f² 각각은 C₁ - C₆ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;

<20> R_f³은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C₁ 내지 C₇ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알

킬기이며;

<21> t는 1 내지 약 10의 정수이며;

<22> p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;

<23> r은 0 또는 1이며;

<24> R^1 은 $-S(CH_2)_t-$ 로부터 선택된 2가 라디칼이며;

<25> 단,

<26> m이 1일 때, n은 1이며;

<27> m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;

<28> d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_o 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소와 친수성 기는 상이한 탄소 원자에 결합된다.

<29> 본 발명은 상기에 정의된 화학식 I의 조성물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질의 표면 장력을 낮추는 방법을 추가로 포함한다.

<30> 본 발명은 전술된 화학식 I의 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을, 기재(substrate) 상에의 침착 전에 코팅 베이스(base)에 첨가하는 단계를 포함하는, 내블로킹성(resistance to blocking), 개방 시간 연장 및 레벨링(leveling)을 코팅된 기재에 제공하는 방법을 추가로 포함하며, 여기서 R_o 는 R_o^1 이며, 여기서 R_o^1 은 약 5 내지 약 50개 에테르 산소 원자가 개재된 약 10 내지 약 100개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 지방족 기 또는 그 조합이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 약 1:2 내지 약 1:3이며, 여기서 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는다.

<31> 본 발명은 R_o 가 R_o^1 이라는 조건부로 전술된 화학식 I의 조성물이 적용된 기재를 추가로 포함한다.

발명의 상세한 설명

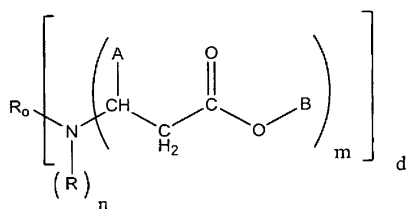
<32> 본 명세서에서 모든 상표명은 대문자로 나타내어진다.

<33> 본 명세서에서 인용된 모든 특허는 본 명세서에 참고로 포함된다.

<34> 본 발명은 입수가 가능한 상업적 제품에 비하여 증가된 불소 효율을 갖는 계면활성제를 제공한다. 동일한 수준의 성능을 달성하기 위하여 더 낮은 비율의 불소가 요구되거나, 동일한 수준의 불소를 이용하여 보다 양호한 성능이 얻어진다. 이는 본 발명의 화합물이 보다 짧은 퍼플루오로알킬기를 함유한다는 점에서 달성된다.

<35> 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물을 포함한다:

<36> [화학식 I]



<37>

<38> 여기서,

<39> m과 d는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이며;

<40> n은 독립적으로 0 또는 1이며;

<41> 각각의 R은 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_4 알킬기이며;

<42> A는 독립적으로 수소 또는 $-C(O)-O-B$ 이며;

- <43> R_0 는 약 2 내지 약 100개 탄소 원자를 가지며, 1 내지 약 50개 친수성 기가 개재되거나 이에 의해 치환되는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합이며, 상기 친수성 기는 하이드록실, 아미노, 에테르 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1: 10이며, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 0개 또는 하나의 친수성 기를 가지며; 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않으며;
- <44> 각각의 B는 독립적으로 하기 화학식 IIa, 화학식 IIb 또는 화학식 IIc의 1가 기이며:
- <45> [화학식 IIa]
- <46> $R_f^1(CH_2)_t(R^1)_r-$
- <47> [화학식 IIb]
- <48> $R_f^2(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-$
- <49> [화학식 IIc]
- <50> $R_f^3O(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-$
- <51> 여기서,
- <52> R_f^1 및 R_f^2 각각은 $C_1 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며;
- <53> R_f^3 은 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C_1 내지 C_7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이며;
- <54> t는 1 내지 약 10의 정수이며;
- <55> p와 q는 각각 독립적으로 1 내지 약 3의 정수이며;
- <56> r은 0 또는 1이며;
- <57> R^1 은 $-S(CH_2)_t-$ 로부터 선택된 2가 라디칼이며;
- <58> 단,
- <59> m이 1일 때, n은 1이며;
- <60> m이 2일 때, n은 0이며, A는 수소이며, d는 1이며;
- <61> d가 2일 때, m은 1이며, A는 $-C(O)-O-B$ 이며, R_0 는 적어도 3개의 탄소 원자를 가지며, 질소 원자와 친수성 기는 상이한 탄소 원자에 결합된다.
- <62> R_0 기 내에서, 친수성 기 대 탄소 원자의 비는 약 1:1.1 내지 약 1:10이다. 바람직하게는, 이 비는 약 1:1.1 내지 약 1:5이며, 더 바람직하게는 약 1:1.1 내지 약 1:4이다.
- <63> R_0 기 내에서, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 0개 또는 하나의 친수성 기를 가지며, 친수성 기들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는다. 이는 임의의 친수성 기들 사이에 공유 결합이 전혀 존재하지 않지만, 친수성 기들 사이의 수소 결합은 가능함을 의미한다. 예를 들어, 수소 결합은 친수성 하이드록실기와 에테르 산소 사이에 존재할 수 있다. 그러나, 공유 산소-산소 결합과 산소-질소 결합은 존재하지 않는다(없다).
- <64> 본 발명의 일 실시 형태는 본 명세서에서 하기 화학식 Ia로 표시되는, m이 2이고, n이 0이며, A는 수소이고, d는 1인 상기에서 정의된 화학식 I의 조성물이다.

화학식 Ia

- <65> $R_0-N-[CH_2CH_2CO_2B]_2$

<66> 이들 물질은 하기 반응 도식 1의 경로 A에 따라 플루오르화 아크릴레이트 에스테르에 일차 아민인 R_0-NH_2 를 첨가하여 제조된다. 모노아민은 원하는 화학식 Ia의 생성물을 제공하기 위하여 약 2 당량의 플루오르화 아크릴레이트 에스테르를 필요로 한다. 첨가 반응은 전형적으로 용매 또는 추가의 촉매 없이 달성될 수 있다. 그러나, 용매, 예를 들어 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 아세토니트릴, 또는 다른 적합한 용매가 사용될 수 있다. 필요하다면, 촉매, 예를 들어 트라이에틸 아민과 같은 3차 아민이 사용될 수 있다. 바람직하게는 첨가 반응은 승온, 예를 들어 40 내지 80℃에서 실시된다. 첨가 반응의 생성물은 보통 약 80 내지 약 92%의 화학식 Ia의 비스-부가물을 포함하며, 이때 나머지는 모노-부가물 중간체, 및 잔류 플루오르화 아크릴레이트이다. 기체 크로마토그래피(GC)를 이용하여 반응 및 생성물의 순도를 모니터링한다.

<67> 반응 도식 1

<68> 경로 A

<69> $R_0NH_2 + CH_2=CHCO_2B \rightarrow R_0NHCH_2CH_2CO_2B$

<70> $R_0NHCH_2CH_2CO_2B + CH_2=CHCO_2B \rightarrow R_0-N-[CH_2CH_2CO_2B]_2$ (Ia)

<71> 경로 B

<72> $R_0(NH_2)_d + BO_2CCH=CHCO_2B \rightarrow R_0-[NHCH(CO_2B)CH_2CO_2B]_d$ (Ib)

<73> 본 발명의 다른 실시 형태는 본 명세서에서 화학식 Ib로 표시되는, m이 1이고, n이 1이고, A는 $-C(O)-O-B$ 인 화학식 I의 조성물이다.

화학식 Ib

<74> $R_0-[NHCH(CO_2B)CH_2CO_2B]_d$

<75> 이들 물질은 상기 반응 도식 1에서 개요를 나타낸 경로 B에 따라 말레이이트 에스테르에 일차 아민인 $R_0-(NH_2)_d$ 를 첨가하여 제조된다. 화학식 Ib의 원하는 생성물을 제공하기 위하여, 모노아민(여기서, d는 1)은 약 1 당량의 플루오르화 말레이이트 에스테르를 필요로 하며; 다이아민(여기서, d는 2)은 약 2 당량의 플루오르화 말레이이트 에스테르를 필요로 한다. 바람직한 반응 조건은 화학식 Ia의 조성물에 대해 전술된 것들이다. 첨가 반응은 액체 크로마토그래피/질량분광법(liquid chromatography/mass spectrometry, LC/MS) 또는 기체 크로마토그래피(gas chromatography, GC)에 의해 모니터링될 수 있다.

<76> 본 발명의 다른 실시 형태는 질소(또는 d가 2일 때는 질소들)가 약 40 몰% 내지 100 몰% 염류화된(salinized) 화학식 I의 조성물이다. "질소가 약 40 몰% 내지 100 몰% 염류화된"이라는 용어는 화학식 I의 질소 원자가 양성자화되거나 알킬화된 형태 또는 부분적으로 양성자화되거나 부분적으로 알킬화된 형태로 존재할 수 있음을 의미한다. 화학식 I의 질소의 염류화는 화학식 I의 조성물에 유용한 수 분산성 및/또는 용해성 특성을 제공한다. 부분적으로 또는 완전히 염류화된 화학식 I의 조성물을 제공하기 위한 편리하고 바람직한 접근은 조성물에 산을 첨가하는 것을 포함한다. 그러한 산의 예는 염산, 브롬화수소산, 황산, 질산, 인산, 아세트산, 포름산, 프로피온산 또는 락트산이다. 바람직하게는, 아세트산이 사용되며, 바람직하게는 질소(들)는 완전히 염류화된다. 바람직하게는 물이 산을 위한 용매로서 존재한다. 완전한 염류화는 화학식 I의 조성물의 당량을 기준으로, 질소 당 약 1 내지 약 2 당량의 산을 사용하여 달성될 수 있다.

<77> 부분적 또는 완전한 염류화는 본 발명의 조성물을 정제하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 아세트산은 조성물에 첨가되어, 헥산과 같은 용매로 추출되는 산 용액을 형성한다. 용매 추출은 잔류 플루오르화 아크릴레이트 또는 플루오르화 말레이이트 에스테르를 제거하여서, 본 발명의 조성물의 순도를 증가시키기 위해 사용된다.

<78> 본 발명의 다른 실시 형태는, d는 1이고 R_0 는 하나의 하이드록실, 에테르 또는 3차 아미노기가 개재되거나 이에 의해 치환된, 약 2 내지 약 10개 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족 기 또는 그 조합인 화학식 I의 조성물이다. 화학식 I의 이들 조성물이 바람직하며, R_0 -가 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 Ia의 것들이 특히 바람직하다:

<79> $-CH_2CH_2CH_2OH$;

- <80> $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$;
- <81> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- <82> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- <83> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- <84> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- <85> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- <86> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$;
- <87> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; 및
- <88> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.
- <89> 이들 조성물은 그들의 염류화 형태로 수성 매질에서 계면활성제로서 유용하다.
- <90> 다른 바람직한 화학식 I의 조성물은 R_0 가 R_0^1 인 것들이다. R_0^1 은 R_0 의 서브세트(subset)이며, 약 5 내지 약 50개 에테르 산소가 개재된 약 10 내지 약 100개 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 5 내지 약 20개 에테르 산소가 개재된 약 20 내지 40개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 지방족 기 또는 그 조합이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 약 1:2 내지 약 1:4이며, 더 바람직하게는 약 1:2 내지 약 1:3이며, 여기서 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는다. 이들 조성물 내에서, 바람직하게는 R_0^1 은 $-\text{NH}_2$ 기가 각각의 원자기를 차지할 때의 분자량이 약 200 내지 약 2200이고, 수 용해도가 1 중량%, 더 바람직하게는 5 중량% 이상이다. 이들 물질은 플루오르화 아크릴레이트 및 플루오르화 말레이이트와의 아민-중결된 폴리옥시알킬렌의 반응에 의해 제공된다.
- <91> 화학식 Ia 및 화학식 Ib의 조성물들의 형성에 유용한 아민-중결된 폴리옥시알킬렌은 아민-중결된 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(mPEGNH₂) 또는 아민 중결된 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜 삼중블록(triblock) 모노메틸 에테르(mPEG-PPG-PEG-NH₂)를 포함한다. 이들은 뷔크만(Bückmann) 등 (문헌 [Makromol. Chem. 182, p. 1379-1384, 1981])에 의해 개시된 바와 같이 상응하는 하이드록실 중결된 모노메틸 에테르를 티오닐 브로마이드로 처리하고 이후에 암모니아로 처리함으로써 입수가능하다. 유사한 방식으로, 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 공중합체의 아민 중결된 모노메틸 에테르가 또한 입수가능하다. 이들 물질의 상업적인 예는 미국 유타주 솔트레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미칼(Huntsman Chemical)로부터의 제파민(JEFFAMINE) 폴리옥시알킬렌아민 XTJ-505 및 XTJ-506과, 미국 유타주 솔트레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미칼로부터 입수가능하며 서폰아민(SURFONAMINE) L-55로 또한 알려진 개발 샘플 XTJ-580이다.
- <92> 화학식 Ib의 조성물의 형성에 유용한 다른 아민-중결된 폴리옥시알킬렌은 아민-중결된 폴리에틸렌 글리콜 에테르(NH₂-PEG-NH₂), 아민 중결된 폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜 삼중블록 에테르(NH₂-PEG-PPG-PEG-NH₂) 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 아민 중결된 랜덤 공중합체를 포함한다. 이들은 상응하는 하이드록실 중결된 중합체를 티오닐 클로라이드와 암모니아로 처리하여 합성함으로써 입수가능하다. 이들 물질의 상업적 예는 미국 유타주 솔트레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미칼로부터 입수가능한 제파민 폴리옥시알킬렌아민 ED-600 (XTJ-500, MW 600), ED-900 (XTJ-501, MW 900), ED-2003 (XTJ-502, MW 2000), 및 HK-511 (MW 220)이다.
- <93> 바람직하게는 아민-중결된 폴리옥시알킬렌은 약 5 내지 약 20 반복 단위를 가지며, 더 바람직하게는 약 10 내지 약 20 반복 단위를 갖는다. 본 발명의 조성물의 제조를 위한 바람직한 아민-중결된 폴리옥시알킬렌은 1 중량%의 수 용해도, 더 바람직하게는 5 중량% 이상의 수 용해도를 갖는다. 이들 물질은 전형적으로 주로 폴리에틸렌 글리콜(PEG)계이며, 따라서 폴리프로필렌 글리콜(PPG)계 물질보다 더 친수성이다.
- <94> R_0 가 R_0^1 인 화학식 Ia 및 화학식 Ib의 조성물은 대략 중성 내지 약염기성인 pH, 예를 들어 약 6의 pH와 약 9의

pH 사이, 및 그 이상의 수성 매질에서 양호한 계면활성제 특성을 나타낸다. 따라서, 이들은 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 그 혼합물을 사용하는 많은 라텍스-기반 제형을 비롯한 매우 다양한 상업적 제형에서 계면활성제와 표면 처리제로서 유용하다.

<95> 본 발명의 다른 실시 형태는 B가 $R_f^1(CH_2)_t(R^1)_r-$ (화학식 IIa)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 I의 조성물이다. 이 실시 형태에서, 바람직하게는 R_f^1 은 $C_4 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며, t는 약 2 내지 약 4이며, r은 0이다.

<96> 본 발명의 다른 실시 형태는 B가 $R_f^2(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-$ (화학식 IIb)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 I의 조성물이다. 이 실시 형태에서, 바람직하게는 R_f^2 는 $C_4 - C_6$ 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며, p 및 q는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, r은 0이다.

<97> 본 발명의 다른 실시 형태는 B가 $R_f^3O(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_q(R^1)_r-$ (화학식 IIc)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화학식 I의 조성물이다. 이 실시 형태에서, 바람직하게는 R_f^3 은 선택적으로 1, 2 또는 3개의 에테르 산소 원자가 개재된, C_3 내지 C_7 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬이며, p 및 q는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, r은 0이다.

<98> 본 발명의 화학식 Ia의 조성물을 형성하는 데 유용한 플루오르화 아크릴레이트는 미국 특허 제3,282,905호 및 유럽 특허 제1632542 A1호에 개시된 바와 같은 절차를 사용하여, 아크릴산을 이용한 에스테르화에 의해 상응하는 플루오르화 알코올로부터 제조된다. 대안적으로, 플루오르화 아크릴레이트 에스테르는 미국 특허 제3,890,376호에 개시된 절차에 따라 상응하는 니트레이트 에스테르로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 화학식 Ib의 조성물을 형성하는 데 유용한 플루오르화 말레이트는 말레산 무수물의 에스테르화에 의해 상응하는 플루오르화 알코올로부터 제조된다.

<99> 본 발명에 유용한 플루오르화 아크릴레이트 및 플루오르화 말레이트를 형성하는 데 유용한 플루오르화 알코올은 화학식 IIIa, 화학식 IIIb 및 화학식 IIIc의 것들을 포함한다:

화학식 IIIa

<100> $R_f^1(CH_2)_tOH$

화학식 IIIb

<101> $R_f^2(CH_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_qOH$

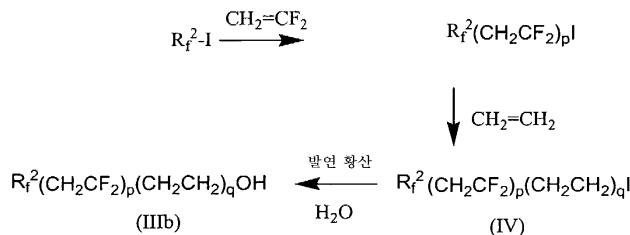
화학식 IIIc

<102> $R_f^3O(CF_2CF_2)_p(CH_2CH_2)_qOH$

<103> 화학식 IIIa에서, 퍼플루오로알킬기는 바람직하게는 선형이지만, 분지쇄 퍼플루오로알킬기를 함유한 조성물이 적합하다. t = 2이고, R_f^1 이 2 또는 6개 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬에탄올은 구매가능한 퍼플루오로알킬 에탄올의 텔로머(telomer) 혼합물의 분별증류에 의해 입수가능하다. 구매가능한 화학식 IIIa의 특정 플루오르화 알코올은 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로-1-헥산올 및 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로-1-옥탄올을 포함한다.

<104> R_f^2 가 1 내지 6개 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기인 화학식 IIIb의 플루오르화 텔로머 알코올은 반응 도식 2에 따른 합성에 의해 입수가능하다.

<105> 반응 도식 2



<106>

<107> 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 요오다이드를 이용한 비닐리덴 플루오라이드(VDF)의 텔로머화는 잘 알려져 있으며, 구조식 $R_f^2(CH_2CF_2)_pI$ - 여기서, p는 1 이상이며 R_f^2 는 C1 내지 C6 퍼플루오로알킬기임 - 의 화합물을 생성한다. 예를 들어, 문헌[Balague, et al, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Fluor. Chem. (1995), 70(2), 215-23]; 및 문헌 [Montefusco, et al, "Original Vinylidene Fluoride-Containing Acrylic Monomers as Surface Modifiers in Photopolymerized Coatings", Macromolecules (2004), 37(26), 9804-9813]을 참조한다. 특정 텔로머 요오다이드는 분별 증류에 의해 분리된다. 텔로머 요오다이드는 미국 특허 제3,979,469호에 개시된 절차에 의해 에틸렌으로 처리되어, q가 1 내지 3 이상인 텔로머 에틸렌 요오다이드 (IV)를 제공할 수 있다. 텔로머 에틸렌 요오다이드 (IV)는 국제특허공개 WO 95/11877호에 개시된 절차에 따라 발연 황산(oleum)으로 처리되고 가수분해되어 상응하는 텔로머 알코올 (IIIb)를 제공할 수 있다. 대안적으로, 텔로머 에틸렌 요오다이드 (IV)는 N-메틸 포름아미드로 처리되고 이후에 에틸 알코올/산 가수분해로 처리될 수 있다.

<108> 비닐리덴 플루오라이드와 에틸렌의 텔로머화로부터 유도되고 본 발명에 유용한 플루오르화 아크릴레이트를 형성하는 데 유용한 플루오르화 텔로머 알코올 (IIIa) 및 플루오르화 텔로머 알코올 (IIIb)의 구체적인 예는 표 1A에 열거된 것들을 포함한다. 표 1A와 표 1B에서 그리고 본 명세서의 실시예에서, 특정 알코올의 목록에서 언급된, 기 C_3F_7 , C_4F_9 , 및 C_6F_{13} 은 달리 구체적으로 표시되지 않는다면 선형 퍼플루오로알킬기를 말한다.

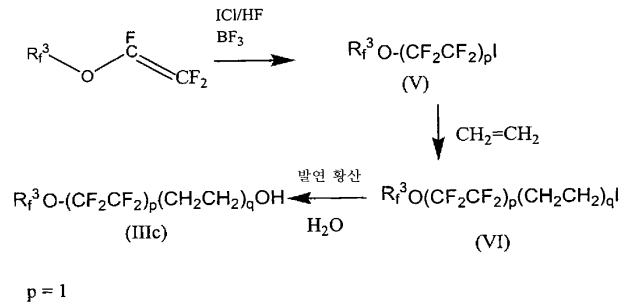
표 1A

화합물	구조식
A1	$C_4F_9CH_2CH_2OH$,
A2	$C_4F_9(CH_2CH_2)_2OH$,
A3	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$,
A4	$C_6F_{13}(CH_2CH_2)_2OH$,
A5	$C_6F_{13}(CH_2CH_2)_3OH$,
A6	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$,
A7	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,
A8	$C_4F_9(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$,
A9	$C_4F_9CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$,
A10	$C_4F_9(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$,
A11	$C_6F_{13}CH_2CF_2CH_2CH_2OH$,
A12	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2CH_2CH_2OH$,
A13	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_3CH_2CH_2OH$,
A14	$C_6F_{13}CH_2CF_2(CH_2CH_2)_2OH$,
A15	$C_6F_{13}(CH_2CF_2)_2(CH_2CH_2)_2OH$.

<109>

<110> p = 1이고 R_f^3 이 1, 2, 또는 3개 에테르 산소 원자가 선택적으로 개재된 2 내지 7개 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기인 화학식 IIIc의 플루오르화 알코올은 반응 도식 3에 따른 합성에 의해 입수가능하다.

<111> 반응 도식 3



<112>

<113> 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드 (V)는 출발 물질로서 퍼플루오로알킬 비닐 에테르를 이용하여, 미국 특허 제 5,481,028호의 실시예 8에 개시된 절차에 의해 제조된다. 도식 2의 두번째 반응에서, 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드 (V)는 승온과 승압에서 과량의 에틸렌과 반응하여 텔로머 에틸 요오다이드 (VI)를 제공한다. 에틸렌의 첨가는 열적으로 실시될 수 있지만, 적합한 촉매의 사용이 바람직하다. 바람직하게는, 촉매는 벤조일 퍼옥사이드, 아이소부티로일 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드, 또는 아세틸 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드 촉매이다. 더 바람직하게는 퍼옥사이드 촉매는 벤조일 퍼옥사이드이다. 반응의 온도는 제한되지 않지만, 110℃ 내지 130℃ 범위의 온도가 바람직하다. 반응 시간은 촉매와 반응 조건에 따라 변할 수 있지만, 24시간(h)이 적당한 것으로 밝혀졌다. 생성물은 최종 생성물로부터 미반응 출발 물질을 분리하는 임의의 수단에 의해 정제되지만, 증류가 바람직하다. 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드의 몰 당 약 2.7 몰의 에틸렌, 110℃의 온도 및 자생 압력, 24시간의 반응 시간, 그리고 증류에 의한 생성물의 정제를 사용하여 이론치의 최대 80%의 만족스러운 수율을 얻었다. 퍼플루오로알킬에테르 에틸 요오다이드 (VI)는 국제특허공개 WO 95/11877호에 개시된 절차에 따라 발연 황산으로 처리되고 가수분해되어 상응하는 알코올 (IIIc)를 제공한다. 대안적으로, 퍼플루오로알킬에테르 에틸 요오다이드는 N-메틸 포름아미드로 처리되고 이후에 에틸 알코올/산 가수분해로 처리된다.

<114> p가 2 또는 3인 화학식 IIIc의 고급 동족체는 p가 1인 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드 (V)를 이용하여 테트라플루오로에틸렌을 텔로머화하고, 이후에 증류에 의해 특정 텔로머를 단리하며, 이어서 에틸렌으로 텔로머화하여 입수가 가능하다. 텔로머 에틸렌 요오다이드의 고급 동족체(q가 2 또는 3임)는 고압에서 과량의 에틸렌과의 반응에 의해 입수가 가능하다.

<115> 본 발명에 유용한 플루오르화 아크릴레이트와 말레이이트를 형성하는 데 유용한 플루오르화 알코올 (IIIc)의 구체적인 예는 표 1B에 열거된 것들을 포함한다.

표 1B

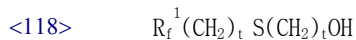
화합물	구조식
B1	C ₂ F ₅ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B2	C ₂ F ₅ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B3	C ₃ F ₇ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B4	C ₃ F ₇ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B5	C ₄ F ₉ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B6	C ₄ F ₉ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B7	C ₆ F ₁₃ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B8	C ₆ F ₁₃ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B9	CF ₃ OCF(CF ₃)CF ₂ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B10	CF ₃ OCF(CF ₃)CF ₂ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B11	C ₂ F ₅ OCF(CF ₃)CF ₂ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B12	C ₂ F ₅ OCF(CF ₃)CF ₂ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B13	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CF ₂ OCF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ OH,
B14	C ₃ F ₇ OCF(CF ₃)CF ₂ O(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH.

<116>

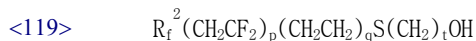
<117> 본 발명의 다른 실시 형태는 화학식 IIa, 화학식 IIb 및 화학식 IIc 내에서, r이 1이며 R¹이 -S-(CH₂)_t-로부터 선택된 2가 라디칼인 화학식 I의 조성물이다. 이는 본 발명의 조성물에 선택적으로 존재하는 연결기이다. 이

실시 형태에서, 연결기의 황 원자는 탄소 원자에만 결합된다. r 이 1인 플루오르화 말레이이트 및 플루오르화 아크릴레이트를 형성하는 데 유용한 플루오르화 알코올은 화학식 VIIa, 화학식 VIIb 및 화학식 VIIc의 것들을 포함한다:

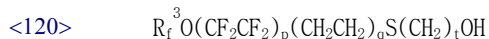
화학식 VIIa



화학식 VIIb



화학식 VIIc



<121> 플루오르화 알코올 (VIIb) 및 플루오르화 알코올 (VIIc)는 오메가-메르캅토-알칸올, 예를 들어 2-메르캅토에탄올과의 반응에 의해, 각각 화학식 IV 및 화학식 VI의 에틸렌 요오다이드로부터의 합성에 의해 제조된다. 화학식 VIIa의 플루오르화 알코올은 구매가능한 $R_f^1(CH_2)_t$ 로부터 유사한 방식으로 입수가 가능하다.

<122> 화학식 I의 부분적으로 또는 완전히 염류화된 조성물은, 예를 들어 산성 또는 약산성 매질에서 유용한 계면활성제이다. 주위 온도에서 소정 기간에 걸쳐 약산성인 매질들에서의 표면 장력 안정성의 비교는 R_f 가 변할 수 있는 화학식 I의 조성물들이 하기 순서의 안정성을 가짐을 나타낸다: (IIb) > (IIc) > (IIa). 따라서, 최대의 계면활성제 안정성이 요구되는 응용의 경우, R_f 가 (IIb)인 화학식 I의 조성물이 바람직하다. 최소의 계면활성제 안정성이 바람직한 응용의 경우, 예를 들어, 분해성이 바람직한 일부 환경적 응용에서, R_f 가 (IIa)인 화학식 I의 조성물이 바람직하다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 우선 순위를 이해하는 목적을 위하여, 산성 매질에서의 안정성의 차이는 산성 매질에서 플루오르화 에스테르의 상이한 가수분해 안정성의 결과일 수 있다. 더욱이, 본 발명의 계면활성제를 이용함에 있어서, 소정 응용은 사용 전에 화학식 I의 조성물을 염류화시키는 것이 바람직할 수 있다.

<123> 본 발명은 상기에 정의된 화학식 I의 조성물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질의 표면 장력을 낮추는 방법을 추가로 포함한다. 매우 다양한 매질들 중 임의의 것이 본 발명의 방법에서의 사용에 적합하다. 전형적으로 매질은 액체이다. 적합한 매질의 예에는, 예를 들어 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, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행굼 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 또는 결합제가 포함된다. 매질에 본 발명의 조성물의 첨가는 본 발명의 조성물의 계면활성제 특성으로 인하여 매질의 표면 장력을 낮추게 된다. 본 발명의 조성물은 전형적으로 매질과 간단히 블렌딩되거나 매질에 첨가된다.

<124> 본 발명은 R_o 가 R_o^1 인 전술된 화학식 I의 하나 이상의 화학물을 포함하는 조성물을, 기재 상에의 침착 전에 코팅 베이스에 첨가하는 단계를 포함하는, 내블로킹성, 개방 시간 연장 및 레벨링을 코팅된 기재에 제공하는 방법을 추가로 포함한다. R_o^1 은 R_o 의 서브세트이며, 약 5 내지 약 50개 에테르 산소 원자가 개재된 약 10 내지 약 100개 탄소 원자의 선형 또는 분지형 지방족 기 또는 그 조합이며, 여기서 에테르 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 약 1:2 내지 약 1:3이며, 여기서 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 최대 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는다. R_o^1 기 내에서, 각각의 탄소 원자는 이에 결합된 0개 또는 하나의 에테르 산소 원자를 가지며, 에테르 산소 원자들 사이의 공유 결합은 존재하지 않는다. 이는 임의의 에테르 산소 원자들 사이에 공유 결합이 존재하지 않음을 의미한다. R_o 가 R_o^1 인 전술된 화학식 I의 조성물은 중성 또는 약염기성인 매질에서, 예를 들어 약 6의 pH로부터 약 9의 pH까지의 사이에서 계면활성제로서 유용하다.

- <125> 본 명세서에서 "코팅 베이스"라는 용어로 불리는 적합한 코팅 조성물은 알키드 코팅, 타입(Type) I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 수-분산된 코팅의 조성물 - 전형적으로 액체 제형임 - 을 포함하며, 기재 표면 상에 지속적인 필름을 형성할 목적을 위해 기재에 적용된다. 이들은 종래의 페인트, 착색제(stain), 및 유사한 코팅 조성물이다.
- <126> 본 명세서에 사용되는 "알키드 코팅"이라는 용어는 알키드 수지계의 종래의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅(clear coating), 또는 착색제를 의미한다. 알키드 수지는 불포화 지방족 산 잔기를 함유한 복합 분지형 및 가교결합된 폴리에스테르이다. 종래의 알키드 코팅은 결합제 또는 필름-형성 성분으로서 경화 또는 건조 알키드 수지를 이용한다. 알키드 수지 코팅은 건조 오일로부터 유도된 불포화 지방족 산 잔기를 함유한다. 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. 제형된 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 용매에서 사실상 불용성이다. 그러한 건조 오일은 오일계 코팅을 위한 원료 물질로서 사용되었으며 문헌에 개시된다.
- <127> 이하에서 사용되는 "우레탄 코팅"이라는 용어는 타입 I 우레탄 수지계의 종래의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 의미한다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리아이소시아네이트, 통상적으로 톨루엔 다이아이소시아네이트와 건조 오일 산의 다가 알코올 에스테르의 반응 생성물을 함유한다. 우레탄 코팅은 ASTM D-1에 의해 5개의 카테고리로 분류된다. 타입 I 우레탄 코팅은 앞서 인용된 문헌[Surface Coatings Vol. I]에 개시된 사전-반응된 자가산화성 결합제를 함유한다. 이들은 또한 우르알키드, 우레탄-개질 알키드, 오일-개질 우레탄, 우레탄 오일, 또는 우레탄 알키드로서 알려져 있으며, 폴리우레탄 코팅의 최대 규모 카테고리이며, 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 포함한다. 경화된 코팅은 결합제 내의 불포화 건조 오일 잔기의 공기 산화와 중합화에 의해 형성된다.
- <128> 이하에서 사용되는 "불포화 폴리에스테르 코팅"이라는 용어는 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 젤 코트 제형으로서, 필요하다면 개시제와 촉매를 함유하고 단량체에 용해되며 불포화 폴리에스테르 수지계인 종래의 액체 코팅을 의미한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 1,2-프로필렌 글리콜 또는 1,3-부틸렌 글리콜과 같은 글리콜과 무수물 형태의 말레산 (또는 말레산 및 포화산, 예를 들어 프탈산)과 같은 불포화산의 축합 중합으로부터 얻어진 생성물을 불포화 예비중합체로서 함유한다. 불포화 예비중합체는 사슬 내에 불포화를 포함한 선형 중합체이다. 이는 적합한 단량체, 예를 들어 스티렌에 용해되어 최종 수지를 생성한다. 필름은 자유 라디칼 메커니즘에 의해 선형 중합체와 단량체의 공중합화에 의해 생성된다. 자유 라디칼은 열에 의해, 또는 보다 통상적으로는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드의 첨가에 의해 생성되고, 별도로 포장되고 사용전에 첨가될 수 있다. 그러한 코팅 조성물은 종종 "젤 코트" 마감제로 불린다. 실온에서 코팅을 경화시키는 경우, 자유 라디칼로의 퍼옥사이드의 분해는 소정 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 방사선 공급원, 예를 들어 전자-빔 경화가 또한 사용된다.
- <129> 본 명세서에 사용되는 "수-분산된 코팅"이라는 용어는 수성상에 분산된 필름-형성 물질의 에멀전, 라텍스 또는 현탁액과 같은 필수 분산 성분으로서 물로 구성된 기재의 장식 또는 보호를 위해 의도된 코팅을 의미한다. "수-분산된 코팅"은, 많은 제형을 기술하고 전술된 분류의 구성원뿐만 아니라 다른 분류의 구성원을 포함하는 일반적인 분류이다. 수-분산된 코팅은 일반적으로 다른 일반적인 코팅 성분을 함유한다. 수-분산된 코팅은 착색된 코팅, 예를 들어 라텍스 페인트, 비착색된 코팅, 예를 들어 목재 실러(sealer), 착색제, 및 마감제, 석조 및 시멘트용 코팅, 및 수계 아스팔트 에멀전에 의해 예시되지만 이로 한정되지 않는다. 수 분산된 코팅은 선택적으로 계면활성제, 보호 콜로이드 및 증점제, 안료 및 증량제 안료, 방부제, 살균제, 동결-해동 안정제, 소포제, pH 조절제, 유착 보조제, 및 기타 성분을 함유한다. 라텍스 페인트의 경우, 필름 형성 물질은 아크릴레이트 아크릴, 비닐-아크릴, 비닐, 또는 그 혼합물의 라텍스 중합체이다. 그러한 수-분산된 코팅 조성물은 문헌[C. R. Martens in "Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings" (Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965)]에 개시된다.
- <130> 본 명세서에 사용되는 "건조된 코팅"이라는 용어는 코팅 조성물이 건조되거나 응고되거나 경화된 후 얻어진 최종 장식 및/또는 보호 필름을 의미한다. 그러한 최종 필름은 비제한적인 예에 대해, 경화, 유착, 중합, 상호침

투, 방사선 경화, UV 경화 또는 증발에 의해 달성될 수 있다. 최종 필름은 또한 건조 코팅에서처럼 건조된 최종 상태로 적용될 수 있다.

- <131> 블로킹은, 함께 가압될 때 또는 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 놓여질 때, 2개의 코팅된 표면이 바람직하지 않게 함께 점착하는 것이다. 블로킹이 일어날 때, 표면들의 분리는 한 표면 또는 양 표면 모두에서 코팅의 파괴를 초래할 수 있다. 따라서, 2개의 코팅된 표면이 접촉할 필요가 있는 많은 상황에서, 예를 들어 창문 프레임에서 개선된 내블로킹성이 유리하다.
- <132> "개방 시간 연장"이라는 용어는 액체 코팅 조성물 층이 랩 마크(lap mark), 브러시 마크, 또는 다른 적용 마크를 나타냄이 없이 액체 코팅 조성물의 인접 층 내로 블렌딩될 수 있는 기간을 의미하도록 본 명세서에 사용된다. 이는 습윤-에지(wet-edge) 시간으로 또한 불린다. 저 비점, 휘발성 유기 화합물질(VOC)을 함유한 라텍스 페인트는 고 비점 VOC 용매의 부족으로 인하여 필요한 개방 시간보다 더 짧은 개방 시간을 갖는다. 개방 시간 연장의 부족은 중첩 브러시 마크 또는 다른 마크와 같은 표면 결함을 야기할 것이다. 더 긴 개방 시간 연장은 코팅된 표면의 외양이 중요할 때 유리하며, 이는 코팅의 하나의 층과 코팅의 인접 층 사이의 중첩 영역에서 중첩 마크, 브러시 마크, 또는 다른 적용 마크를 남김이 없이 코팅의 적용을 허용하기 때문이다.
- <133> 코팅 베이스에 대한 첨가제로서 사용될 때, 상기에 정의된 바와 같은 R_0 가 R_0^1 인 화학식 I의 본 발명의 조성물은 이 조성물을 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반시킴으로써 코팅 베이스 또는 다른 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계식 교반기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 그러한 방법은 필요하지 않으며 최종 조성물을 사실상 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%, 더 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가 사용된다.
- <134> 본 발명의 조성물은 매우 다양한 매질에서 계면활성제로서 유용하다. 그러한 매질의 표면 특성을 변경시키는 것이 또한 유용하다. 예를 들어, 표면 장력, 레벨링, 개방 시간 연장, 및 블로킹과 같은 표면 특성은 본 발명의 조성물을 매질에 첨가함으로써 변경된다. 본 발명의 조성물은 현재의 상업 제품에 비하여 향상된 불소 효율을 갖는다. 본 조성물은 동일한 수준의 성능을 달성하기 위하여 더 적은 불소를 이용하여 표면 특성을 변경하는 이점을 제공하거나, 또는 종래 기술의 조성물과 동일한 수준의 불소를 이용하여 보다 양호한 성능을 제공한다.
- <135> 시험 방법
- <136> 하기 시험 방법이 본 발명의 실시예에서 사용되었다.
- <137> 시험 방법 1- 표면 장력 측정
- <138> 시험 방법 1A.
- <139> 계면활성제의 표면 장력 측정치를 제조자의 매뉴얼에 따라 사용된 자동화된 크뤼스(Krüss) 장력계 (모델 K11, 크뤼스 유에스에이(Krüß USA), 미국 펜실베이니아주 나자레스 소재)에서 윌헬미(Wilhelmy) 플레이트 방법을 이용하여 탈이온수 중 1 중량% 아세트산에서 측정하였다. 샘플을 1 중량% 농도로 처음에 제조하였으며 하기 시리즈로 탈이온수로 희석하였다: 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.0025, 0.001, 및 0.0005 중량%. 주어진 농도에서의 더 낮은 표면 장력 값은 개선된 표면 특성을 나타낸다.
- <140> 시험 방법 1B
- <141> 계면활성제의 표면 장력 측정치를 제조자의 매뉴얼에 따라 사용된 자동화된 크뤼스 장력계 (모델 K11, 크뤼스 유에스에이, 미국 펜실베이니아주 나자레스 소재) 또는 시그마(Sigma)70 장력계 (케이에스브이 인스트루먼츠 인크.(KSV Instruments Inc.), 미국 코네티컷주 먼로 소재)에서 윌헬미 플레이트 방법을 이용하여 새로운 밀리포어(MILLIPORE) 여과수에서 측정하였다. 밀리포어 필터는 미국 매사추세츠주 빌리리카 소재의 밀리포어 코포레이션(Millipore Corporation)으로부터 입수가 가능하다. 샘플을 1 중량% 농도로 처음에 제조하였으며 하기 시리즈로 희석하였다: 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.0025, 0.001, 및 0.0005 중량%. 모든 용기들을 먼저 수돗물로, 이어서 탈이온수로 완전히 세정 및 헹굼하고 나서, 밀리포어 여과수로 삼중으로 헹굼하였다. 측정 후, 비이커를 건조시키고, 5분 동안 플라즈마 세정 오븐에서 선택적으로 세정하였다.

- <142> 시험 방법 2 - 습윤 및 레벨링 시험
- <143> 샘플의 습윤 및 레벨링 능력에서 샘플의 성능을 시험하기 위하여, 샘플을 바닥 광택제(미국 펜실베이니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스(Rohm & Haas)에 의해 공급된 로플렉스(RHOPLEX) 3829를 사용하여 최종 시험 제형을 제조하였다)에 첨가하였으며, 패어낸 30.36 cm × 30.36 cm (12 인치 × 12 인치) 비닐 타일의 절반에 적용하였다. 시험될 계면활성제의 1 중량% 용액을 탈이온수에서의 희석에 의해 제조하였다. 제조자 프로토콜에 따라, 로플렉스 3829 제형 100 g 분액을 제조하고, 이어서 1 중량% 계면활성제 용액 0.75 g을 첨가하여 시험 바닥 광택제를 제공하였다.
- <144> 시험 광택제 3 ml 분액을 타일의 중앙에 두고, 어플리케이터를 이용하여 상부에서 바닥으로 퍼바르고, 마지막으로 어플리케이터를 이용하여 타일을 가로질러 큰 "X"를 그려 타일에 시험 바닥 광택제를 적용하였다. 타일을 30분 동안 건조시키고 총 5개의 코트를 적용하였다. 각각의 코트 후에, 타일 표면상의 광택제의 습윤 및 레벨링을 촉진하는 계면활성제의 능력에 대해 1 내지 5 척도(1은 최악, 5는 최상)로 타일에 등급을 매겼다. 등급을 하기 척도에 따라, 계면활성제가 첨가되지 않은 바닥 광택제로 처리된 타일의 비교에 기초하여 결정하였다:
- <145> 주관적인 타일 등급 척도
- <146> 1 필름의 불균일한 표면 커버리지(coverage), 유의한 줄무늬 형성(streaking) 및 표면 결함
- <147> 2 가시적인 줄무늬 형성 및 표면 결함, 타일의 에지로부터의 필름의 이탈
- <148> 3 많은 표면 결함과 줄무늬가 명백하지만, 대체로 필름은 타일 표면 전체를 코팅함
- <149> 4 적은 표면 결함 또는 줄무늬 형성
- <150> 5 가시적인 표면 결함 또는 줄무늬가 없음
- <151> 시험 방법 3 - 개방 시간 연장
- <152> 개방 시간은 적용된 액체 코팅 조성물 층이 랩 마크, 브러시 마크, 또는 다른 적용 마크를 나타냄이 없이 액체 코팅 조성물의 인접 층 내로 블렌딩될 수 있는 시간이다. 이는 습윤-에지 시간으로 또한 불린다. 저 VOC 라텍스 페인트는 고 비점 VOC 용매의 부족으로 인하여 필요한 개방 시간보다 짧은 개방 시간을 갖는다. 충분한 개방 시간의 부족은 중첩 브러시 마크 또는 다른 마크를 초래할 것이다. 개방 시간 시험은 본 명세서에 개시된 썸 프레스(thumb press) 방법으로 불리는, 잘 용인되는 산업 실무에 의해 수행된다. 대조군 샘플 및 시험될 샘플의 활성 성분 0.1%를 가진 샘플의 이중 스트립 강하 패널을 채용하였다. 시험될 코팅 조성물과 대조군은 동일한 코팅 조성물이었으며, 여기서 대조군은 시험될 첨가제를 함유하지 않았고 시험될 샘플은 첨가제로서 본 발명의 조성물을 함유하였다. 20 내지 25℃ 및 40 내지 60% 상대 습도에서 7 cm 닥터 블레이드를 이용하여 패널을 만들었다. 이어서 동일한 압력을 가진 이중 썸 프레스를 1 내지 2분 간격으로 각각의 샘플에 나란히 적용하였다. 중점은 썸에서 페인트 잔류물이 관찰되지 않을 때였다. 강하가 이루어진 때부터 중점까지의 시간을 개방 시간으로 기록하였다. 대조군과 첨가제를 함유한 샘플 사이의 퍼센트 차이를 퍼센트 개방 시간 연장으로 기록하였다. 본 발명의 조성물을 반광택 라텍스 페인트에서 시험하였다.
- <153> 시험 방법 4 - 건축용 라텍스 페인트의 내블로킹성
- <154> 본 명세서에 개시된 시험 방법은 본 명세서에 참고로 구체적으로 포함되는 ASTM D4946 - 89 - 건축용 페인트의 내블로킹성을 위한 표준 시험 방법 - 의 변형이다.
- <155> 시험될 페인트의 면-대-면 내블로킹성을 이 시험에서 평가하였다. 이 시험의 목적을 위하여, 블로킹은 2개의 페인팅된 표면들이 함께 가압되거나 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 위치될 때 상기 표면들이 바람직하지 않게 함께 점착하는 것으로 정의된다.
- <156> 시험될 페인트를 어플리케이터 블레이드를 이용하여 폴리에스테르 시험 패널 상에 캐스팅(casting)하였다. 모든 페인팅된 패널을 그리스(grease), 오일, 지문, 먼지 등과 같은 표면 오염으로부터 보호하였다. 전형적으로, 페인트를 캐스팅한 후 24 시간에 결과를 얻었다. 원하는 기간 동안에 시험 방법에서 규정된 대로 컨디셔닝된 방에서 패널을 컨디셔닝한 후, 페인팅된 시험 패널로부터 6개의 정사각형(3.8 cm × 3.8 cm)을 잘라냈다. 절단 섹션(3개의 쌍)을 시험될 페인트의 각각에 대하여 페인트 표면들이 면-대-면 상태이도록 위치시켰다. 면-대-면 시편들을 대리석 트레이(tray) 상에서 50℃ 오븐 내에 두었다. 더 작은 직경이 시편들과 접촉하는 상태로 번호 8 스톱퍼(stopper)를 상부에 두었으며, 이어서 1000 g 추를 스톱퍼의 상부에 두었다. 이는 시편들 상에 12,400 파스칼(1.8 psi)의 압력을 생성하였다. 시험된 각각의 시편에 대하여 하나의 추와 스톱퍼를 이용하였다. 정확

하게 30분 후, 시험 시편으로부터 스톱퍼와 추를 제거하였고, 시험 시편들을 오븐으로부터 꺼내어 내블로킹성의 결정 전에 30분 동안 컨디셔닝된 방에서 냉각시켰다.

<157> 냉각 후, 느린 일정한 힘으로 박리시켜 시편들을 분리하였다. 내블로킹성은 상기 방법의 작업자에 의해 결정되는 대로 주관적인 점착 평가(페인팅된 시편들의 분리시에 나는 소리) 또는 밀봉(2개의 페인팅된 표면들의 완전한 부착)에 대응하여, 0에서 10까지 등급이 매겨졌다. 시편을 귀 근처에 두어 점착 정도를 실제로 들었다. 등급 시스템은 제목이 내블로킹성 수치 등급인 하기의 표에 기술되어 있다. 밀봉 정도는 시편들의 외양 및 부착된 페인트 표면들의 파편으로부터 평가하였다. 시험 패널 배킹(backing)으로부터 떨어져 나오는 페인트는 밀봉의 표시였다. 보다 큰 수는 보다 양호한 내블로킹성을 나타냈다.

내블로킹성 수치 등급		
내블로킹성 수치 등급	분리의 설명	
10	점착 없음	무결점
9	극소의 점착	우수
8	아주 약간의 점착	매우 양호
7	약간의 점착	양호/매우 양호
6	중간 내지 약간 정도의 점착	양호/매우 양호
5	중간 정도의 점착	보통
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

<158>

<159> 재료

<160> 하기 재료를 본 발명의 실시예에서 사용하였다. 화합물 A1 내지 화합물 A15 및 화합물 B1 내지 화합물 B14는 표 1A와 표 1B에 각각 열거된 플루오로알코올을 말한다.

<161> 서폰아민 L-55로 또한 알려진, 미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헨츠만 케미칼로부터의 제파민 XTJ-580은 약 2.5/7.0의 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 비 및 약 550의 분자량을 갖는 모노아민-중결된 폴리옥시알킬렌이다.

<162> XTJ-502로 또한 알려진, 헨츠만 케미칼로부터의 제파민 ED-2003은 약 39 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 반복 단위 대 약 6 프로필렌 글리콜 반복 단위 및 약 2000의 대략적인 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 골격에 주로 기초하는 폴리에테르 다이아민이다.

<163> XTJ-500으로 또한 알려진, 헨츠만 케미칼로부터의 제파민 ED-600은 약 9 PEG 반복 단위 대 약 3.6 프로필렌 글리콜 반복 단위 및 약 600의 대략적인 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 골격에 주로 기초하는 폴리에테르 다이아민이다.

<164> A3-아크릴레이트

<165> $C_6F_{13}CH_2CH_2O-C(O)-CH=CH_2$

<166> A3-아크릴레이트를 하기에 개시된 화합물 A6-아크릴레이트를 위한 절차와 유사한 절차를 이용하여 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로-1-옥탄올 (미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.))로부터 제조하였다.

<167> 화합물 A6

<168> $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$

<169> 에틸렌 (25 g)을 $C_4F_9CH_2CF_2I$ (217 g) 및 d-(+)-리모넨 (1 g)으로 충전된 오토클레이브(autoclave)에 도입하고, 반응기를 12시간 동안 240℃에서 가열하였다. 생성물을 진공 증류에 의해 분리하여 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 를 제공하였다. 발연 황산 (70 ml)을 50 g의 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2I$ 에 천천히 첨가하고 혼합물을 1.5시간 동안 60℃에서 교반하였다. 반응물을 빙냉 1.5 중량% Na_2SO_3 수용액으로 급랭시키고 0.5시간 동안 95℃에서 가열하였다. 바닥 층을 분리하고 10 중량% 수성 아세트산나트륨으로 세척하고 증류하여 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (화합물 A6)을 제공하였다: 267 파스칼(2 mmHg)에서 bp 54 내지 57℃.

<170> 화합물 A6-아크릴레이트

<171> $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2O-C(O)-CH=CH_2$

<172> p-톨루엔 설펜산 (p-톨루엔 설펜산, 2.82 g, 0.0148 mol), 메틸하이드로퀴논 (메틸하이드로퀴논, 420 mg), 화합물 A6 (120 g) 및 사이클로헥산 (121 ml)을 딥 스타크 트랩(Dean Stark trap)을 구비한 플라스크에서 조합하였다. 반응 혼합물을 85℃로 가열하고, 아크릴산 (31.3 ml)을 첨가하고, 24시간 동안 가열을 계속하였다. 딥 스타크 트랩을 짧은 경로의 증류 컬럼으로 대체하고, 탈이온수를 반응 혼합물에 첨가하고, 이어서 사이클로헥산을 증류시켰다. 반응 혼합물을 약 50℃로 냉각시켰다. 바닥 층을 분별 깔때기에 두고, 10% 중탄산나트륨 용액으로 세척하고, 무수 $MgSO_4$ 에서 건조시키고, 용매를 감압 하에서 증발시켜 A6-아실레이트 (134 g, 95% 수율)를 제공하였다: 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 6.42 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 6.1 (1H, d-d, $J_1 = 17.3$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.87 (1H, d-d, $J_1 = 10.5$ Hz, $J_2 = 1.4$ Hz), 4.41 (2H, t, $J = 6.4$ Hz), 2.86-2.48 (2H, m), 2.42 (2H, t-t, $J_1 = 16.7$ Hz, $J_2 = 6.0$ Hz); MS: 383 (M^+).

<173> 화합물 B3

<174> $C_3F_7OCF_2CF_2I$ (100 g, 0.24 mol) 및 벤조일 퍼옥사이드 (3 g)를 질소 하에서 용기 내에 충전시켰다. 그리고 나서, 일련의 세 가지 진공/질소 가스 시퀀스(sequence)들을 -50℃에서 실시하였으며 에틸렌 (18 g, 0.64 mol)을 도입하였다. 용기를 24시간 동안 110℃에서 가열하였다. 오토클레이브를 0℃로 냉각하고 탈기 후 개방하였다. 그리고 나서, 생성물을 병에 수집하였다. 생성물을 증류하여 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$ (80 g, 80% 수율)를 제공하였다: 3325 Pa(25 mm Hg)에서 bp 56 내지 60℃. $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2I$, (300 g, 0.68 mol) 및 N-메틸-포름아미드 (300 ml)의 혼합물을 26시간 동안 150℃로 가열하였다. 그리고 나서, 반응물을 100℃로 냉각하고, 이어서 물을 첨가하여 조(crude) 에스테르를 분리하였다. 에틸 알코올 (77 ml) 및 p-톨루엔 설펜산 (2.59 g)을 조 에스테르에 첨가하였으며, 반응물을 15분 동안 70℃에서 교반하였다. 그리고 나서, 에틸 포르메이트와 에틸 알코올을 증류시켜 조 생성물을 얻었다. 조 생성물을 에테르에 용해시켰으며, 수성 아황산나트륨, 물 및 염수로 순서대로 세척하고, 이어서 황산마그네슘에서 건조시켰다. 그리고 나서, 생성물을 증류시켜 $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2OH$ (B3, 199 g, 85 % 수율)를 제공하였다: 5320 Pa(40 mmHg)에서 bp 71 내지 73℃.

<175> B3-아크릴레이트

<176> $C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2O-C(O)-CH=CH_2$

<177> p-톨루엔 설펜산 (0.34 g), 메틸하이드로퀴논 (0.026 g), 화합물 B3 (15 g), 및 사이클로헥산 (15 ml)을 딥 스타크 트랩을 구비한 플라스크에서 조합하였다. 혼합물을 85℃로 가열하고, 이어서 아크릴산 (3.86 ml)을 첨가하고, 24시간 가열을 계속하였다. 딥 스타크 트랩을 짧은 경로의 증류 컬럼으로 대체하고, 탈이온수 (15 ml)를 첨가하고, 이어서 사이클로헥산을 증류시켰다. 반응 혼합물을 약 50℃로 냉각하고 바닥 층을 분별 깔대기로 옮기고, 10% 수성 중탄산나트륨으로 세척하고, 무수 $MgSO_4$ 에서 건조시키고, 농축시켜 B3-메타크릴레이트 (14.4 g, 83% 수율)를 제공하였다: 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 6.43 (1H, d-d, $J_1=17.3$ Hz, $J_2=1.4$ Hz), 6.11 (1H, d-d, $J_1= 17.3$ Hz, $J_2=10.5$ Hz), 5.87 (1H, d-d, $J_1=10.5$ Hz, $J_2=1.4$ Hz), 4.43 (2H, t, $J=6.4$ Hz), 2.42 (2H, t-t, $J_1=16.7$ Hz, $J_2=6.0$ Hz); MS 385 (M^+).

<178> 비스(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로옥틸) 말레에이트 (A6 말레에이트)

<179> $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2O-C(O)-CH=CH-(O)C-O-CH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$

<180> 교반 바아(bar), 딥 스타크 트랩, 응축기, 및 열전쌍을 구비한 4구 250 ml 둥근 바닥 플라스크에, 질소 하에서, 말레산 무수물 (2.6 g, 0.027 mol), 톨루엔 (100 ml), $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (17.8 g, 0.054 mol, A6), 및 p-톨루엔 설펜산 (0.5 g, 0.0027 mol)을 첨가하였다. 딥 스타크 트랩을 톨루엔으로 충전시키고, 반응물을 가열하여 환류시켰다. 반응물을 LC/MS와 GC에 의해 모니터링하였다. 6.5시간의 환류 후에, 추가의 100 mg (0.0003 mol)의 A6을 첨가하였으며 반응물을 추가 3.5시간 동안 환류시켰다. 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고 에틸 아세테이트 (50 ml)로 희석하였으며, 이어서 포화 중탄산나트륨 (1 × 25 ml) 및 포화 염화나트륨 (1 × 25 ml)으로 세척하였다. 유기상을 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과하고, 40℃에서 진공 상태에서 농축시켜, 말레에이트 생성

물을 오일로서 제공하였다 (18.8 g, 94%). GC는 말레에이트에 대해 15.3분에서 1개의 주요 피크 (92%)를 나타냈으며, 이때 대응하는 푸마레이트는 15.9분 (4.9%)에서였다. LC/MS (API-ES+)는 737 (M+H)에서 1개의 피크를 나타냈다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.26 (s, 2H, =CH), 4.43 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, OCH_2), 2.77 (t of t, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 18.4$, 14.0 Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.44 (t of t, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

<181> 비스(3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실) 말레에이트 (A1 말레에이트)

<182> $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{O})\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$

<183> $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (17.4 g, 0.066 mol, A1)를 합성 비스(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로옥틸) 말레에이트에 대해 개시된 것과 유사한 방법으로 말레산 무수물 (3.2 g, 0.033 mol)로 처리하여 말레에이트 생성물을 오일로서 제공하였다 (16.4 g, 82 %). GC는 11.9분에서 1개의 주요 피크 (98.4%)를 나타냈으며, 이때 대응하는 푸마레이트는 12.5분 (1.6%)에서였다. LC/MS (API-ES+)는 608.9 (M+H)에서 1개 피크를 나타냈다.

<184> 화합물 A7

<185> $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

<186> 에틸렌 (56 g)을 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (714 g) 및 d-(+)-리모넨 (3.2 g)으로 충전된 오토클레이브에 도입하고, 반응기를 12시간 동안 240℃에서 가열하였다. 생성물을 진공 증류에 의해 분리하여 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 를 제공하였다. $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (10 g, 0.02 mol)와 N-메틸포름아미드 (8.9 ml, 0.15 mol)의 혼합물을 26시간 동안 150℃로 가열하였다. 혼합물을 100℃로 냉각하고, 이어서 물을 첨가하여 조 에스테르를 분리하였다. 에틸 알코올 (3 ml) 및 p-톨루엔 설폰산 (0.09 g)을 첨가하고 혼합물을 0.25시간 동안 70℃에서 교반하였다. 에틸 포르메이트와 에틸 알코올을 증류에 의해 제거하여 조 생성물을 얻었다. 조 생성물을 에테르에 용해시켰으며, 10 중량% 수성 아황산나트륨, 물 및 염수로 순서대로 세척하고, 황산마그네슘에서 건조시켰다. 증류는 생성물 A7 (6.5 g, 83 % 수율)을 제공하였다: 266 파스칼(2 mm Hg)에서 bp 94 내지 95℃.

<187> 비스(3,3,5,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-트라이데카플루오로데실) 말레에이트 (A7 말레에이트)

<188> $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{O})\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_4\text{F}_9$

<189> $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (18.1 g, 0.046 mol, A7)를 합성 비스(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로옥틸) 말레에이트에 대해 개시한 것과 유사한 방법으로 말레산 무수물 (2.3 g, 0.023 mol)로 처리하여, 1-클로로부탄/헥산으로부터의 재결정화 후에 백색 고체로서 말레에이트 생성물을 제공하였다 (18.1 g, 90% 수율, mp 35 내지 37℃): LC/MS (API-ES+)는 865 (M+H) 및 887 (M+Na)에서 1개 피크를 나타냈다; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.27 (s, 2H, =CH), 4.41 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, OCH_2), 2.85 (bd 쿼텟(quintet), 4H, $^3J_{\text{HF}} = 16.0$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.72 (쿼텟, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 15.6$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.39 (t of t, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 16.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

<190> 비스[3,3,4,4-테트라플루오로-4-(퍼플루오로프로폭시)부틸] 말레에이트 (B3 말레에이트)

<191> $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{O})\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_3\text{F}_7$

<192> $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (17.8 g, 0.054 mol, B3)를 합성 비스(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로옥틸) 말레에이트에 대해 개시한 것과 유사한 방법으로 말레산 무수물 (2.6 g, 0.027 mol)로 처리하여 말레에이트 생성물을 오일로서 제공하였다 (16.5 g, 82.5 %). GC는 11.8분에서 1개의 주요 피크 (98%)를 나타냈으며 대응하는 푸마레이트는 12.3분 (1.4%)에서였다: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.28 (s, 2H, =CH), 4.47 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, OCH_2), 2.46 (t of t, 4H, $^3J_{\text{HF}} = 17.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$).

실시예

<193> 실시예 1 내지 실시예 18

- <194> 실시예 1 내지 실시예 18은 m이 2이고, n은 0이고, A는 수소인 화학식 I, 즉 반응 도식 1에서 경로 A에 따른 일산화된 화학식 Ia의 조성물의 합성을 예시한다. 각각의 실시예에 대하여, 표 2A에서 열거된 대응하는 양의 R_o-NH₂ 및 플루오르화 아크릴레이트, 및 메틸하이드로퀴논 (0.10 g)을 자기 교반기(magnetic stirrer)와 나사 캡(screw cap)을 구비한 바이알에서 함께 혼합하였다. 혼합물을 표 2A에 열거된 바와 같이 24 내지 72시간 동안 55 내지 60℃에서 교반하였다. 반응의 진행은 하기에 개시된 바와 같이 기체 크로마토그래피 분석에 의해 모니터링하여 반응의 완료를 확인하였다. 실시예 1 내지 13에서, 조 생성물을 아세트산 염으로 전환시켜 추출에 의해 추가로 정제하였다. 샘플을 비이커로 옮기고 헥산 (50 mL)과 혼합하였다. 자기 교반기를 이용하여 용액을 10분 동안 교반하고, 이어서 아세트산 (2 mL)을 첨가하여 헥산 층으로부터 생성물을 분리하였다. 헥산 층(상부 층)을 제거하였다. 헥산의 다른 분액을 바닥 층에 첨가하고 혼합물을 1시간 동안 교반하고 이어서 헥산 층을 제거하였다. 바닥 층을 공기 건조시켜 최종 생성물을 황색 오일로서 제공하였다. 15℃/min으로 60 내지 250℃ 온도 기울기, 3.5 mL/min의 유량, 및 불꽃이온화 검출기를 이용한 GC 분석 (애질런트(Agilent) 6850, 컬럼: HP-1 메틸 실록산 모세관 30.0 m × 320 μm × 0.5 μm 공칭)을 사용하여 표 2A에 열거된 생성물의 순도를 분석하고 확인하였다. 모든 경우에, 가장 유의한 불순물은 반응 도식 1의 경로 A에 나타낸 바와 같이 모노-아크릴레이트 부가물이었다. 실시예 14 내지 실시예 18의 조성물을 추출에 의한 정제 없이 GC 및 NMR에 의해 분석하였다. 실시예 1 내지 실시예 18의 몇몇 생성물을 NMR 및 LC/MS에 의해 특성화하였다:
- <195> 실시예 2: ¹H NMR (500 MHz, d6-THF,): 4.34 (t, 4H, J = 6.4 Hz), 3.50 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 2.73 (t, 4H, J = 6.9 Hz), 2.56 (m, 6H), 2.44 (t, 4H, J = 7.16), 1.57 (m, 2H, J = 6.5 Hz). ¹³C NMR (126 MHz, d6-THF,): 171.3, 60.2, 55.8, 51.1, 49.3, 32.2, 29.9, 24.8. LC/MS (API-ES+) = 912.1 (M+H).
- <196> 실시예 3: ¹H NMR (500 MHz, d6-THF,): 4.43 (t, 4H, J = 6.4 Hz), 3.54 (m, 1H, J = 6.5 Hz), 2.85 (m, 4H), 2.68 (m, 4H), 2.49 (m, 4H), 2.38 (m, 2H), 1.09 (d, 3H, J = 5.7 Hz). ¹³C NMR (126 MHz, d6-THF,): 171.5, 63.9, 62.5, 55.8, 49.6, 32.2, 30.1, 19.8. LC/MS (API-ES+) = 912.1 (M+H).
- <197> 실시예 12: ¹H NMR (500 MHz, d6-THF,): 4.24 (t, 4H, J = 6.5 Hz), 2.63 (t, 4H, J = 7.3 Hz), 2.48 (m, 6H), 2.34 (m, 8H), 2.27 (t, 4H, J = 6.8 Hz), 1.42 (m, 2H, J = 7.0 Hz), 0.86 (t, 6H, J = 7.9 Hz). ¹³C NMR (126 MHz, d6-THF,): 171.7, 59.6, 56.1, 52.1, 51.2, 49.7, 47.2, 32.7, 30.5, 25.0. LC/MS (API-ES+) = 967.3 (M+H).
- <198> 실시예 17: ¹H NMR (500 MHz, d6-THF,): 4.32 (t, 4H, J = 5.7 Hz), 2.72 (t, 4H, J = 7.3 Hz), 2.56 (m, 4H), 2.43 (m, 6H), 2.20 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 1.42 (s, 6H), 1.53 (m, 2H, J = 6.7 Hz). ¹³C NMR (126 MHz, d6-THF,): 171.7, 57.5, 56.2, 51.8, 49.8, 45.1, 32.7, 30.1, 25.8. LC/MS (API-ES+) = 871.2 (M+H).

표 2A

화학식 Ia의 트윈 테일(twin-tail) 플루오르화 계면활성제에 대한 시험 및 조건

실시예	R _o -NH ₂		아크릴레이트 ^a		시간 h	온도 ℃	% 수율	% 순도
	명칭	양 g		양 g				
1	1-에탄올아민	0.61	A3	10.4	24	58	81	89
2	1-프로판올아민	0.75	A3	10.4	24	58	81	92
3	2-프로판올아민	0.75	A3	10.4	24	60	64	90
4	2-메톡시에틸아민	0.75	A3	10.4	24	60	60	91
5	1-부탄올아민	0.89	A3	10.4	24	60	75	92
6	1-펜탄올아민	1.0	A3	10.4	24	58	77	90
7	2-에톡시에탄올아민	1.0	A3	10.4	24	58	75	92
8	1-헥산올아민	1.2	A3	10.4	24	63	81	89
9	N,N-다이메틸에틸아민	0.88	A3	10.4	24	58	80	88
10	N,N-다이부틸프로필아민	1.9	A3	10.4	36	63	81	90
11	N,N-다이메틸프로필아민	1.0	A3	10.4	24	58	84	92
12	N,N-다이에틸프로필아민	1.3	A3	10.4	36	63	88	88
13	N,N-다이메틸부틸아민	1.2	A3	10.4	36	60	80	92
14	제파민 XTJ 580	5.5	A3	9.8	72	65	NP	81 ^b
15	N,N-다이메틸프로필아민	1.0	A6	8.0	48	60	NP	90
16	제파민 XTJ 580	5.5	A6	8.0	72	65	NP	75 ^b
17	N,N-다이메틸프로필아민	1.0	B3	8.1	48	60	NP	92
18	제파민 XTJ 580	5.5	B3	8.1	72	65	NP	75 ^b

^a "재료" 하에서 전술된 바와 같이 제조된 알코올의 아크릴레이트.

^b ¹H NMR에 의해 결정된 순도.

NP = 정제가 실시되지 않았음을 나타냄; 따라서, 회수된 모든 물질이 생성물로 사용되었다.

제파민 XTJ 580을 이용하여 제조된 실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18을 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC)에 의해 추가로 특성화하여 이중 마이클 첨가 반응(double Michael Addition reaction)의 결과로서 그들의 평균 분자량의 증가를 모니터링하였다. 표 2B는 실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18의 결과를 나타낸다.

표 2B

실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18에 대한 평균 M_w

샘플	평균 M _w 이론치	평균 M _w SEC에 의한	다분산도(Polydispersity)
제파민 XTJ 580	550	567	1.177
14	1386	1694	1.058
16	1314	1683	1.052
18	1318	1641	1.068

시험 방법 1A를 이용하여 실시예 1 내지 실시예 18의 산성 용액의 표면 장력을 측정하였다. 특정 실시예의 생성물 1.0 g, 아세트산 1.0 g, 및 탈이온수 98.0 g을 비이커에서 혼합하여 각각의 계면활성제의 1 중량% 용액을 제조하였다. 그리고 나서, 혼합물을 영국 윈체스터 소재의 바이오팜 프로세스 시스템즈, 리미티드(Biopharm Process Systems, Ltd.)로부터 입수가 가능한 비르소닉(VIRSONIC) 600 모델 408912 소니케이터(sonicator)를 이용하여 최대 출력에서 4분 동안 초음파 처리하였다. 탈이온수를 이용하여 희석 시리즈를 제조하였다. 생성된 용액을 자기 교반 바이알을 이용하여 잘 혼합하고 표면 장력을 측정하였다. 결과가 표 2C, 표 2D 및 표 2E에 열거되어 있다.

비교예 A

비교예 A는 2 내지 16개 탄소 원자 범위의, 주로 6, 8 및 10개 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 동족체들의 혼합물을 함유한 플루오로알킬 에톡실레이트 계면활성제 (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 구매가능함)로 이루어졌다. 표면 장력을 탈이온수에서 측정하였다. 결과가 표 2F에 열거되어 있다.

표 2C

	표면 장력 (mN/m)					
실시예	1	2	3	4	5	6
농도 (중량%)						
0.001	47.9	23.1	43.1	36.2	20.0	53.50
0.005	29.1	18.2	14.0	13.6	19.3	47.3
0.01	21.8	18.6	15.0	13.8	18.9	28.3
0.05	16.1	18.8	17.7	16.2	18.9	22.0
0.1	17.9	18.8	17.3	16.3	18.9	18.3

<205>

표 2D

	표면 장력 (mN/m)						
실시예	7	8	9	10	11	12	13
농도 (중량%)							
0.001	63.8	17.5	18.0	46.4	19.0	18.0	35.1
0.005	16.6	18.0	17.0	23.3	14.8	17.2	20.6
0.01	14.8	18.0	16.4	16.7	17.2	17.7	21.4
0.05	16.6	19.3	18.0	19.1	17.2	16.8	18.3
0.1	18.5	20.4	17.7	19.4	17.4	17.8	18.2

<206>

표 2E

	표면 장력 (mN/m)				
실시예	14	15	16	17	18
농도 (중량%)					
0.001	30.9	31.5	41.3	21.2	43.0
0.005	22.0	23.5	27.2	20.8	24.6
0.01	20.3	24.6	24.6	20.6	20.5
0.05	20.0	22.1	25.2	18.1	20.7
0.1	20.3	20.7	25.5	17.1	21.1

<207>

표 2F

비교예 A

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)
0.001	51.9
0.005	27.0
0.01	25.0
0.05	20.1
0.1	20.0

<208>

<209>

비교예 A와의 실시예 1 내지 실시예 18의 표면 장력의 비교는 실시예 1 내지 실시예 18이 동일한 중량% 농도에 서 상업 제품 비교예 A의 표면 장력과 동등한, 그리고 많은 경우에는 이보다 더 낮은 표면 장력을 나타냄을 나 타내었다. 실시예 1 내지 실시예 18은 비교예 A의 2 내지 16개 탄소 원자와 대비해서 3 내지 6개 탄소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기를 함유하였으며, 따라서 실시예 1 내지 실시예 5 및 실시예 7 내지 실시예 18은 더 낮은 수준의 불소를 함유하였다.

<210>

더욱이, 표 2G는 실시예 1 내지 실시예 13의 계면활성제의 성능을, 물의 표면 장력을 20 mN/m 이하로 낮추는 데 필요한 중량% 농도 면에서, 비교예 A와 비교한다.

표 2G

20 mN/m의 표면 장력을 달성하기 위한 계면활성제의 농도

예	농도 (중량%)	% F (10 ⁻⁴)
비교예 A	0.05	210
1	0.05	55
2	0.005	14
3	0.005	14
4	0.005	14
5	0.005	5
6 ^a	0.05	265
7	0.005	27
8	0.001	5
9	0.001	5
10	0.01	48
11	0.001	5
12	0.001	5
13	0.005	13

^a 표면 장력은 22 mN/m였다.

<211>

<212>

실시에 1 내지 실시예 18은 일반적으로 더 낮은 수준의 불소를 이용하여 비교예 A와 동등한 성능을 제공하였다.

<213>

실시에 2 내지 실시예 5 및 실시예 7 내지 실시예 13은 비교예 A의 농도보다 5 내지 50배 더 낮은 중량% 농도에 서 원하는 20 mN/m 표면 장력을 나타냈다. 실시예 1은 비교예 A의 성능과 동등한 반면, 실시예 6은 원하는 표 면 장력을 달성하기 위하여 더 높은 농도를 필요로 하였다. 따라서, 본 발명의 조성물은 유의하게 더 낮은 중 량% 농도 및 이에 따라 유의하게 더 낮은 중량% 불소에서 동등한 계면활성제 특성을 제공한다.

<214>

약산성 매질 및 중성 매질에서 실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18의 조성물의 표면 장력을 주위 온도에서 3주 기간에 걸쳐 측정하였다. 결과가 표 3A, 표 3B 및 표 3C에 열거되어 있다.

표 3A

실시에 14의 표면 장력의 안정성

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)					
	초기		7일째		21일째	
	중성	산성	중성	산성	중성	산성
0.5	27.9	20.3	22.3	20.5	19.2	22.5
0.1	29.7	20.3	32.3	21.0	29.4	23.2
0.05	31.4	20.0	30.0	20.0	31.5	26.9
0.01	41.0	20.3	37.8	29.2	39.8	34.2
0.005	45.7	22.0	43.0	30.5	40.3	33.2
0.0025	48.6	30.6	37.9	34.5	37.3	40.6
0.001	49.2	30.9	42.6	36.7	35.4	41.7

<215>

표 3B

실시에 16의 표면 장력의 안정성

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)					
	초기		7일째		21일째	
	중성	산성	중성	산성	중성	산성
0.5	23.1	23.3	20.8	22.7	20.0	21.5
0.1	26.2	25.5	24.8	25.4	22.8	25.6
0.05	26.7	25.2	25.8	25.3	25.3	25.3
0.01	33.7	24.5	42.5	24.3	36.5	25.2
0.005	47.0	27.2	44.3	26.3	34.9	26.3
0.0025	49.3	27.5	45.3	25.2	46.5	29.4
0.001	50.7	41.3	47.2	32.1	39.8	33.2

<216>

표 3C

실시예 18의 표면 장력의 안정성

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)					
	초기		7일째		21일째	
	중성	산성	중성	산성	중성	산성
0.5	24.6	22.1	23.4	22.1	21.4	22.9
0.1	27.2	21.1	30.3	21.6	30.4	22.4
0.05	27.9	20.7	37.8	21.0	32.1	22.5
0.01	33.7	20.5	38.5	21.0	36.0	25.1
0.005	36.1	24.6	39.5	25.5	39.4	27.4
0.0025	36.0	33.1	42.1	24.3	35.1	29.7
0.001	49.9	43.0	48.2	40.8	34.1	32.7

<217>

<218>

표 3A, 표 3B 및 표 3C에 열거된 결과는 실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18의 조성물의 표면 장력이 하기 순서의 안정성을 가짐을 나타냈다: 산성 매질에서 $16 > 18 > 14$. 예를 들어, 0.01 중량%에서 실시예 14는 산성 매질에서 21일에 걸쳐 20.3으로부터 34.2 mN/m로 증가하였으며, 동일한 조건 하에서 실시예 16은 24.5로부터 25.2 mN/m로 증가하였다. 결과는 R_f의 구조가 변할 수 있는 화학식 I의 조성물이 하기 순서의 안정성을 가짐을 나타냈다: (IIb) > (IIc) > (IIa).

<219>

실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18의 조성물을 내부/외부용 100% 아크릴 하우스 페인트 (미국 캘리포니아주 플러튼 소재의 비스타 페인트 코퍼레이션(Vista Paint Corporation)으로부터 입수가 가능한 비스타 6400)에서 개방 시간 연장에 대하여 시험 방법 3에 따라 시험하였다. 하우스 페인트는 일반적인 2 중량% 프로필렌 글리콜없이 제조자에 의해 조제되었다. 각각의 실시예의 조성물을 2 중량% 프로필렌 글리콜과 함께 0.1 중량% 수준으로 하우스 페인트 내로 블렌딩하였다. 시험 결과가 표 4A에 열거되어 있다.

표 4A

내부/외부용 100% 아크릴의 개방 시간 연장

실시예	개방 시간 연장 (분)	% 연장
14	3	7.0
16	3	7.9
18	3	6.8

<220>

<221>

표 4A의 데이터는 종래의 페인트에의 본 발명의 조성물의 첨가가 본 발명의 조성물이 첨가되지 않은 동일한 페인트와 대비해서 개방 시간 연장을 증가시킴을 입증한다.

<222>

실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18의 조성물을 습식 페인트 중 조성물의 건조 중량을 기준으로 0.222 중량%의 양으로 비스타 반광택 라텍스 페인트 (미국 캘리포니아주 플러튼 소재의 비스타 페인트 코퍼레이션)에 첨가하고 시험 방법 4를 이용하여 내블로킹성에 대해 시험하였다. 얻어진 데이터가 표 4B에 있다.

표 4B

반광택 라텍스 페인트에서의 내블로킹성*

예	블로킹 등급
미처리 대조군	1.3
14	4.7
16	4.0
18	5.0

*3회의 반복 시험의 평균이 보고된다.

<223>

<224>

표 4B의 결과에 따라, 실시예 14, 실시예 16 및 실시예 18을 함유한 제품에 대해 보통의 내블로킹성이 입증되었다.

<225>

실시예 19

<226>

비스(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로옥틸) 말레이이트 (5.7 g, 0.0078 mol, 1 eq)와 제파민 XTJ-580 (4.3 g, 0.0078 mol, 1 eq)을 혼합하고, 오일조(oil bath)를 이용하여 약 50℃의 내부 온도(침지 열전쌍)로 가열하고, LC/MS 및 GC에 의해 모니터링하면서 질소 분위기 하에서 8.5시간 동안 교반하였다. 혼합물을 병에 부어 황색 오일을 제공하였다 (8.8 g, 88 %). LC/MS (API-ES+)는 질량 스펙트럼에서 예상된 생성물 분포를 표시하는 1개의 넓은 피크를 나타냈다. 표면 장력은 시험 방법 1B에 따라 밀리포어 여과수 (미국 매사추세츠주 빌

러리카 소재의 밀리포어 코포레이션)에서 측정하였으며, 결과가 표 5A에 열거되어 있다. 비교예 A의 표면 장력을 시험 방법 1B를 이용하여 측정하였으며, 결과가 표 5B에 열거되어 있다.

표 5A

실시예 19의 표면 장력

농도 (중량 %)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차 (mN/m)
0	72.1	0.1
0.0001	47.4	0.1
0.001	20.7	0.1
0.01	19.5	0.1
0.1	18.9	0.1

표 5B

비교예 A의 표면 장력

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차(mN/m)
0.0001	72.45	0.15
0.001	38.42	0.35
0.01	21.20	0.36
0.1	18.38	0.03
0.5	18.36	0.02

표 5A의 실시예 19의 표면 장력 대 표 5B의 비교예 A의 표면 장력의 비교는 실시예 19의 조성물이 0.01 중량%에 서, 특히 0.001 중량% 농도에서 비교예 A보다 유의하게 더 낮은 표면 장력을 가짐을 나타낸다.

실시예 20

비스(3,3,4,4,5,5,6,6-노나플루오로헥실) 말레에이트 (5.3 g, 0.0086 mol, 1 eq)와 제파민 XTJ-580 (4.7 g, 0.0086 mol, 1 eq)을 혼합하고, 오일조를 이용하여 약 50℃의 내부 온도로 가열하고, LC/MS 및 GC에 의해 모니터 링하면서 질소 분위기 하에서 26.5시간 동안 교반하였다. 혼합물을 병에 부어 황색 오일을 제공하였다 (8.8 g, 88 %). LC/MS (API-ES+)는 질량 스펙트럼에서 예상된 생성물 분포를 표시하는 1개의 넓은 피크를 나타냈다. 시험 방법 1B에 따라 실시예 20과 비교예 A 둘 모두를 위해 물 중 10 중량% 아이소프로판올(IPA)에서 표면 장력 측정치를 얻었으며, 결과가 표 6A 및 표 6B에 열거되어 있다.

표 6A

실시예 20의 표면 장력

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차 (mN/m)
0	39.72	0.04
0.001	19.34	0.08
0.0025	19.06	0.03
0.005	18.94	0.02
0.01	18.86	0.01
0.05	18.79	0.02
0.1	18.78	0.01
0.5	18.66	0.01

표 6B

비교예 A의 표면 장력

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차 (mN/m)
0	40.0	0.1
0.0001	39.6	0.1
0.001	35.1	0.1
0.01	21.7	0.1
0.1	20.3	0.1
0.5	19.6	0.1

<233>

<234>

표 6A의 실시예 20의 표면 장력 데이터 대 표 6B의 비교예 A의 표면 장력의 비교는 실시예 20의 조성물이 0.01 중량%에서, 특히 0.001 중량% 농도에서 비교예 A보다 유의하게 더 낮은 표면 장력을 가짐을 나타낸다.

<235>

실시예 21

<236>

비스(3,3,4,4-테트라플루오로-4-(퍼플루오로프로폭시)부틸) 말레에이트 (5.7 g, 0.0078 mol, 1 eq)와 제파민 XTJ-580 (4.3 g, 0.0078 mol, 1 eq)을 혼합하고, 오일조를 이용하여 약 50℃의 내부 온도로 가열하고, LC/MS 및 GC에 의해 모니터링하면서 질소 분위기 하에서 21.5시간 동안 교반하였다. 혼합물을 병에 부어 황색 오일을 제공하였다 (8.8 g, 88 %). LC/MS (API-ES+)는 질량 스펙트럼에서 예상된 생성물 분포를 표시하는 1개의 넓은 피크를 나타낸다. 표면 장력 측정치는 시험 방법 1B에 따라 밀리포어 여과수에서 얻었으며, 결과가 표 7에 열거되어 있다.

표 7

물에서 실시예 21의 표면 장력

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차 (mN/m)
0	72.5	0.1
0.0001	52.2	0.1
0.001	24.6	0.1
0.01	17.9	0.1
0.1	17	0.1

<237>

<238>

표 7의 실시예 21의 표면 장력 데이터 대 표 5B의 비교예 A의 표면 장력의 비교는 실시예 21의 조성물이 0.001 및 0.01 중량% 농도에서 비교예 A보다 유의하게 더 낮은 표면 장력을 가짐을 나타낸다.

<239>

실시예 22

<240>

비스(3,3,5,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-트라이데카플루오로데실) 말레에이트 (2.4 g, 0.0028 mol, 1 eq), 제파민 XTJ-580 (1.6 g, 0.0028 mol, 1 eq) 및 건조 아세토니트릴 (2 g)을 10 ml 리액티-바이알(REACTI-VIAL) 반응 바이알 (미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific))에서 혼합하고, 70℃ 반응기 블록에 두며, LC/MS 및 GC로 모니터링하면서 93시간 동안 교반하였다. 혼합물을 35℃에서 농축하고, 병에 부어 갈색 오일을 제공하였다 (3.4 g, 85 %): LC/MS (API-ES+)는 질량 스펙트럼에서 예상된 생성물 분포를 표시하는 1개의 넓은 피크(MS 적분에 의해 80%)를 나타냈다. 표면 장력 측정치는 시험 방법 1B에 따라 밀리포어 여과수에서 얻었으며, 결과가 표 8에 열거되어 있다.

표 8

물에서 실시예 22의 표면 장력

농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)	표준 편차 (mN/m)
0	72.1	0.1
0.0001	59.5	0.1
0.001	48.6	0.1
0.01	19.9	0.1
0.1	19.3	0.1

<241>

<242>

표 8의 실시예 22의 표면 장력 데이터 대 표 5B의 비교예 A의 표면 장력의 비교는 실시예 22의 조성물이 0.01 중량% 농도에서 상업적 계면활성제와 동등한 표면 장력을 가짐을 나타낸다.

<243>

표 9A는 실시예 19 내지 실시예 22의 중량% 불소를 상업적 계면활성제인 비교예 A와 비교하여, 동일한 중량% 농도 (0.01 중량%)에서 비교예 A가 본 발명의 실시예보다 유의하게 더 높은 중량% 불소를 가짐을 보여준다.

표 9A

실시예 19 내지 실시예 22와 비교예 A의 중량% 불소

예	중량%	중량% F (10 ⁻⁴)
비교예 A	0.01	42
19	0.01	34
20	0.01	28
21	0.01	34
22	0.01	35

<244>

<245>

실시예 14, 실시예 16, 실시예 18, 및 실시예 19 내지 실시예 21의 조성물을 시험 방법 2에 따라 상업적 바닥 광택제에서 습윤 및 레벨링 제제로서의 성능에 대해 시험하였다. 대조군에서, 레벨링 제제가 첨가되지 않은 동일한 광택제를 사용하였다. 두 가지 상업적 계면활성제인 전술된 비교예 A와 후술되는 비교예 B를 비교를 위해 측정하였다. 모든 샘플을 75 ppm (마이크로그램/g) 로딩에서 그리고 동시에 방 습도와 온도의 잠재적인 변동을 제거하여 측정하였다. 결과가 표 9B에 열거되어 있다.

<246>

비교예 B

<247>

비교예 B는 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 상업적 계면활성제였다. 이는 플루오로알킬 포스페이트 암모늄 염과 탄화수소 계면활성제의 블렌드이다. 포스페이트 염은 2 내지 16개 탄소 원자 범위의, 주로 6, 8 및 10개 탄소 원자의 퍼플루오로알킬 동족체들의 혼합물을 함유한다.

표 9B

습윤 및 레벨링 시험에 대한 등급

예	등급					
	코팅 번호					
	1	2	3	4	5	평균
대조군	2	1	1	1	1	1.2
비교예 A	3	4	4	4	4	3.8
비교예 B	3	4	4	4	4	3.8
14	2	1	1	1	1	1.2
16	2	2	1	1	1	1.4
18	2	1	1	1	1	1.2
19	4	4.5	4.5	4.5	4	4.3
20	3	4	4	4	4	3.8
21	3	4	4	4	4	3.8

<248>

<249>

결과는 실시예 19 내지 실시예 21의 조성물이 비교예 A 및 비교예 B와 동등하거나 이보다 더 양호한 성능의 습윤 및 레벨링 특성을 보여줌을 나타낸다. 실시예 19 내지 실시예 21은 존재하는 보다 짧은 퍼플루오로알킬 사슬로 인하여 전체적인 불소가 더 적게 존재하지만, 동일하거나 보다 양호한 성능을 제공한다.

<250> 실시예 23 내지 실시예 27

<251> 하기 실시예 23 내지 실시예 27은 반응 도식 1의 경로 B에 따라 2 당량의 말레에이트 에스테르를 다이아민에 첨가하여 계면활성제를 형성하는 것을 예시한다. 리액티-바이알 반응 바이알에서, 표 10에 열거된 1 당량의 제과민 다이아민과 2 당량의 말레에이트 에스테르를 조합하고 50℃에서 약 5일, 60℃에서 4일, 및 70℃에서 1.5일간 반응기 블록에서 가열하여, ¹H NMR 스펙트럼에서 말단기 분석에 의해 평가할 때 생성물로 적어도 80% 전환되게 하였다. 반응 혼합물이 매우 점성이므로, 수 ml의 아세트니트릴을 첨가하여 실시예 26에서 교반을 용이하게 하였다. 실시예 25에서, 소량의 제2 미확인 상이 눈에 보였으며, 이를 생성물 단리 전에 따라냈다.

표 10

실시예	NH ₂ -R ₆ -NH ₂		말레에이트 ^a		생성물		
	명칭 제과민	양 g		양 g	g	% 수율	외양
23	ED-2003	2.3	A6	1.7	2.9	73	갈색 오일
24	ED-2003	2.5	A1	1.5	3.0	75	갈색 반고체
25	ED-2003	2.3	B3	1.7	3.0	75	진한 황색 반고체
26	ED-2003	2.1	A7	1.9	3.7	92	갈색 반고체
27	ED-600	1.0	A7	3.0	4.0	100	갈색 오일

^a "재료" 하에 앞서 개시된 대로 제조됨

<252>

<253> 실시예 23 내지 실시예 27에 대한 표면 장력 측정치를 하기 예외를 가지고 시험 방법 1B에 따라 얻었다. 실시예 용액을 0.1 중량% 농도로 처음에 제조하였으며 시리즈로 희석하였다. 각각의 실시예 (0.04 g)를 멸균 바이알에 첨가하였으며, 이어서 탈이온수를 첨가하여 40.0 g이 되도록 하고, 이어서 완전히 용해된 용액이 형성될 때까지 바이알을 부드럽게 교반하였다. 그리고 나서, 용액을 대략 2분 동안 초음파 처리하여 분산을 향상시키고 기포를 제거하였다. 각각의 시리즈를 위한 희석물을 유사한 방식으로 제조하였다. 실시예 27을 0.1 중량% 용액 농도를 위해 탈이온수 중 10% 아세트니트릴에 용해시키고 탈이온수로 희석을 실시하였다. 결과가 표 11에 열거되어 있다.

표 11

물에서 실시예 23 내지 실시예 27의 표면 장력

실시예	농도 (중량%)	표면 장력 (mN/m)
23	0	72.2
	0.0001	61.8
	0.001	38.7
	0.01	32.4
	0.1	28.2
24	0	72.4
	0.0001	57.8
	0.001	34.5
	0.01	22.0
	0.1	21.1
25	0	72.2
	0.0001	62.7
	0.001	47.9
	0.01	32.2
	0.1	28.3
26	0	72.6
	0.0001	62.5
	0.001	47.1
	0.01	36.0
	0.1	32.3
27 ^a	0	72.5
	0.0001	64.9
	0.001	54.8
	0.01	24.1
	0.1	22.6

^a 실시예 27을 탈이온수 중 10% 아세트니트릴에 용해시켰다.

<254>

<255> 실시예 24 및 실시예 25의 조성물을 시험 방법 2에 따라 상업적 바닥 광택제에서 습윤 및 레벨링 제제로서의 성능에 대해 시험하였다. 대조군에서, 레벨링 제제를 첨가하지 않았다. 동일한 바닥 광택제에서 비교예 A를 비

교를 위해 측정하였다. 모든 샘플을 75 ppm (마이크로그램/g) 로딩에서 그리고 동시에 방 습도와 온도의 잠재적인 변동을 제거하여 측정하였다. 결과가 표 12에 열거되어 있는데, 이때 보다 높은 등급은 우수한 성능을 나타낸다.

표 12

습윤 및 레벨링 시험에 대한 등급

예	등급					
	코팅 번호					
	1	2	3	4	5	평균
대조군	2	1	1	1	1	1.2
비교예 A	3	4	4	4	3	3.6
24	3	4	4	4	3	3.6
25	4	4.5	4.5	4	3	4.0

결과는 실시예 24 및 실시예 25의 조성물이 비교예 A와 동등하거나 이보다 더 양호한 성능의 습윤 및 레벨링 특성을 보여줌을 나타낸다. 실시예는 비교예 A보다 더 짧은 퍼플루오로알킬 사슬 길이로 인하여 적은 불소를 함유하였다.