



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월23일

(11) 등록번호 10-1506753

(24) 등록일자 2015년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 9/09 (2006.01) C07C 309/65 (2006.01)

C07C 43/13 (2006.01) C11D 1/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005055

(22) 출원일자(국제) 2008년08월04일

심사청구일자 2013년08월02일

(85) 번역문제출일자 2010년03월05일

(65) 공개번호 10-2010-0057027

(43) 공개일자 2010년05월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072082

(87) 국제공개번호 WO 2009/020906

국제공개일자 2009년02월12일

(30) 우선권주장

11/890,395 2007년08월06일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2002026921 A1

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자

데일리, 찰스, 케네쓰

미국 08086 뉴저지주 쏘로페어 파크랜드 코몬스  
1206

미칼크지크, 마이클, 조셉

미국 19805 델라웨어주 월밍턴 서반 코트 16

아코스타, 에릭, 호세

미국 77479 텍사스주 슈거 랜드 위스퍼 릿지 درا  
이브 5606

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 9 항

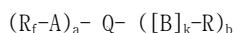
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 혼합된 플루오로알킬-알킬 계면활성제

(57) 요약

하기 화학식 1의 계면활성제:

[화학식 1]



[여기서, a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이고;

R<sub>f</sub>는 선택적으로 적어도 하나의 산소가 개재된, 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 선형, 분지형 또는 환형 알킬이거나, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴이고;

B는 -(CH<sub>2</sub>CHR<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>-이고,

k는 0 또는 1이고, x는 1 내지 약 20이고,

A는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>[(CHR<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>O)]<sub>s</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(CH)<sub>t</sub>CHOH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>]<sub>e</sub>-

(여기서, 각각의 m은 독립적으로 0 내지 3이고, s는 0 내지 약 30이고, t는 0 또는 1이고, e는 0 또는 1임)이고,

R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

Q는 -OP(O)(O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)(O)-,

-O-,

-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C(O)-O-,

-SO<sub>2</sub>-O-,

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-C(O)CH<sub>2</sub>C(OH)(V)CH<sub>2</sub>C(O)O-;

-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Si[OSi(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-,

-SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>-,

-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>C(O)CH(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>C(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- (여기서, z는 1 내지 약 15임), 또는

결합 - s가 양의 정수일 때 - 이고,

V는 -C(O)OR<sup>3</sup>이고, R<sup>3</sup>은 H, CH<sub>3</sub> 또는 R<sub>f</sub>이고;

R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬이고,

M<sup>+</sup>는 1족 금속 또는 암모늄 (NH<sub>x</sub>R<sup>2</sup><sub>y</sub>)<sup>+</sup> 양이온 - 여기서, x + y = 4이고, R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬임 - 임)이되,

단, Q가 -OP(O)(O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)(O)-일 때 또는 Q가 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-C(O)CH(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>C(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-일 때, s 또는 e 중 적어도 하나는 양의 정수임]

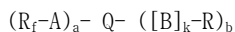
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1의 계면활성제:

[화학식 1]



[여기서,

a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이고;

R<sub>f</sub>는 선택적으로 적어도 하나의 산소가 개재된, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 선형, 분지형 또는 환형 알킬이거나, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴이고;

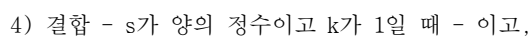
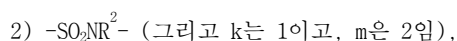
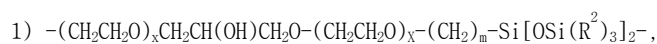
B는 -(CH<sub>2</sub>CHR<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>-이고,

k는 0 또는 1이고, x는 1 내지 20이고,

A는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>[(CHR<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>O)]<sub>s</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(CH)<sub>t</sub>CHOH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>]<sub>e</sub>- (여기서, 각각의 m은 독립적으로 0 내지 3이고, s는 0 내지 30이고, t는 0이고, e는 0 또는 1임)이고,

R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,

Q는



R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬이고,

M<sup>+</sup>는 1족 금속 또는 암모늄 (NH<sub>x</sub>R<sub>y</sub>)<sup>+</sup> 양이온 (여기서, x + y = 4이고, R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬임)이 되,

단, Q가 -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-C(O)CH(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>C(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-이면, s 또는 e 중 적어도 하나는 양의 정수임].

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

# 청구항 5

삭제

# 청구항 6

삭제

# 청구항 7

제1항에 있어서,

A는  $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$  (여기서, m은 0이고, s는 2이고, e는 0이고,  $R^1$ 은 제1항에 정의된 바와 같음)이고;

a는 1이고;

Q는  $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2)_m-Si[OSi(R^2)_3]_2-$  (여기서, x, m 및  $R^2$ 는 제1항에 정의된 바와 같음)이고;

k는 0이고;

b는 1이고;

$R_f$  및 R은 제1항에 정의된 바와 같은 계면활성제.

# 청구항 8

제1항에 있어서, A는  $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$ 이고, s 및 e는 각각 0이고, m은 2이고, Q는  $-SO_2NR^2$ 이고, k는 1이고, b는 1이고,  $R_f$ , B, R, 및  $R^2$ 는 각각 제1항에 정의된 바와 같은 계면활성제.

# 청구항 9

제1항에 있어서,

Q는  $-(CH_2CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$  (여기서, z는 1 내지 15임)이고,  $R_f$ , A, a, B, k, R 및 b는 제1항에 정의된 바와 같은 계면활성제.

# 청구항 10

제1항의 화학식 1의 조성물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질의 표면 장력을 낮추는 방법.

# 청구항 11

제1항의 화학식 1의 화합물을, 기재 상에 침착하기 전에 코팅 베이스에 첨가하는 단계를 포함하는, 코팅된 기재에 내블로킹성을 제공하는 방법.

# 청구항 12

삭제

# 청구항 13

하기 화학식  $R_f-(CH_2)_m-O-P(O)(OR)(O^-M^+)$  [여기서,  $R_f$ 는  $-C_6H_{13}$  또는  $C_7H_{15}$ 이고, m은 2이고, R은  $C_6$  내지  $C_{10}$  알킬이고,  $M^+$ 는 암모늄 양이온 (여기서, x+y는 4이고,  $R^2$ 는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬임)이되,

단, Q가  $-(CH_2CH_2O)_z-C(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$ 이면, s 또는 e 중 적어도 하나는 양의 정수임]의 계면활성

제와 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수성, 탄화수소, 또는 할로탄소 매질의 표면 장력을 낮추는 방법.

#### 청구항 14

제13항의 화학식  $R_f-(CH_2)_m-O-P(O)(OR)(O\bar{M}^+)$ 의 화합물을, 기재 상에 침착하기 전에 코팅 베이스에 첨가하는 단계를 포함하는, 코팅된 기재에 내블로킹성을 제공하는 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, Q가 결합이고, s가 양의 정수이고, k가 1이고,  $R_f$ , A, B, R 및 b가 제1항에 정의된 바와 같은 계면활성제.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명의 기술 분야는 불소화합물계 계면활성제, 특히 친수성 결합 부분에 의해 연결된 퍼플루오로알킬 기 및 탄화수소 기를 포함하는 계면활성제이다.

#### 배경 기술

[0002] 불소화합물계 사슬을 갖는 계면활성제와 표면 처리제의 경우, 보다 긴 퍼플루오로알킬 사슬은 주어진 농도에서 더 높은 백분율의 불소를 포함하며 더 양호한 성능을 제공한다. 그러나, 플루오르화 재료는 더 비싸다. 따라서, 동일하거나 더 높은 성능을 전달하면서 불소 함량을 감소시키는 것이 바람직하다. 불소 함량의 감소는 비용을 감소시킬 것이지만, 제품 성능을 유지하는 것이 필요하다.

[0003] 국제특허 공개 WO 2005/113488호는 구조식  $R_f-Z^1-CH[(O)_rSO_3M]-Z^2-R_h$  [여기서,  $R_f$ 는 에테르 결합을 가질 수 있는 플루오로알킬 기이고;  $R_h$ 는 알킬 기이고; r은 1 또는 0이고; r이 0일 때  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각  $-(CH_2)_{n1}-(X^1)_{p1}-$  및  $-(X^2)_{q1}-$ 이며, r이 1일 때  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각  $-(CH_2Y)_{p2}-CH_2-$  및  $-(CH_2Y)_{q2}-$ 이되, 여기서  $X^1$  및  $X^2$ 는 동일하거나 상이하며, 각각 2가 결합 기이고; p1은 0 또는 1이고; q1은 0 또는 1이고; n1은 1 내지 10의 정수이고; Y는 O, S 또는 NR (여기서, R은 H이거나 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> n-, 아이소-, sec-, 또는 t-알킬 기임)이고; p2 및 q2는 각각 0 또는 1이지만 동시에 모두 0은 아니고; M은 H, 알칼리 금속, 하프(half) 알칼리 토금속, 또는 암모늄임]의 플루오로알킬/알킬 (트윈-테일형(twin-tailed)) 계면활성제를 개시하였다. 이들 구조는 이산화탄소에서 계면활성제 활성을 갖는 것으로서 개시되어 있지만, 다른 매질에서는 아니다.

[0004] 계면활성제 성능을 개선 - 특히, 수성 시스템에서 표면 장력을 저하 - 시키고, 불소 효율(fluorine efficiency)을 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, 더 짧은 퍼플루오로알킬 기를 통해 불소가 더 적게 존재하는 계면활성제가 특히 바람직할 것이다. 본 발명은 그러한 계면활성제를 제공한다.

#### 발명의 내용

[0005] 본 발명은 하기 화학식 1의 계면활성제를 포함한다:

[0006] [화학식 1]

[0007]  $(R_f-A)_a-Q-([B]_k-R)_b$

[0008] [여기서,

[0009] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이고;

[0010]  $R_f$ 는 선택적으로 적어도 하나의 산소가 개재된, 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고;

- [0011] R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 선형, 분지형 또는 환형 알킬이거나, 또는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴이고;
- [0012] B는  $-(CH_2CHR^1O)_x-$ 이고,
- [0013] k는 0 또는 1이고, x는 1 내지 약 20이고,
- [0014] A는  $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s - [(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$  (여기서,
- [0015] 각각의 m은 독립적으로 0 내지 3이고, s는 0 내지 약 30이고, t는 0 또는 1이고, e는 0 또는 1임)이고,
- [0016] R<sup>1</sup>은 H 또는 CH<sub>3</sub>이고,
- [0017] Q는  $-OP(O)(O^{\bar{M}^+})(O)-$ ,
- [0018]  $-O-$ ,
- [0019]  $-S-(CH_2)_m-C(O)-O-$ ,
- [0020]  $-SO_2-O-$ ,
- [0021]  $-CH_2CH_2O-C(O)CH_2C(OH)(V)CH_2C(O)O-$ ;
- [0022]  $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(OH)-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2)_m-Si[OSi(R^2)_3]_2-$ ,
- [0023]  $-SO_2NR^2-$ ,
- [0024]  $-(CH_2CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^{\bar{M}^+})CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$  (여기서, z는 1 내지 약 15임), 또는
- [0025] 결합 -s가 양의 정수일 때 - 이고,
- [0026] V는  $-C(O)OR^3$ 이고, R<sup>3</sup>은 H, CH<sub>3</sub> 또는 R<sub>f</sub>이고;
- [0027] R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬이고,
- [0028] M<sup>+</sup>는 1족 금속 또는 암모늄 (NH<sub>x</sub>R<sub>y</sub><sup>2+</sup>)<sup>+</sup> 양이온 - 여기서, x + y = 4이고, R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬임 - 임)이되;
- [0029] 단, Q가  $-OP(O)(O^{\bar{M}^+})(O)-$ 일 때 또는 Q가  $-(CH_2CH_2O)_z-C(O)CH(SO_3^{\bar{M}^+})CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$ 일 때, s 또는 e 중 적어도 하나는 양의 정수임]
- [0030] 본 발명은 상기에 기재된 화학식 1의 조성물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 매질의 표면 장력을 낮추는 방법을 추가로 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 상표명은 본 명세서에서 대문자로 나타낸다.
- [0032] 본 명세서에서, "트윈-테일형 계면활성제"라는 용어는 2개의 소수성 기가 친수성 연결 기에 부착된 계면활성제를 기술하는 데 사용된다. 2개의 소수성 기는 동일할 수 있으며, 본 명세서에서 "대칭 트윈-테일형 계면활성제"라 부른다. 대안적으로, 2개의 소수성 기는 상이할 수 있으며, 본 명세서에서 "하이브리드 트윈-테일형 계면활성제"라 부른다.
- [0033] 본 발명은 더 낮은 불소 함량을 갖지만 우수한 성능 효과를 유지하는 하이브리드 트윈-테일형 계면활성제를 포함한다. 탄화수소 (또는 알킬실릴) 소수성 물질이 플루오로탄소 소수성 물질 (소유성 물질(oleophobe))에 구속 (tehter)될 때, 표면 장력 값 및 임계 미셀 농도 값이 완전히 플루오르화된 계면활성제에 대한 것과 대략 동일하다는 것이 본 발명에서 밝혀졌다.

- [0034] 본 발명은 화학식 1의 하이브리드 플루오로알킬/알킬 계면활성제를 포함한다:
- [0035] [화학식 1]
- [0036]  $(R_f-A)_a-Q-(B)_k-R)_b$
- [0037] [여기서,
- [0038] a 및 b는 각각 독립적으로 1 또는 2이고;
- [0039]  $R_f$ 는 선택적으로 적어도 하나의 산소가 개재된, 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼이고;
- [0040] R은  $C_1$  내지  $C_{20}$  선형, 분지형 또는 환형 알킬이거나, 또는  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴이고;
- [0041] B는  $-(CH_2CHR^1O)_x-$ 이고,
- [0042] k는 0 또는 1이고, x는 1 내지 약 20이고,
- [0043] A는  $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$
- [0044] (여기서, 각각의 m은 독립적으로 0 내지 3이고, s는 0 내지 약 30이고, t는 0 또는 1이고, e는 0 또는 1임)이고,
- [0045]  $R^1$ 은 H 또는  $CH_3$ 이고,
- [0046] Q는  $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$ ,
- [0047]  $-O-$ ,
- [0048]  $-S-(CH_2)_m-C(O)-O-$ ,
- [0049]  $-SO_2-O-$ ,
- [0050]  $-CH_2CH_2O-C(O)CH_2C(OH)(V)CH_2C(O)O-$ ;
- [0051]  $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(OH)-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2)_m-Si[OSi(R^2)_3]_2-$ ,
- [0052]  $-SO_2NR^2-$ ,
- [0053]  $-(CH_2CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$  (여기서, z는 1 내지 약 15임), 또는
- [0054] 결합 - s가 양의 정수일 때 - 이고,
- [0055] V는  $-C(O)OR^3$ 이고,  $R^3$ 은 H,  $CH_3$  또는  $R_f$ 이고;
- [0056]  $R^2$ 는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬이고,
- [0057]  $M^+$ 는 1족 금속 또는 암모늄  $(NH_xR_y^+)$  양이온 - 여기서,  $x + y = 4$ 이고,  $R^2$ 는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬임 - 임)이되;
- [0058] 단, Q가  $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$ 일 때 또는 Q가  $-(CH_2CH_2O)_z-C(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$ 일 때, s 또는 e 중 적어도 하나는 양의 정수임]
- [0059] 화학식 1의 하이브리드 트윈-테일형 계면활성제의 특정 예에는 하기 화학식 2 내지 화학식 9가 포함된다:
- [0060] [화학식 2]

[0061]  $R_f-(CH_2)_n(CHR^1CH_2O)_s-O-P(O)(OR)(O^-M^+)([B]_k-R)b,$

[0062] [화학식 3]

[0063]  $R_fCH_2CH(OH)CH_2O(CHR^1CH_2O)_xR,$

[0064] [화학식 4]

[0065]  $R_f(CH_2)_2S(CH_2)_2C(O)O(CHR^1CH_2O)_xR,$

[0066] [화학식 5]

[0067]  $R_f(CH_2)_2S(O_2)O(CHR^1CH_2O)_xR,$

[0068] [화학식 6]

[0069]  $R_f(CH_2)_2O(CHR^1CH_2O)_xC(O)CH_2C(OH)(C(O)OH)CH_2C(O)O(CHR^1CH_2O)_xR,$

[0070] [화학식 7]

[0071]  $R_f(CH_2)_2O(CHR^1CH_2O)_xCH_2CH(OH)CH_2O[(CH_2)_2O]_x(CH_2)_3Si(CH_3)[OSi(CH_3)_3]_2,$

[0072] [화학식 8]

[0073]  $R_f(CH_2)_2S(O_2)N(R^2)CHR^1CH_2O)_xR,$  및

[0074] [화학식 9]

[0075]  $R_fCH_2CH_2O(CHR^1CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCHR^1CH_2)_zOR$

[0076] 여기서,  $R_f$ ,  $n$ ,  $M^+$ ,  $R$ ,  $R^1$  및  $R^3$ 은 화학식 1에 대하여 상기에 정의된 바와 같으며, 각각의  $x$ 는 독립적으로 1 내지 약 20이고,  $R^3$ 은 H 또는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 기이다.

[0077] 상기 화학식들의 특정 예는 하기 실시예에서 나타난다.

[0078] 본 발명의 조성물은 극도로 낮은 표면 장력 (약 18 dyne/cm = 18 mN/m)을 필요로 하는 수성 제형에 사용하기 위한 계면활성제이다. 본 발명의 계면활성제는 "불소 효율"을 제공한다. "불소 효율"이라는 용어는 계면활성제의 효율을 증가시키거나 또는 그 성능을 개선하여 더 낮은 비율의 고가의 불소 성분이 동일한 수준의 성능을 달성하게 하거나 또는 동일한 수준의 불소를 사용하여 더 양호한 성능을 갖게 하도록 요구되는 것을 의미한다. 본 발명의 계면활성제의 불소 함량은 종래의 플루오르화 계면활성제의 불소 함량과 비교하여 약 50% 이하이다.

[0079] 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 플루오로알킬 및 탄화수소 계면활성제의 물리적 혼합물이 다수의 응용예에서 시너지 효과를 생성하는 것으로 여겨진다. 그러한 혼합물에서는 "경쟁"(competition)이 존재하며, 이에 의해 표면 활성 물질들은 계면에서 공간을 차지하기 위해 경쟁한다. 더 강한 소수성의 플루오로알킬 기가 덜 강한 소수성의 알킬 기를 계면에서 우선적으로 대체하는 것으로 여겨진다. 그러나, 플루오로알킬 및 알킬 소수성 기가 동일한 분자 내에 함께 존재할 때, 알킬 친수성 기는 대체될 수 없으며, 이에 의해 계면활성제 특성이 개선된다. 더욱이, 본 발명의 계면활성제에서, 플루오로알킬 및 알킬 기 둘 모두는 높은 운동 자유도를 갖고 있어, 계면에서 제한되지 않은 배향이 가능하다. 이와는 대조적으로, 구오(Guo) 등은 문헌[J. Phys. Chem., 1992, 10068-10074] (위 참조)에서 플루오로알킬 기, 알킬 기 및 친수성 기가 하나의 탄소 원자에 모두 결합된 플루오로알킬/알킬 계면활성제를 제조하였다. 탄소 원자의 사면체 구조는 플루오로알킬 기 및 알킬 기의 배향에서 분리를 강제한다(대칭 사면체 메탄 분자에서 H-C-H 각에 대한 결합각은 109.5° 이다). 구오의 예의 대부분은 18 mN/m만큼 낮은 표면 장력 결과를 나타내지 않았다. 대략 110° 강제 분리는, 하이브리드 플루오로알킬 기 및 알킬 기가 배향에서 제한되지 않고 그 자신들을 가장 유리한 방법으로 정렬할 수 있는 상기의 화학식 2 내지 화학식 9의 구조와 비교하여 구오의 예에서 플루오로알킬/알킬 조합의 유효성을 저하시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 추가적으로, 구오의 예와 비교하여, 본 발명의 계면활성제는 제조하기가 훨씬 더 용이하며, 더 높은



수율로 얻어지며, 개선된 가수분해 안정성을 제공한다.

- [0080] 본 발명의 계면활성제는 다수의 종래의 수단에 의해 편리하게 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학식 2의 계면활성제는 플루오로알킬 및 알킬 알코올의 혼합물을 오산화인으로 처리하고, 후속되는 반응 물질의 가수분해 및 알칼리 중화에 의해 제조된다. 추가의 상세 사항은 미국 특허 제3,083,224호에 있다. 대안적으로, 플루오로알킬 및 알킬 알코올과 옥시염화인 (또는, 예를 들어 피로포스포릴 클로라이드)의 연쇄 반응에 이어 이후의 가수분해 및 중화에 의해 원하는 물질이 생성될 수 있다.
- [0081] 화학식 3 또는 화학식 7의 본 발명의 하이브리드 계면활성제는 플루오로알킬 에폭사이드 (미국 특허 제 3,145,222호 및 제4,489,006호에서와 같이 편리하게 제조되는 그러한 에폭사이드)와, 활성 수소를 갖는 화합물 (에센테, 알코올, 알코올 알콕실레이트, 또는 아민)의 루이스 산 촉매 촉합으로부터 1단계 반응으로 제조될 수 있다. 촉매에는 란타늄 트라이플레이트(triflate) 또는 트라이플루오르화붕소 에테레이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이러한 반응의 역, 즉 플루오로알킬-치환된 알코올 (또는 알콕실레이트)과 탄화수소- 또는 알킬 실릴-치환된 에폭사이드의 촉합 반응이 마찬가지로 잘 작용한다.
- [0082] 화학식 4 또는 화학식 6의 하이브리드 계면활성제는 카르복실산과 알코올 또는 알코올 알콕실레이트의 산-촉매 에스테르화에 의해 제조된다. 이 반응은 플루오로탄소 산과 탄화수소 알코올이나, 또는 탄화수소 산과 플루오로탄소 알코올을 이용할 수 있다. 또한, 이 반응은 알코올과 카르복실산 무수물 또는 산 염화물의 반응에 의해 달성되어 본 발명의 에스테르를 생성한다. 상기에서와 같이, 플루오로알킬 산 유도체 (예를 들어, 미국 특허 제4,784,809호 또는 제3,172,910호에서와 같이 제조됨)와 탄화수소 알코올을 사용하거나, 또는 탄화수소 산 유도체와 플루오로알킬-치환된 알코올을 사용하여 이러한 유형의 계면활성제를 제조하는 것이 가능하다.
- [0083] 화학식 5의 하이브리드 계면활성제는 플루오로알킬 설폰 할라이드 (프랑스 특허 제1600425호에서와 같이 제조됨)와 탄화수소 알코올 또는 알코올 알콕실레이트의 촉합 반응으로부터 용이하게 제조된다.
- [0084] 본 발명은 상기에 기재된 화학식 1의 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. 수성, 탄화수소 및 할로탄소 시스템이 바람직하다. 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), 행균 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 연마제, 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. 약 0.1 중량%의 계면활성제의 낮은 농도는 표면 장력을 약 24 mN/m 미만, 바람직하게는 약 22 mN/m 미만, 그리고 가장 바람직하게는 약 20 mN/m 미만으로 낮추기에 충분하다. 본 발명의 다수의 계면활성제의 경우, 0.01 중량%의 계면활성제의 농도가 약 22 mN/m 미만의 표면 장력을 달성하기에 효과적이다.
- [0085] 본 발명은 코팅된 기재에 습윤(wetting) 및 레벨링(leveling)을 제공하는 방법을 추가로 포함하는데, 이 방법은 기재 상에 침착하기 전에 코팅 베이스에 전술한 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 조성물을 첨가하는 단계를 포함한다. 본 명세서에서 "코팅 베이스"라는 용어로 불리는 적합한 코팅 조성물은 알키드 코팅, 타입 I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 수-분산된 코팅의 조성물 - 전형적으로는 액체 체형임 - 을 포함하며, 본 명세서에 참고로 포함된 문헌[Outlines of Paint Technology (Halstead Press, New York, NY, Third edition, 1990)] 및 문헌[Surface Coatings Vol. I, Raw Materials and Their Usage (Chapman and Hall, New York, NY, Second Edition, 1984)]에 기재되어 있다. 그러한 코팅 베이스는 기재 표면 상에 내구력이 있는 필름을 생성하기 위한 목적으로 기재에 적용된다. 이들은 종래의 페인트, 착색제(stain), 바닥 광택제(floor polish) 및 유사한 코팅 조성물이다.
- [0086] 본 명세서에 사용되는 "수-분산된 코팅"이라는 용어는 수성 상에 분산된 필름-형성 물질의 에멀전, 라텍스 또는 현탁액과 같이 필수 분산 성분으로서 물로 구성된 기재의 장식 또는 보호를 위해 의도된 코팅을 의미한다. "수-분산된 코팅"은 다수의 제형을 기술하고 다양한 분류로서 전술한 분류들의 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, 광택제, 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 아크

릴, 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.

[0087] 본 명세서에 사용되는 "건조 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(coalescing), 중합, 상호침투(interpenetrating), 방사선 경화, UV 경화 또는 증발에 의해 달성될 수 있다. 최종 필름은 또한 건조 코팅에서처럼 건조된 최종 상태로 적용될 수 있다.

[0088] 바닥 왁스, 광택제, 또는 마감제 (이하, "바닥 마감제")는 일반적으로 수계 또는 용매계 중합체 에멀전이다. 본 발명의 화학식 I의 계면활성제가 그러한 바닥 마감제에서의 사용에 적합하다. 구매가능한 바닥 마감제 조성물은 전형적으로 하나 이상의 유기 용매, 가소제, 코팅 보조제, 소포제, 계면활성제, 중합체 에멀전, 금속 착화제, 및 왁스를 포함하는 수성 에멀전계 중합체 조성물이다. 생성물 점도, 필름 경도 및 내열화성을 제어하기 위해서 중합체의 입자 크기 범위 및 고형물 함량이 보통 제어된다. 극성 기들을 포함하는 중합체는 용해도를 향상시키는 기능을 하며, 또한 습윤제 또는 레벨링제로서 작용하여 반사 이미지의 높은 광택성(gloss) 및 선명성(distinctness)과 같은 우수한 광학 특성을 제공할 수 있다.

[0089] 바닥 마감제에 사용하기에 바람직한 중합체에는 아크릴 중합체, 환형 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. 환형 에테르로부터 유도된 중합체는 선택적인 알킬 기들이 치환된 고리 내에 2 내지 5개의 탄소 원자를 보통 포함한다. 이들 예에는 다양한 옥시란, 옥세탄, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 다이옥산, 트라이옥산 및 카프로락톤이 포함된다. 비닐 치환된 방향족 물질로부터 유도된 중합체에는, 예를 들어 스티렌, 피리딘, 컨쥬게이트된 디엔, 및 이들의 공중합체로 만들어진 것들이 포함된다. 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리실록산이 바닥 마감제에 또한 사용된다.

[0090] 바닥 마감제에 사용되는 왁스 또는 왁스 혼합물에는 식물, 동물, 합성 및/또는 광물 기원의 왁스가 포함된다. 대표적인 왁스에는, 예를 들어 카르누바(carnuba), 칸델릴라, 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.

[0091] 코팅 베이스 또는 바닥 마감제에 대한 첨가제로서 사용될 때, 상기에 정의된 화학식 I의 본 발명의 조성물은 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반시킴으로써 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계식 교반기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 코팅 베이스 또는 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%, 더 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가 사용된다.

[0092] 화학식 I의 화합물은 그의 계면활성제 특성으로 인해 많은 추가적인 응용에 유용하다. 개선된 계면활성제 특성은 또한 개선된 발포 특성, 탄화수소 또는 할로탄소 용매와의 감소된 계면 장력, 코팅의 개선된 레벨링, 개선된 동적 표면 장력(시간의 함수로서의 표면 장력의 감소)을 제공한다.

[0093] 일부 응용의 예에는 하기가 포함된다.

[0094] 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은 소화용 조성물에서, 예를 들어 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용에 적합하다. 이것은 또한 수성 필름 형성 소화제 내의 성분으로서, 에어로졸 타입 소화기 내의 건식 화학 소화제(dry chemical extinguishing agent)에 대한 첨가제로서, 그리고 스프링클러용 물(sprinkler water)을 위한 습윤제로서 유용하다.

[0095] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 농약 조성물에서의 사용에 적합하다. 예에는, 제초제, 살진균제, 잡초 제거제, 살기생충제, 살충제, 살균제, 살세균제, 살선충제, 살미생물제, 고엽제, 비료 및 호르몬 성장 조절제를 위한 습

윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용이 포함된다. 화학식 I의 화합물은 또한 군엽(foliage), 가축 침지(dip) 및 가축 피부의 습윤을 위한 습윤제로서; 위생 조성물, 변색 조성물 및 세척 조성물 내의 성분으로서; 그리고 방충 조성물 내의 성분으로서 적합하다. 화학식 1의 화합물은 또한 종이 및 베니어 합판의 제조를 위한 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서 유용하다. 화학식 I의 화합물은 또한 종이, 목재, 가죽, 피부, 금속, 식물, 돌 및 타일을 위한 그리스/오일 반발제(grease/oil repellent)로서, 그리고 방부제 함침을 위한 침투제로서의 사용에 적합하다.

[0096] 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은 또한 중합 반응, 특히 플루오로단량체의 중합을 위한 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용에 적합하다. 이러한 화합물은 또한 플라스틱 및 고무 산업에서, 라텍스 안정제로서; 폼 응용에 있어서 퍼짐(spreading), 크롤링(crawling) 및 에지 빌드업(edge buildup)을 제어하기 위한 첨가제로서; 발포제로서, 금형 이형제로서 또는 탈형제로서; 폴리올레핀을 위한 내부 정전기 방지제 및 블로킹 방지제로서; 고온 용융물 압출, 퍼짐, 균일성, 크레이터 방지(anticratering)를 위한 유동 조절제로서; 그리고 가스제 이동 또는 증발에 대한 지연제로서 적합하다.

[0097] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 석유 산업에서 유정(oil well) 처리 및 시추니(drilling mud)를 위한 습윤제로서; 휘발유, 제트 연료, 용매, 탄화수소를 위한 막 증발 억제제(film evaporation inhibitor)로서; 침투 시간을 개선시키기 위한 윤활제 또는 절삭유 향상제(cutting oil improver)로서; 석유 유출 수집제(oil spill collecting agent)로서; 그리고 3차 유정 회수(tertiary oil well recovery)를 개선시키기 위한 첨가제로서의 사용에 적합하다.

[0098] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 식물 및 가축 산업에서 습윤제, 소포제, 침투제 또는 유화제로서; 또는 식물, 부식포 천 및 가축 처리를 위한 윤활제로서; 퍼짐 및 균일성을 위한 섬유 마감제로서; 염색을 위한 습윤제로서; 부식포 천에서 결합제로서; 그리고 표백제를 위한 침투 첨가제로서의 사용에 또한 적합하다. 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 채광 및 금속 가공 산업에서, 제약 산업, 자동차, 건물 유지관리 및 청소에서, 가정용품, 화장품 및 개인 제품에서, 그리고 사진에 사용하기 적합하다.

[0099] 화학식 1의 화합물은 수성 용액 및 에멀전에서 계면활성제 및 레벨링제로서 유용하다. 이들은 그러한 매질의 표면 특성을 변경시키는 데 또한 유용하다. 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.

[0100] 시험 방법 및 재료

[0101] 하기 시험 방법 및 재료를 본 명세서의 실시예에 사용하였다.

[0102] 시험 방법 1 - 습윤 및 레벨링 시험

[0103] 습윤 및 레벨링 능력에서의 샘플 성능을 시험하기 위하여, 샘플을 바닥 광택제 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm & Haas)로부터 입수가 가능한 로플렉스 3829, 제형 N-29-1)에 첨가하였으며, 완전히 세정된 30.36 cm × 30.36 cm (12 인치 × 12 인치) 비닐 타일 (캐나다 퀘벡주 셔브룩 에스트리 소재의 인터퓨즈 비닐 타일즈(Interfuse Vinyl Tiles)로부터 입수가 가능함)의 절반에 적용하였다. 타일을 습윤시키고, 분말형 산소 표백 클렌저를 첨가하고, 그린 스카치-브라이트(SCOTCH-BRITE) 스카우링 패드(scouring pad) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가 가능함)를 사용하여 문지름으로써 타일을 완전히 세정하였다. 이러한 문지름(scouring) 절차는 타일 상에 이전에 존재하던 코팅을 제거하기 위해 사용되었다. 타일은 처음에는 균일한 광택 마무리(shiny finish)를 갖는데, 균일한 광택없는 마무리(dull finish)는 코팅이 제거된 것을 나타낸다. 이어서, 타일을 하룻밤 공기 건조시킨다. 시험될 계면활성제의 1 중량% 용액을 탈이온수에서의 희석에 의해 제조하였다. 수지 제조자의 프로토콜에 따라, 로플렉스 3829 제형 100 g 분액을 제조하고, 이어서 1 중량% 계면활성제 용액 0.75 g을 첨가하여 시험 바닥 광택제를 제공하였다.

[0104] 시험 광택제 3 ml 분액을 타일의 중앙에 두고, 치즈클로스 어플리케이터(cheesecloth applicator)를 이용하여 상부에서 바닥으로 펴바르고, 마지막으로 어플리케이터를 이용하여 타일을 가로질러 큰 "X"를 그려 타일에 시험 바닥 광택제를 적용하였다. "X"는 후에 등급 매김 단계에서 레벨링의 시각적 증거를 제공한다. 어플리케이터는 (미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 VWR로부터의) 치즈클로스의 2겹의 46 × 91 cm (18 × 36 인치) 시트로부터 만들었는데, 이를 두 번 겹쳐 8겹 패드로 하였다. 이어서, 패드의 한 코너를 어플리케이터로서 사용하였다. 타일을 30분 동안 건조되게 하였고, 총 5개의 코트 (코팅 번호 1 내지 5)를 적용하고 건조시켰으며,

이때 각각의 코팅이 건조된 후에 X 시험을 실시하였다. 각각의 코트 후에, 타일 표면 상의 광택제의 습윤 및 레벨링을 촉진하는 계면활성제의 능력에 대해 1 내지 5의 척도(1은 최악, 5는 최상)로 타일에 등급을 매겼다. 등급은 계면활성제가 첨가되지 않은 바닥 광택제로 처리된 타일과의 비교에 기초하여 하기의 타일 등급 척도(Tile Rating Scale)를 사용하여 결정한다.

타일 등급 척도	
점수	설명
1	필름의 불균일한 표면 커버리지, 유의한 줄무늬 형성 및 표면 결함
2	많은 표면 결함과 줄무늬가 명백하지만, 대체로 필름은 타일 표면 전체를 코팅함
3	가시적인 줄무늬 형성 및 표면 결함, 타일의 에지로부터의 필름의 이탈
4	적은 표면 결함 또는 줄무늬 형성
5	가시적인 표면 결함 또는 줄무늬가 없음

[0105]

[0106]

#### 시험 방법 2 - 표면 장력 측정

[0107]

크루스(KRUSS) K11 표면장력계 (미국 노스캐롤라이나주 매튜스 소재의 크루스 유에스에이(KRUSS USA))에서 윌헬미(Wilhelmy) 플레이트 방법을 이용하여 미국 재료 시험 학회(American Society for Testing and Materials)의 ASTM # D1331-56에 따라 표면 장력을 측정하였다. 결과는  $\text{mN/m}$  ( $\text{N} \cdot \text{m} \times 10^{-7}$ ) ( $\text{dyne/cm}$ ) 단위이다. 표면장력계는 제조자의 권장 사항에 따라 사용하였다.

[0108]

#### 시험 방법 3 - 액적 형상에 의한 계면 장력

[0109]

크루스 DSA-100 표면 분석 시스템 (미국 노스캐롤라이나주 매튜스 소재의 크루스 유에스에이로부터 입수가가능함) 상에서 현수 액적법(pendant drop method) (크루스 DSA-100 현수 액적법, DSA1 액적 형상 분석 소프트웨어 SW3203)을 이용하여 사이클로헥산과의 상 경계면에서 계면 장력을 측정하였다.

[0110]

#### 시험 방법 4 - 임계 미셀 농도 (CMC)

[0111]

계면활성제/물 혼합물의 표면 장력 대 계면활성제의 농도를 플로팅(plot)하고, 계면활성제 농도가 표면 장력에 대해 더 이상 어떠한 상당한 영향도 주지 않는 점(point)을 결정함으로써 임계 미셀 농도를 측정하였다.

[0112]

#### 시험 방법 5 - 로스-마일스(Ross-Miles) 폼 시험 측정

[0113]

미국 재료 시험 학회의 시험 방법 ASTM # D1173-53을 이용하여 발포 특성을 측정하였다. 폼 깊이를 mm 단위로 측정하였다.

[0114]

#### 시험 방법 6 - 위크볼드 토치 방법(Wickbold Torch Method) (불소 분석용)

[0115]

플루오르화 화합물의 정량적 광물화(quantitative mineralization)를 위한 효율적인 방법이 위크볼드 토치 연소법이다. 이 방법 (문헌[Angew Chem. 66 (1954) 173]에 상세히 기재된)은 불소-함유 화합물에 대하여 화합물 독립적(compound independent)인 것으로 입증되었다. 이 방법에서는, 분석 샘플을 세라믹 용기 내에 놓고, 이 샘플을 전형적으로 격렬한 산소 스트림에서 외부 가열에 의해 완전히 연소시켰다. 이 가스상 반응 생성물을 산소과량의 보조 수소/산소 화염(flame)을 통과시켰으며, 따라서 연소가 완료되었다. 이어서, 가스상 배출물(effluent)을 응축시키고, 분석을 위하여 수집한 수성 스트림에서 플루오라이드를 가용화하였다. 이어서, 수성 플루오라이드를 전형적으로 플루오라이드 이온 선택성 전극을 사용하여 용이하게 측정하였다.

[0116]

#### 시험 방법 7 - 건축용 라텍스 페인트의 내블로킹성

[0117]

본 명세서에 기재된 시험 방법은, 구체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D4946 - 89의 건축용 페인트의 내블로킹성에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Blocking Resistance of Architectural Paints)의 변형이다. 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.

[0118]

시험될 페인트를 어플리케이터 블레이드(blade)를 사용하여 폴리에스테르 시험 패널 상에 캐스팅하였다. 모든 페인팅된 패널을 그리스, 오일, 지문, 먼지 등과 같은 표면 오염으로부터 보호하였다. 전형적으로, 페인트를 캐스팅한 후 24 시간에 결과를 얻었다. ASTM 시험 방법에 규정된 바와 같이 제어된 온도 및 습도로 컨디셔닝된



방에서 원하는 기간 동안 패넬을 컨디셔닝한 후, 페인팅된 시험 패넬로부터 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 제8 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. 정확하게 30분 후, 시험 시편으로부터 스톱퍼와 추를 제거하였고, 시험 시편들을 오븐으로부터 꺼내어 내블로킹성의 결정 전에 30분 동안 컨디셔닝된 방에서 냉각시켰다.

[0119]

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 패넬 배킹(backing)으로부터 떨어져 나오는 페인트는 밀봉의 표시였다. 보다 큰 수는 보다 양호한 내블로킹성을 나타냈다.

내블로킹성 수치 등급

내블로킹성 수치 등급	분리에 대한 설명	성능 설명
10	점착 없음	무결점
9	극소의 점착	우수
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

[0120]

[0121]

#### 재료

[0122]

하기 재료를 본 발명의 실시예에서 사용하였다.

[0123]

1) C<sub>8</sub> 내지 C<sub>14</sub> 퍼플루오로알킬에탄올의 혼합물 [F(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)OH] (여기서, n은 3 내지 6임)는 미국 델라웨어주 월링톤 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 입수가능하다. 이 조성물의 알코올은 본 명세서에서 "테르머 B 알코올"이라 불린다.

[0124]

2) 테르기톨(TERGITOL) 15-S-시리즈 (15-S-n, R(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH)는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical)로부터 구매가능하다.

[0125]

3) 로플렉스 3829, 제형 N-29-1 바닥 광택제는 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스로부터 입수가능하다.

[0126]

4) 85도에서 84% 광택도(gloss)를 갖는 아크릴 반광택 수지를 갖는 비스타(VISTA) 6400 페인트는 미국 캘리포니아주 풀러턴 소재의 비스타 페인츠(Vista Paints)로부터 입수가능하다.

[0127]

#### [실시예]

[0128]

#### 실시예 1

[0129]

테르머 B 알코올 [F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)OH, n = 평균 7, 70.6 g, 0.17 mol, 75 mol%], 1-옥탄올 [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH, 7.4 g, 0.057 mol, 25 mol%] 및 인산 무수물 [P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14.2 g, 0.10 mol, mol %]을 반응시켰다. 이 혼합물을 약간 과량의 5% 수성 암모니아로 pH 8.5로 중화시키고, 물 [44.6 g, 2.5 mol] 및 2-프로판올 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, 93.9 g, 1.6 mol]의 혼합물에 용해시켜 퍼플루오로알킬에틸-옥틸 포스페이트 에스테르의 암모늄 염(화학식 2)의 용액을 생성하였다. 표면

장력은 시험 방법 2에 의해 측정하였으며 표 1에 나타나 있다.

[0130] 실시예 2 내지 실시예 4

[0131] 실시예 2에 대해서는 50 mol% 텔로머 B 알코올 및 50 mol% 1-옥탄올을; 실시예 3에 대해서는, 25 mol% 텔로머 B 알코올 및 75 mol% 1-옥탄올 (실시예 3); 그리고, 실시예 4에 대해서는, 12.5 mol% 텔로머 B 알코올 및 87.5 mol% 1-옥탄올을 사용하여, 실시예 1에서와 같이 퍼플루오로알킬에틸-옥틸 포스페이트 에스테르의 암모늄 염의 용액을 제조하였다. 다양한 중량%에서 탈이온수에서의 이들 혼합된 포스페이트의 표면 장력은 시험 방법 2에 의해 측정하였으며, 표 1에 나타나 있다.

[0132] 비교예 A

[0133] 1-옥탄올 없이 100 mol% 텔로머 B 알코올을 사용하여, 실시예 1에서와 같이 비교예 A를 제조하였다. 다양한 중량%에서 탈이온수에서의 비교예 A에 대하여 시험 방법 2에 의한 표면 장력 측정치는 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

표면 장력 측정치											
예 번호	텔로머: 1-옥탄올 비	증류수에서의 계면활성제 농도 (중량%)									
		0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00	5.00	
		시험 방법 2에 의한 표면 장력 (mN/m)									
비교예 A	100 : 0	67.4	47.4	36.1	27.8	25.0	23.6	19.7	19.5	19.5	
1	75 : 25	67.8	40.5	35.1	33.2	25.3	21.4	20.8	20.2	17.1	
2	50 : 50	70.5	30.8	21.7	20.2	17.9	16.6	16.6	16.4	16.4	
3	25 : 75	69.5	33.3	30.3	22.6	20.5	19.2	17.5	17.5	17.1	
4	12.5 : 87.5	71.3	45.3	33.0	27.0	21.4	20.0	17.6	17.6	17.7	

[0134]

[0135] 표 1은 모든 실시예 (혼합된 퍼플루오로알킬에틸/옥틸 포스페이트 에스테르)가 비교예 A (옥틸 에스테르 기를 갖지 않은 퍼플루오로알킬에틸 에스테르)에 비하여 더 낮은 표면 장력을 나타냈음을 보여준다. 퍼플루오로알킬에틸/옥틸 포스페이트 에스테르의 몰비가 50:50인 실시예 2가 가장 낮은 표면 장력을 갖는다. 가장 낮은 플루오로알코올 함량 (12.5 mol%)을 갖는 실시예 4조차도 비교예 A보다 적은 표면 장력을 가졌는데, 이는 총 75 mol% 플루오로알코올에 대하여, 중량 기준으로 3개의 퍼플루오로알킬 포스페이트 암모늄 염 (1:1:1), 3 내지 7%; (1:1:2), 17 내지 21%; 및 (2:1:1), 11 내지 15%를 포함한다.

[0136] 실시예 5

[0137] 하이브리드 설포에톡실레이트 (화학식 5)의 합성은 퍼플루오로헥실에틸 설포닐 클로라이드의 2단계 제조에 이어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼로부터 구매가능한 테르기톨 15-S-시리즈 (15-S-n,  $R(OCH_2CH_2)_nOH$ )와의 축합 반응에 의해 달성되었다. 테르기톨 15-S-시리즈 제품명 및 구조에서 "n"과 관련된 숫자는 2차 알코올 에톡실레이트 상의 에틸렌 옥사이드 사슬의 평균 개수이다.

[0138] 퍼플루오로헥실에틸 요오다이드 [ $C_6F_{13}CH_2CH_2I$ , bp 138 내지 210°C, 301 g, 0.63 mol], 아세트산 [ $CH_3COOH$ , bp 118°C, 3.4 g, 0.06 mol], 에탄올 [ $CH_3CH_2OH$ , bp 78°C, 112 g, 2.44 mol] 및 티오시아나산칼륨 [ $KSCN$ , bp 500°C, 75.7 g, 0.78 mol]을 12시간 동안 자기 교반하면서 80°C에서 환류시켰으며, 이때 남아 있는 미반응 요오다이드는 GC 분석으로 확인했을 때 0.5% 미만이었다. 이 혼합물을 60°C로 냉각시키고, 50.7 kPa (15 inHg)의 약한 진공에 의해 보조되는 중간 프릿 유리 필터 깔때기(medium fritted glass filter funnel)에 의해 고형물을 제거하였다. 따뜻한 고형물 필터 케이크(cake)를 100 g의 따뜻한 (60°C) 에탄올로 세척하였다. 에탄올 용매를 여과액으로부터 증류시키고, 퍼플루오로헥실에틸 티오시아네이트 생성물을 따뜻한 (55°C) 탈이온수로 세척하였다. 퍼플루오로헥실에틸 티오시아네이트 생성물은 실온에서 옐로우-오렌지(yellow-orange) 색의 고형물이었다 ( $C_6F_{13}CH_2CH_2SCN$ , 230 g, 수율 90%).

[0139] 가스 크로마토그래피 분석 (FID가 구비되고 모세관 컬럼 [HP-1 (30 m × 0.32 mm)]을 채용하는 아질런트 테크놀로지스(Agilent Technologies) 6850 가스 크로마토그래프를 사용하여 50 내지 300°C (8°C/min)의 온도 범위에 걸쳐 수행됨)은 티오시아네이트 [체류 시간 4.305분]이 순도 99%를 나타냈다.  $^1H$  NMR (500 MHz; MeOD) δ 2.70-

2.80 (m, 2H),  $\delta$  4.45-4.50 (m, 2H).

[0140] 상기에서와 같이 제조된 퍼플루오로헥실에틸 티오시아네이트 [ $C_6F_{13}CH_2CH_2SCN$ , bp 300°C 미만, 224 g, 0.55 mol] 및 아세트산 [ $CH_3COOH$ , bp 118°C, 116 g, 1.94 mol]을 오일 베스(oil bath)를 사용하여 45°C로 가열하였고, 기계적 교반기를 사용하여 교반하였다. 염소 [bp -34°C, 130 g, 1.85 mol]를 퍼플루오로헥실에틸 티오시아네이트의 몰당 염소 0.002 mol/min의 속도로 반응물 내로 버블링하고, 탈이온수 [44 g, 2.47 mol]를 자동 시린지에 의해 10 시간에 걸쳐 티오시아네이트 시약의 몰당 탈이온수 0.004 mol/min의 속도로 동시에 적가하였다. 이러한 산화 반응은, 퍼플루오로헥실에틸 티오시아네이트 출발 물질의 농도가 GC 분석에 의해 측정했을 때 0.5% 미만이 될 때까지 실행하였다. 이 생성물을 70°C의 탈이온수 100 mL, 다음에 60°C의 3.5% NaCl 용액 100 mL로 세척하였다. 퍼플루오로헥실에틸 설포닐 클로라이드 생성물 ( $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2Cl$ , 242 g, 수율 99%)은 황색 액체였다. 가스 크로마토그래피 분석은 퍼플루오로헥실에틸 설포닐 클로라이드 (체류 시간 4.542분)가 순도 99%임을 나타냈다.  $^1H$  NMR (500 MHz;  $CH_3OD$ )  $\delta$  2.70-2.80 (m, 2H),  $\delta$  4.45-4.50 (m, 2H).

[0141] 상기에서와 같이 제조된 퍼플루오로헥실에틸 설포닐 클로라이드 [ $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2Cl$ , bp 200°C 초과, 10 g, 0.02 mol] 및 테르기톨 15-S-12 [ $C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_{12}OH$ , bp 200°C 초과, 17.8 g, 0.02 mol]를 오일 베스를 이용하여 가열하였고 자기 회전 바(magnetic spin bar)를 사용하여 교반하였다. 질소 스위프(nitrogen sweep)를 액체 표면에서 버블링하였다. 반응물의 온도가 75°C에 도달했을 때, 반응물이 균질하고 투명해졌다. 온도를 7시간 동안 80°C에서 유지하였다. 생성물은 투명한 황갈색 액체였다 ( $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2(OCH_2CH_2)_{12}OC_{13}H_{27}$ , 25.5 g, 수율 100%).  $^1H$  NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ )  $\delta$  0.80(5, 2H),  $\delta$  1.00-1.05(d, 2H),  $\delta$  1.20(m, 2H),  $\delta$  1.30-1.40(m, 2H),  $\delta$  2.90-3.00(m, 2H),  $\delta$  3.45-3.50(t, 3H),  $\delta$  3.50-3.60(m, 2H),  $\delta$  3.70-3.80(m, 2H),  $\delta$  4.45-4.50(m, 2H).

[0142] 실시예 6

[0143] 퍼플루오로헥실 프로필렌 옥사이드와 테르기톨(등록상표) 15-S-시리즈 계면활성제 (예컨대, 15-S-n,  $R(OCH_2CH_2)_nOH$ )로 대표되는 알코올 에톡실레이트의 루이스산-촉매 반응에 의해 화학식 3의 하이브리드 에톡실레이트의 합성을 수행하였다.

[0144] 퍼플루오로헥실 요오다이드 [ $C_6F_{13}I$ , bp 117°C, 1500 g, 3.36 mol] 및 트리스 알릴 보레이트 [ $B(OCH_2CHCH_2)_3$ , 171°C, 306 g, 1.68 mol]를, 질소 스위프 및 자기 교반기를 사용하여 부드럽게 교반하면서 오일 베스를 이용하여 64°C로 가열하였다. 반응물의 온도를 60 내지 70°C로 유지하였다. 바조(VAZO) 64 (프로판니트릴, 2-메틸, 2,2'-아조비스,  $NCC(CH_3)_2NNC(CH_3)_2CN$ , mp 102°C, 11 g, 0.07 mol, 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이, 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능함)를 매 3시간마다 2 g 증분으로 첨가하였다. 바조 64의 첫 번째 및 두 번째 첨가 후에 발열이 관찰되었다. 총 10 g의 바조 64를 반응물에 첨가한 후에는 어떠한 발열 반응도 없었다. 따뜻한 60°C 탈이온수 [ $H_2O$ , 750 g, 41.6 mol] 및 염 [NaCl, 35 g, 0.6 mol]을 첨가하여 봉산 에스테르를 가수분해하였다. 이어서, 반응물을 가열하여 공비 증류를 수행하여, 휘발성 유기물(대부분, 알릴 알코올)을 제거하였다. 반응물을 냉각시키고, 수성 층과 유기 층을 분리하였다. 냉각 후, 요오도하이드린 생성물 ( $C_6F_{13}CH_2CH(I)CH_2OH$ , 1500 g, 수율 99%)은 백색 고형물이었다. FID가 구비되고 모세관 컬럼 [HP-1 (30 m  $\times$  0.32 mm)]을 채용하는 아질런트 테크놀로지스 6850 가스 크로마토그래프를 사용하여 50 내지 300°C (8°C/min)의 온도 범위에 걸쳐 가스 크로마토그래피 분석을 수행하였다. GC 분석은 퍼플루오로헥실 요오도하이드린 [체류 시간 8.932분]이 순도 98.5%임을 나타냈다.  $^1H$  NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ )  $\delta$  2.6-2.8(m, 2H),  $\delta$  2.8-3.0(m, H),  $\delta$  3.7-3.8(m, 2H),  $\delta$  4.2-4.4(m, H).

[0145] 상기에서 제조한 퍼플루오로헥실 요오도하이드린 [ $C_6F_{13}CH_2CH(I)CH_2OH$ , bp 200°C 초과, 750 g, 1.5 mol] 및 무수 메탄올 [ $CH_3OH$ , bp 65°C, 150 g, 0.19 mol]을 기계적 교반기를 사용하여 교반하였고 5°C 미만으로 냉각시켰다. 수산화칼륨 [KOH, 91 g, 1.09 mol]을 탈이온수를 사용하여 50% (w/w)로 희석시켰고, 반응 온도를 6°C 미만으로 유지하면서 3시간에 걸쳐 반응물에 적가하였다. 출발 요오도하이드린의 농도가 0.5% 미만으로 될 때까지 반응을 계속하였다 (GC 분석에 의해 모니터링함). 반응물을 실온으로 가온하고, 이어서 10% 중황산염 용액 [ $NaHSO_4$ , 400 g, 2.94 mol]으로 중화하였다. 퍼플루오로헥실 프로필렌 옥사이드 생성물 ( $C_6F_{13}CH_2CHOCH_2$ , bp 154°C)을 진공 하에서 증류시켰다. 수집된 생성물 (456 g, 수율 81%)은 투명한 무색 액체였다. GC 분석은 퍼플루

오로헥실 프로필렌 옥사이드 (체류 시간 3.352분)가 순도 92.4%임을 나타냈다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.2-2.5(m, 2H),  $\delta$  2.6-2.7(m, H),  $\delta$  2.8-2.9(m, 2H).

[0146]

상기에서와 같이 제조된 퍼플루오로헥실 프로필렌 옥사이드 [ $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$ , bp  $154^\circ\text{C}$ , 25 g, 0.07 mol], 테르기톨(등록상표) 15-S-12 [ $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ , bp  $200^\circ\text{C}$  초과, 50.8 g, 0.07 mol], 및 트라이플루오르화붕소 에테레이트 [ $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ , bp  $125^\circ\text{C}$ , 0.15 g, 1.06 mmol]를 오일 베스를 사용하여  $90^\circ\text{C}$ 로 가온하였고, 1시간에 걸쳐 건조 질소 분위기에서 자기 교반 막대를 사용하여 교반하였다. 온도가  $85^\circ\text{C}$ 에 도달했을 때, 반응물이 균질하고 투명해졌다. 온도를 4시간 동안  $90^\circ\text{C}$ 에서 유지하였다. 축합 생성물은 바닥에 소량의 침전물이 있는 상태의 투명한 오렌지색 액체였다 ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OC}_{13}\text{H}_{27}$ , 77g, 수율 100%). GC 분석은 하이브리드 에톡실레이트 (체류 시간 7.101분)가 순도 78.0%임을 나타냈다.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.80(5, 2H),  $\delta$  1.00-1.05(d, 2H),  $\delta$  1.20(m, 2H),  $\delta$  1.30-1.40(m, 2H),  $\delta$  2.15-2.25(m, H),  $\delta$  2.30-2.40(m, 2H),  $\delta$  3.40-3.50(m, 3H),  $\delta$  3.55-3.65(m, 2H),  $\delta$  3.70-3.80(m, 2H),  $\delta$  4.05-4.15(m, 2H).

[0147]

#### 비교예 B

[0148]

비교예 B는 텔로머 B 알코올과 에틸렌 옥사이드의 반응에 의해 제조되는 플루오로에톡실레이트 ( $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , n은 약 7임)였다. 유리 플라스크에 교반기 및 드라이아이스 냉각기, 표면하 가스 주입관을 구비하고, 주위 압력에서 불활성 질소 분위기로 하였다.  $\text{F}(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 플루오르화 알코올 (244 g, 약 0.55 mol) (하기의 근사 분포를 가짐: 4%의 m은 2 내지 4이고, 35%의 m은 6이고, 30%의 m은 8이고, 17%의 m은 10이고, 8%의 m은 12이고, 6%의 m은 14 이상임)을 상기 플라스크에 충전하고, 이어서 불활성 가스의 살포 하에서  $80^\circ\text{C}$ 로 가열함으로써 탈수하였다. 수소화붕소나트륨 (1.02 g, 0.027 mol) 및 요오드 (1.8 g, 0.007 mol)를 첨가하였고, 혼합물을 교반하여 140 내지  $145^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 가스 주입관을 통하여 반응물 표면하로 가스를 버블링함으로써 에틸렌 옥사이드의 충전을 개시하였으며, 에틸렌 옥사이드의 느린 환류가 냉각기에서 관찰되도록 첨가 속도를 유지하였다. 생성된 플루오로알킬 에톡실레이트 생성물은 분자당 에틸렌 옥사이드 단위의 평균이 약 7개였다. 표면 장력 측정을 시험 방법 2에 의해 행하였다. 임계 미셀 농도 (CMC)를 시험 방법 4에 따라 측정하였다. 결과가 표 2에 나타나 있다.

표 2

임계 미셀 농도 (CMC) 및 표면 장력 측정치 대 계면활성제 농도

실시에	CMC 값	탈이온수에서의 계면활성제의 불소 %			
		0.0001%	0.001%	0.01%	0.10%
		시험 방법 2에 의한 표면 장력 (mN/m)			
비교예 B	0.01%	48.12	22.14	18.27	18
5	0.01%	56.34	37.76	26.25	23.67
6	0.05%	54.72	22.39	20.83	20.61

[0149]

[0150]

표 2는 퍼플루오로알킬 기 및 탄화수소 기 둘 모두가 존재하는 실시에 5 및 실시에 6이 비교예 B (퍼플루오로알킬에틸 에톡실레이트)와 비교하여 유사한 임계 미셀 농도를 가짐을 보여준다. 즉, 본 발명의 계면활성제는 완전-플루오르화된 계면활성제와 비교할 때에도 매우 낮은 농도에서 표면 장력을 감소시키는 데 효과적이다.

[0151]

실시에 6의 하이브리드 계면활성제를 사용하여 물과 탄화수소 용매 (예컨대, 사이클로헥산) 사이의 계면 장력 및 동적 계면 장력 (즉, 시간의 함수로서의 계면 장력)을 감소시켰다. 이러한 현상은 코팅을 개선하는 데, 에멀전을 생성하는 데, 그리고 소화 응용에서 유용하다. 실시에 6 및 비교예 B의 계면 장력 측정 (mN/m)을 탈이온수에서의 0.01% 농도에서 수행하였다. 시험 방법 3을 이용하여 사이클로헥산과의 상 경계면에서 계면 장력을 측정하였다. 결과가 표 3에 있다.



표 3

계면 장력 측정치 대 시간					
예	탈이온수에서의 0.01% 농도의 계면활성제의 표면 에이지(surface age)의 함수로서의 계면 장력 (mN/m)				
	20 초	40 초	60 초	80 초	100 초
탈이온수 - 계면활성제 없음	49.57	49.35	48.57	47.68	47.47
비교예 B	19.08	17.79	16.92	16.42	16.11
실시예 6	18.50	16.21	14.99	14.29	13.74

[0152]

[0153]

표 3은 실시예 6이 비교예 B보다 일관성 있게 사이클로헥산과의 계면 장력이 더 낮았음을 보여준다. 물과 할로젠화 액체 사이의 상 경계면에서의 계면 장력을 실시예 6을 사용하여 감소시켰다. 이는 중합을 수행하기 위하여 수성 매질 중 할로젠화 물질의 에멀전, 예컨대 테트라플루오로에틸렌의 에멀전을 생성하는 데 특히 유용하다.

[0154]

CF<sub>3</sub>CHFCHFCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가가능함)와의 상 경계면에서의 탈이온수 중 0.01% 농도에서 실시예 6의 하이브리드 트윈-테일형 계면활성제의 계면 장력(mN/m)을 측정하였다. 계면 장력을 시험 방법 3에 따라 측정하였다. 그 결과가 표 4에 있다.

표 4

계면 장력 측정치 대 시간					
실시예	버트렐(VERTREL) XF 상 경계면에서의 탈이온수 중 0.01% (w/w) 계면활성제의 표면 에이지의 함수로서의 계면 장력 (mN/m)				
	20 초	40 초	60 초	80 초	100 초
계면활성제 없음	39.56	38.75	38.36	38.15	37.93
비교예 B	26.2	25.15	24.67	24.23	23.95
실시예 6	20.56	19.38	18.79	18.14	17.47

[0155]

[0156]

표 4는 플로오로탄소/탄화수소 하이브리드 (실시예 6)가 완전히-플루오르화된 비교예 B보다 더 양호하게 일관성 있게 계면 장력을 낮추었음을 보여준다.

[0157]

탈이온수를 사용한 0.1% 활성 성분에서의 하이브리드 계면활성제 실시예 5 및 실시예 6과 비교예 B의 발포 특성을 시험 방법 5에 의해 측정하였다. 결과가 표 5에 있다.

표 5

폼 높이 측정치			
예	폼 높이		
	초기 (mm)	5 분 (mm)	10 분 (mm)
실시예 5	135	45	14
실시예 6	6	1	1
비교예 B	22	18	17

[0158]

[0159]

표 5의 데이터는 실시예 6의 플로오로탄소/탄화수소 하이브리드 에톡실레이트가 완전히 플루오르화된 비교예 B보다 발포 특성이 더 낮았음을 보여주는데, 이는 실시예 6이, 예를 들어 폼이 원하지 않는 속성이 되는 코팅 용

용에 유용하게 한다. 실시예 5의 플루오로탄소/탄화수소 하이브리드 에톡실레이트는 완전히 플루오르화된 비교예 B보다 발포 특성이 더 컸는데, 이는 실시예 5가, 예를 들어 소화 응용에서 폼 "블랭킷" (blanket)을 생성하는 데 유용하게 한다.

[0160] 비교예 B 및 실시예 6을 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스로부터 입수가 가능한 로플렉스 3829, 제형 N-29-1, 바닥 광택제에 1.0% 활성 성분의 양으로 첨가하였고, 시험 방법 1에 따라 습윤 및 레벨링에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 6에 있다.

표 6

코팅	시험 방법 1에 의한 샘플 점수			건조 시간 (분)
	블랭크	비교예 B	실시예 6	
1	3	3	3	40
2	2	4	3	40
3	1	4	3	30
4	1	4	3	30
5	1	4	3	30

[0161]

[0162] 비교예 B의 불소 함량의 50%를 포함하는 실시예 6은 블랭크와 비교하여 레벨링에서 우수하였으며, 완전히 플루오르화된 비교예 B와 비교하여 유사한 레벨링 성능을 가졌다. 따라서, 플루오로알킬 및 탄화수소 기를 포함하는 본 발명의 계면활성제는, 완전히 플루오르화된 계면활성제와 비교하는 경우라도, 매우 낮은 농도에서 예상치 않게 탁월한 레벨링을 보여준다.

[0163] 비교예 C 및 실시예 7

[0164] 알코올 에톡실레이트 및 플루오로알코올 에톡실레이트를 사용하는 시트르산의 에스테르화를 수행하여, 화학식 6의 혼합된 에스테르를 생성하였다. 교반기, 딥-스탁 트랩(Dean-Stark Trap)을 가진 냉각기 및 서모스탯 컨트롤러(thermostat controller)를 가진 가열 맨틀을 구비한 2개의 개별의 500 ml 둥근바닥 4구 플라스크를 표 7에 열거된 시약으로 충전하였다.

표 7

시약의 양

시약 (g):	비교예 C	실시예 7
시트르산	10	10
퍼플루오로알킬 에톡실레이트*	76	38
BRIJ 56**	0	36.5
톨루엔	90	90

( 딥 스탱 트랩을 미리 채우기 위해 추가 톨루엔을 더함 )

\* 퍼플루오로알킬 에톡실레이트 ( $R_fCH_2CH_2(CH_2CH_2O)_7H$ ,  $R_f$  평균 =  $C_7F_{15}$ ),

MW = 약 730

\*\* 유니케마(Uniqema) BRIJ 56 ( $C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{10}H$ ) = MW = 683

[0165]

[0166] 반응기들을 건조 질소 하에서 가열하여 부드럽게 환류시켰다. 약 111℃ 내지 112℃에서 비등이 시작되었다. 비등 온도는 다음 2시간에 걸쳐 서서히 115℃ 내지 116℃로 증가하였으며, 소량의 물이 딥-스탁 트랩에 수집되기 시작하였다. 약 3시간 후, 약 1 ml의 물이 각각에 포집되었다. 이어서, 온도를 비점 미만으로 감소시키고, 0.3 g의 p-톨루엔설폰산 1수화물을 각각의 반응기에 첨가하였다. 가열을 재개하고, 내용물을 하룻밤 환류시켰다.

[0167] 이어서, 트랩들을 조사하였는데; 비교예 C는 약 1.4 ml의 물을 가졌으며, 비교예 7은 약 1.9 ml의 물을 가졌으며, 각각 약 20 ml의 톨루엔을 가졌다. 추가 8시간 동안 환류를 계속하였으며, 이 시간 동안 이들 트랩을 4회 더 배출시켰다. 다음으로, 톨루엔을 증류시켰으며, 각각의 용기로부터 약 65 ml의 추가 톨루엔을 얻었다. 이어서, 이들 용기를 하룻밤 냉각시켰다.

[0168] 중탄산나트륨 (25 ml의 물 중 0.34 g의 용액 10 ml)을 각각의 용기에 실온에서 교반하면서 첨가하였다. 발포는 별로 중요하지 않았다. 생성물 둘 모두를 개별의 500 ml 1구 둥근바닥 플라스크에 첨가하고, 회전 증발기 내에서 생성물로부터 톨루엔을 제거(strip off)하였다. 각각의 플라스크에 15 g의 2-프로판올을 첨가함으로써 발포를 제어하였다. 50% 물/2-프로판올의 추가 분취액을 첨가하고, 톨루엔의 냄새가 남지 않을 때까지 톨루엔의 제거(stripping)를 계속하였다. 얻어진 생성물은 하기와 같았다:

[0169] 비교예 C:  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})_2\text{CO}_2\text{X}$ ,  $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$ ,  $\text{R}_f$  평균 =  $\text{C}_7\text{F}_{15}$

[0170] 실시예 7 (혼합된 에스테르):

[0171] 12.5%  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})_2\text{CO}_2\text{X}$ ,

[0172] 12.5%  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})_2\text{CO}_2\text{Y}$

[0173] 25%  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})\text{CO}_2\text{X}$  25%  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})\text{CO}_2\text{Y}$

[0174] 여기서,

[0175]  $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$  이고,

[0176]  $\text{Y} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$  ( $\text{R}_f$  평균 =  $\text{C}_7\text{F}_{15}$ )

[0177] 비교예 C 및 실시예 7의 표면 장력을 시험 방법 2에 따라 측정하였다. 그 결과가 표 8에 있다.

표 8

표면 장력 대 농도

	탈이온수 중 계면활성제의 농도 %			
	0.001%	0.01%	0.10%	1.00%
실시예	시험 방법 2에 의한 표면 장력 (mN/m)			
비교예 C	59	30	26	23
실시예 7	54	30	24	21

[0178]

[0179] 실시예 7의 하이브리드 계면활성제는 2배만큼의 플루오르화 에톡실레이트로 제조된 비교예 C와 비교하여 동등한 성능을 가졌다. 따라서, 비교예 7은 50%의 불소 함량에서 필적할 만한 성능을 보여주었으며, 불소 효율의 증가를 제공하였다.

[0180] 실시예 8

[0181] 기계적 교반기 어셈블리, 열전쌍 및 질소 라인에 연결된 환류 냉각기를 구비한 250 ml 3구 플라스크를  $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , [ $\text{R}_f$  평균 =  $\text{C}_7\text{F}_{15}$ , 150.0 g, 205 mmol]로, 이어서 분말형 수산화칼륨 [KOH, 90%, 18.4 g, 329 mmol]으로 충전시켰다. 가성 물질(caustic)의 첨가는 약간의 발열 및 생성된 현탁액의 암화(darkening)를 일으켰다. 이 혼합물을 10분 동안 교반하고, 0℃로 냉각시키고, 에피클로로하이드린 [ $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{Cl}$ , 27.5 ml, 350 mmol]을 첨가하였다. 첨가 완료 시에, 반응 혼합물을 주위 온도로 가온시키고, 12시간 동안 55℃에서 추가로 교반하였다. 다이에틸 에테르 (200 ml)를 반응 혼합물에 첨가하였고, 그 현탁액을 여과하였다. 고형물을 다이에틸 에테르 (50 ml)로 세척하였다. 수집된 여과액을, 초기에는 주위 온도에서 그리고 마지막에는 70℃에서, 감압 (200 mbar) 하에 완전히 건조시켰다. 화학식 7의 퍼플루오로알킬 프로필렌 옥사이드 생성물은 점성의 호박색 오일이었다 ( $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Q}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$ ,  $\text{R}_f$  평균 =  $\text{C}_7\text{F}_{15}$ ,  $\text{Q} = 0$ ,  $n$  평균 = 8, 178 g, 98%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.31 (m, 2H,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 2.49 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 2.67 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.05 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.32 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.05 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ ), 3.40 - 3.65 (m, 32H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$  및  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

[0182] 기계적 교반기 어셈블리, 열전쌍 및 질소 라인에 연결된 환류 냉각기를 구비한 250 ml 3구 플라스크를 상기에서와 같이 제조된 퍼플루오로알킬 프로필렌 옥사이드 [ $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Q}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$ , 138.5 g, 176 mmol] 및 다우

(Dow) Q2-5211  $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ , 109 g, 176 mmol로 충전시켰다. 트라이플루오르화붕소 에테레이트  $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]$ , 2.5 g, 18 mmol를 첨가하였고, 반응 혼합물을 5시간 동안 50℃에서 교반하였다. 앰버리스트(Amberlyst) A-21 (18 mmol) 및 메탄올 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 50 ml)을 첨가하였다. 교반 30분 후, 혼합물을 여과하였다. 모든 휘발성 물질을 감압 (20 kPa (200 mbar)) 하에 제거하였다. 헵타메틸 트라이실록산 부가 생성물은 화학식 7,  $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_x$ 의 호박색 오일이었다.

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -0.08 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.01 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.35 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.85 (m, 1H), 1.53 (m, 3H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.32 (m, 2H,  $\text{SiC}_3\text{H}_9\text{OCH}_2$ ), 3.40 - 3.65 (m, 32H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$  및  $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

실시에 8 및 비교예 B의 표면 장력을 시험 방법 2를 이용하여 측정하였다. 그 결과가 표 9에 있다.

표 9

예	표면 장력 대 농도			
	탈이온수 중 계면활성제의 농도 %			
	0.001%	0.01%	0.10%	1.00%
	시험 방법 2에 의한 표면 장력 (mN/m)			
비교예 B	22	18	18	17
실시에 8	54	30	24	21

표 9의 데이터는 비교예 B보다 50% 적은 불소를 함유하는 실시에 8이 약 0.10% 이상의 농도에서 비교예 B에 필적할 만한 성능을 가짐을 보여준다.

#### 실시에 9

열전쌍 및 자기 교반 막대를 구비한 둥근바닥 플라스크에서,  $\text{POCl}_3$  (1.3 g, 8.6 mmol)를 건조 테트라하이드로푸란 25 ml에 용해시켰다. 얼음 베스(ice bath)를 사용하여 이 용액을 0℃로 냉각시켰다. 플루오르화 알코올,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (3.1 g, 8.6 mmol) 및 트라이에틸아민 (2.1 g, 21 mmol) - 건조 테트라하이드로푸란 (15 ml) 중 - 을 함유한 별도의 용액을 반응기에 천천히 첨가하였다. 반응이 0℃에서 1 내지 2시간 동안 진행되게 하였다. 이어서, 15 ml의 건조 테트라하이드로푸란 중 탄화수소 알코올, 1-옥탄올 (1.1 g, 8.6 mmol)의 용액을 반응물에 천천히 첨가하였다. 반응물을 주위 온도에서 하룻밤 교반하였다. 이어서, 고형물을 여과하였고, 로토바프(rotovap)를 사용하여 용매를 증발시켰다. 생성된 오일을 테트라하이드로푸란 10 ml에 희석하였고, 물 1 ml에 용해된 NaOH 0.34 g (8.6 mmol)을 반응물에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 이어서, 로토바프를 사용하여 용매를 증발시켰고, 생성된 고형물을 클로로포름 50 ml로 세척하고 여과하였다. 최종 생성물을 진공 오븐 내부에서 120℃ 및 20 kPa (150 mmHg)에서 건조시켰다. 생성물은 화학식 1의 화합물이었으며, 여기서  $\text{R}_f$ 는  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 이고, A는  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임)이고, Q는  $\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{O})$ 이고, M은 Na이고, k는 0이고, R은  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ 이고, b는 1이다. 시험 방법 2를 이용하여 표면 장력을 측정하였으며, 그 결과가 표 11에 있다.

#### 실시에 10 내지 실시에 16

표 10에 열거된 양으로 상이한 탄화수소 알코올을 사용하여 실시에 9의 공정을 채용하였다. 생성물은 화학식 1의 화합물이었으며, 여기서  $\text{R}_f$ 는  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 이고, A는  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임), Q는  $\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{O})$ 이고, M은 Na이고, k는 0이고, b는 1이고, 실시에 10의 경우 R은  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ 이고, 실시에 11의 경우 R은  $\text{C}_4\text{H}_9$ 이고, 실시에 12의 경우 R은  $\text{C}_8\text{H}_{11}$ 이고, 실시에 13의 경우 R은  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ 이고, 실시에 14의 경우 R은  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ 이고, 실시에 15의 경우 R은  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 이고, 실시에 16의 경우 R은  $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ 이다. 시험 방법 2를 이용하여 표면 장력을 측정하였으며,

그 결과가 표 11에 있다.

[0191] 실시예 17 내지 실시예 20

[0192] 하기와 같이 변화시켜 실시예 9의 공정을 채용하였다. 실시예 17에서는, 플루오르화 알코올 및 1-옥탄올을 함께 혼합하고 단일 단계로 첨가하였다. 실시예 18에서는, 1-옥탄올을 먼저 첨가하고, 제2 단계로 플루오르화 알코올을 첨가하였다. 실시예 19 및 실시예 20에서는, 표 10에 나타난 바와 같은 상이한 양의 플루오르화 알코올 및 i-옥탄올을 채용하였다. 얻어진 생성물은 실시예 9에서와 동일한 것이었다. 시험 방법 2를 이용하여 표면 장력을 측정하였으며, 그 결과가 표 11에 있다.

[0193] 비교예 D

[0194] 플루오르화 알코올 양의 2배를 반응시키고 탄화수소 알코올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9의 공정을 채용하였다. 얻어진 생성물은 화학식 1과 유사하였지만, R 대신에 제2 R<sub>f</sub> 기를 포함하였으며, 따라서 각각의 R<sub>f</sub>는 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>이고, A는 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임)이고, Q는 OP(O)(O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)(O)이고, M은 Na이고, k는 0이고, b는 1이다.

[0195] 비교예 E

[0196] 탄화수소 알코올, 1-옥탄올 양의 2배를 반응시키고 플루오르화 알코올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9의 공정을 채용하였다. 얻어진 생성물은 화학식 1과 유사하였지만, R<sub>f</sub> 대신에 제2 R 기를 포함하였으며, 따라서 각각의 R은 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>이고, A는 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임)이고, Q는 OP(O)(O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)(O)이고, M은 Na이고, k는 0이고, b는 1이다.

표 10

예	옥시염화인		트라이에틸아민		플루오르화 알코올			탄화수소 알코올			평균 수율 (%)
	양 (g)	mmol	양 (g)	mmol	명칭	양 (g)	mmol	명칭	양 (g)	Mmol	
비교예 D	1.3	8.6	2.1	21	C6 *	6.3	17	N/A	0	0	82
9	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-옥탄올	1.1	8.6	75
10	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-헥산올	0.88	8.6	75
11	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-부탄올	0.64	8.6	83
12	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-펜탄올	0.76	8.6	69
13	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-헵탄올	1.0	8.6	79
14	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-노난올	1.2	8.6	72
15	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-데칸올	1.4	8.6	76
16	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	2-에틸헥산올	1.1	8.6	63
비교예 E	1.3	8.6	2.1	21	N/A	0	0	1-옥탄올	2.3	17	25
17	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-옥탄올	1.1	8.6	67
18	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-옥탄올	1.1	8.6	67
19	1.3	8.6	2.1	21	C6	1.6	4.3	1-옥탄올	1.7	13	49
20	1.3	8.6	2.1	21	C6	4.7	13	1-옥탄올	0.60	4.3	70

[0197] \* C6은 실시예 9 내지 실시예 20 및 비교예 D의 경우 플루오르화 알코올 C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH를 나타낸다.

표 11

표면 장력

예	불소 (%)	0.5*	0.1*	0.05*	0.01*
비교예 D	50.3 ± 3.8	20.9 ± 1.8	24.6 ± 1.0	24.8 ± 0.4	25.3 ± 0.9
비교예 E	0.0	22.5 ± 0.2	31.8 ± 1.2	36.2 ± 1.3	36.9 ± 2.0
11	34.8 ± 3.3	16.5 ± 2.1	24.2 ± 6.8	29.9 ± 8.9	38.7 ± 2.3
12	35.1 ± 6.6	15.9 ± 0.1	21.2 ± 3.1	27.4 ± 5.2	36.0 ± 2.8
10	34.2 ± 2.9	16.2 ± 0.8	18.9 ± 1.3	24.2 ± 3.0	36.1 ± 3.7
13	32.1 ± 1.4	16.5 ± 1.0	17.4 ± 1.1	21.6 ± 1.9	30.9 ± 2.8
9	37.1 ± 6.7	17.8 ± 0.0	18.4 ± 0.1	19.7 ± 0.5	29.2 ± 1.8
14	30.9 ± 0.9	19.5 ± 1.0	20.6 ± 0.6	22.0 ± 1.0	29.5 ± 1.8
15	30.1 ± 2.3	19.9 ± 1.3	21.6 ± 0.7	22.5 ± 0.8	27.5 ± 2.6
16	34.0 ± 2.6	15.9 ± 0.7	17.7 ± 1.1	20.9 ± 1.8	24.5 ± 1.0
17	26.7 ± 1.6	16.5 ± 0.4	17.9 ± 0.7	19.4 ± 0.6	26.8 ± 1.7
18	22.8 ± 1.9	16.1 ± 0.5	17.4 ± 1.1	19.3 ± 1.9	28.4 ± 2.2
19	16.8 ± 1.5	16.6 ± 0.1	16.4 ± 0.3	17.3 ± 0.1	28.9 ± 1.9
20	35.7 ± 1.9	17.9 ± 0.1	21.4 ± 0.8	24.1 ± 0.9	24.0 ± 0.9

\* 용액 중의 계면활성제의 농도 (중량%)

[0198]

[0199]

표 11은 실시예 9 내지 실시예 20 및 비교예 D와 비교예 E의 표면 장력 결과를 보여준다. 계면활성제의 3개의 상이한 용액의 개별 시험으로부터 평균 결과 및 표준 편차를 구하였다. 표 11에 명시된 각각의 계면활성제의 불소 함량은 건조된 계면활성제에 대한 것이며 시험 방법 6에 의해 측정되었다. 일반적으로, 실시예 9 내지 실시예 20 모두는 용액 중의 0.5 중량%, 0.1 중량% 및 0.05 중량%의 농도에서 더 낮은 불소 함량을 가지면서 비교예 D와 유사하거나 더 우수한 성능을 보여주었다. 이들 실시예 중 몇몇은 용액 중의 0.01 중량%의 농도에서 우수한 성능을 보여주었다. 실시예 9, 실시예 16, 실시예 17, 실시예 18 및 실시예 19의 각각으로서의 성능은 물의 표면 장력을 20 dyne/cm (mN/m) 미만으로 낮추는 데 용액 중 단지 0.05 중량%만을 필요로 하였다.

[0200]

실시예 21 내지 실시예 27

[0201]

플루오르화 알코올이 표 12에 나타낸 양의  $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 이고 탄화수소 알코올이 표 12에 나타낸 양으로 지시된 것임을 제외하고는 실시예 9의 공정을 채용하였다. 생성물은 화학식 1의 화합물이었으며, 여기서  $R_f$ 는  $C_4F_9$ 이고, A는  $CH_2CH_2$  (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임)이고, Q는  $OP(O)(O^{\bar{M}})^+(O)$ 이고, M은 Na이고, k는 0이고, b는 1이고, 실시예 21의 경우 R은  $C_4H_9$ 이고, 실시예 22의 경우 R은  $C_5H_{11}$ 이고, 실시예 23의 경우 R은  $C_6H_{13}$ 이고, 실시예 24의 경우 R은  $C_7H_{15}$ 이고, 실시예 25의 경우 R은  $C_8H_{17}$ 이고, 실시예 26의 경우 R은  $C_9H_{19}$ 이고, 실시예 27의 경우 R은  $C_{10}H_{21}$ 이다. 시험 방법 2를 이용하여 표면 장력을 측정하였으며, 그 결과가 표 13에 있다.

[0202]

비교예 F

[0203]

플루오르화 알코올 양의 2배를 반응시키고 탄화수소 알코올을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 9의 공정을 채용하였다. 얻어진 생성물은 화학식 1과 유사하였지만, R 대신에 제2  $R_f$  기를 포함하였으며, 따라서 각각의  $R_f$ 는  $C_4F_9$ 이고, A는  $CH_2CH_2$  (s 및 e는 각각 0이고, m은 2임)이고, Q는  $OP(O)(O^{\bar{M}})^+(O)$ 이고, M은 Na이고, k는 0이고, b는 1이다.

표 12

예	옥시염화인		트라이에틸아민		플루오르화 알코올			탄화수소 알코올			평균 수율 (%)
	양 (g)	mmol	양 (g)	mmol	명칭	양 (g)	mmol	명칭	양 (g)	mmol	
21	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-부탄올	0.28	3.8	85
22	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-펜탄올	0.33	3.8	82
23	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-헥산올	0.39	3.8	87
24	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-헵탄올	0.44	3.8	93
25	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-옥탄올	0.49	3.8	97
26	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-노난올	0.55	3.8	70
27	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-데칸올	0.60	3.8	95
비교예 F	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	2.0	7.6	N/A	0.00	0	

[0204]

표 13

표면 장력

실시예	불소 (%)	농도 (%중량)						
		0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.0025	0.001
비교예 F	55.9	14.6	22.2	27.3	33.8	39.0	43.6	50.6
21	42.7	17.5	32.4	37.4	48.2	53.8	60.8	68.2
22	41.3	17.2	33.1	39.6	48.6	54.6	59.8	63.9
23	39.9	16.6	28.4	35.6	46.4	50	55.3	62.3
24	38.7	16.2	26.5	29.9	40.3	45.8	49.8	57.3
25	37.5	17.3	23.3	28.5	36.3	40.2	46.8	50
26	36.4	17.5	17.9	21.7	29.4	32.3	39.2	46.7
27	35.3	18.3	19.3	21.4	30.2	33.6	34.6	43.4

[0205]

[0206]

표 13은 실시예 21 내지 실시예 27의 하이브리드 포스페이트에 대한 표면 장력 결과를 보여준다. 이들 하이브리드 계면활성제를 비-하이브리드 비교예 F와 대비하였다. 각각의 계면활성제의 불소 함량을 표 13에 명시된 바와 같이 합성에 사용된 시약의 양으로부터 계산하였다. 일반적으로, 실시예 21 내지 실시예 27은 더 낮은 불소 함량을 가지면서 비교예 F에 대해 유사한 성능을 보여주었다. 실시예 25 내지 실시예 27은 일반적으로 더 우수한 성능을 보여주었다. 더 짧은 사슬의 탄화수소 기 R을 각각 포함한 실시예 21 내지 실시예 24는 더 긴 사슬의 탄화수소 기 R을 각각 포함한 실시예 25 내지 실시예 27보다 덜 효과적이었으며, 이는 불소가 감소하기 때문에 더 긴 탄화수소 테일이 바람직하는 것을 나타낸다. 불소 효율에서의 가장 현저한 개선은 실시예 26 및 실시예 27의 경우에 관찰되었다. 이들 2개의 계면활성제는 비교예 F보다 훨씬 적은 불소를 사용하면서 물의 계면 장력을 20 dyne/cm (mN/m) 미만으로 감소시킬 수 있었다.

[0207]

페인트에서의 시험

[0208]

실시예 15, 실시예 18 및 비교예 D의 5 중량% 수성 분산액을 제조하였다. 이들 각각을 표 14에 열거된 양으로 100 g의 비스타 6400 페인트에 첨가하여 70 ppm (마이크로그램/g)의 불소를 제공하였다. 이들 각각을 또한 0.28 g의 양으로 100 g의 비스타 6400 페인트에 첨가하여 표 15에 열거된 바와 같이 불소 함량을 제공하였다. 이 페인트를 폴리에스테르 시험 패널에 적용하였고, 시험 방법 7에 따라 블로킹에 대하여 시험하였다. 생성된 데이터가 표 14 및 표 15에 나타나 있다.

표 14

동일한 불소 함량에서의 블로킹 점수

예	페인트	중량 용량(weig ht dose)	불소 용량	평균 블로킹 점수
비교예 D	비스타 6400	0.28 g	70 ppm	5.0
실시예 18	비스타 6400	0.61 g	70 ppm	5.3
실시예 15	비스타 6400	0.46 g	70 ppm	8.0

[0209]

[0210]

표 14는 동일한 불소 함량에서 실시예 15 및 실시예 18에 대하여 비교예 D의 블로킹 성능을 비교한다. 이 시험은 시험 방법 7에 따라 수행하였으며, 이 시험 방법에서는 시험 샘플을 0부터 10까지 등급을 매긴다. 더 높은 블로킹 점수는 더 우수한 블로킹 성능을 나타낸다. 실시예 15 및 실시예 18 둘 모두는 비교예 D보다 더 우수한 성능을 보여주었다. 또한, 이들 2개의 실시예는 동일한 수준의 불소 농도에서 이들의 더 높은 블로킹 점수에 의해 입증되는 바와 같이 불소 효율을 향상시킨다.

표 15

동일한 중량 함량에서의 블로킹 점수

예	페인트	중량 용량	불소 용량	평균 블로킹 점수
비교예 D	비스타 6400	0.28 g	70 ppm	5.0
실시예 18	비스타 6400	0.28 g	32 ppm	6.0
실시예 15	비스타 6400	0.28 g	42 ppm	7.0

[0211]

[0212]

표 15는 동일한 중량 함량에서 실시예 15 및 실시예 18에 대하여 비교예 D의 블로킹 성능을 비교한다. 이 시험은 시험 방법 7에 따라 수행하였으며, 이 시험 방법에서는 시험 샘플을 0부터 10까지 등급을 매긴다. 더 높은 블로킹 점수는 더 우수한 블로킹 성능을 나타낸다. 실시예 15 및 실시예 18 둘 모두는 비교예 D보다 상당히 더 낮은 불소 함량에서 더 우수한 성능을 보여주었다. 이들 결과는 이들 실시예의 하이브리드 성질에 의해 제공된 향상된 불소 효율과 일치한다.