

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 303/40 C07C 311/09		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년11월01일 10-0227935 1999년08월06일
(21) 출원번호	10-1993-0701704	(65) 공개번호	특 1993-0703248
(22) 출원일자	1993년06월07일	(43) 공개일자	1993년11월29일
번역문제출일자	1993년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 91/09401	(87) 국제공개번호	WO 92/10470
(86) 국제출원일자	1991년12월11일	(87) 국제공개일자	1992년06월25일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 그리스 모나코 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권 주장	626,739 1990년12월13일 미국(US)		
(73) 특허권자	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니 스프레이그 로버트 월터		
(72) 발명자	미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터 스턴 리차드 엠. 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 암 로저 알. 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 구엔트너 리차드 에이. 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 윌킨슨 토마스 케이. 미합중국 미네소타 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427		
(74) 대리인	나영환, 조태연		

심사관 : 박창희

(54) 불소화지방족 아미노카르복실레이트 계면활성제의 제조 방법

요약

본 발명은 식 $R_fSO_2N(CHR^2-CHR^2COO^-)R^1N^+(R)_2H$ (식중, R_f 는 탄소수 3내지 20의 불소화지방족 라디칼임)를 가진 불소계화합물을 합성하는 방법에 관한 것이다. 이 합성 방법은 승온하에 용액중에서 식 $R_fSO_2N(H)R^1N^+(R)_2$ 와 $CHR^2=CR^2COOH$ 의 화합물을 반응시키는 것을 포함한다. 본 방법은 가연성 액체 연소 진화 용 수성 필름-형성 포말성 농축물에 유용한 화합물인 식 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2H$ 의 불소화지방족 양성 아미노 카르복실레이트 계면활성제를 합성하는데 이용할 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

불소화지방족 아미노카르복실레이트 계면활성제의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

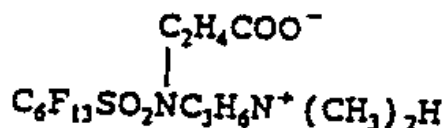
본 발명은 불소화지방족(fluoroaliphatic) 아미노카르복실레이트 계면활성제, 예를 들면 N-(2-카르복시에틸)-N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설포아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

수성 발포제(foaming agent), 특히 수성 필름-형성 포말(aqueous film-forming foam)(AFFF)을 형성하는 제제는 탄화수소 및 기타 가연성 액체의 연소를 진화하는 수단으로서 그 중요성이 점점 더 커지고 있다. 소화 물질의 중요성면에서, 이들 물질 및 그 제조 방법의 개선이 긴급 요망되고 있다.

수성 필름-형성 포말성 농축물은 통상적으로 불소계 화합물류의 계면활성제를 함유하고 있다. 이 농축물은 물로 희석시키고 통기시켰을때, 탄화수소 및 기타 인화성 액체의 연소를 진화시키는데 특히 효과적인 포말을 생성한다. 이들 포말성 농축물은 통상적으로 소방 호스를 통과하는 물로 인-라인식(in-line)으로 희석시키고 통기시킴으로써 적용된다. 예를 들면, 호스의 출구 끝에 있는 통기용 노즐을 통해 희석된 혼합물을 통과시켜 수성 필름-형성 포말을 형성시키며, 이것이 화염에 직접 분사된다. 불소계 화합물류의 계면활성제는 포말의 표면 장력을 연료의 표면 장력 이하의 임계 범위내로 저하시켜, 증기 밀폐용 필름이 용이하게 연료 전체에 분산되도록 한다. 필름은 파손시 재형성되는 강한 경향을 가지고 있어 필름이 파열된 지점에서 화염이 재점화되는 경향을 감소시킨다.

이러한 불소계 화합물류의 계면활성제 농축물의 성질을 기재한 대표적인 선행 기술 문헌으로는 미국 특허 제 3,258,423 호(Tuve), 제 3,562,156 호(Francen), 제 3,772,195 호(Francen), 제 4,359,096 호(Berger) 및 제 4,795,590 호(Kent)가 있다.

이러한 필름-형성 포말성 농축물에 사용하는데 특히 유용한 불소계 화합물류의 계면활성제는 하기 구조 (양쪽성 이온(zwitterion) 형태로 제시)를 가진 불소화 아미노카르복실레이트인 불소화지방족 양성(amphoteric) 계면활성제이다:



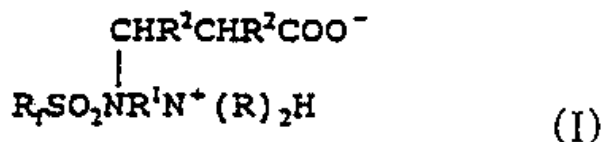
N-(2-카르복시에틸)-N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설포아미드. 이 화합물의 나트륨염은 미국 특허 제 4,536,298 호(Kamei)의 칼럼 3의 62-64행에 기재되어 있다.

불소화지방족 아미드로부터 상기 화합물을 합성하는 공지의 선행 기술 방법에서는 락톤(예, 프로피오락톤)의 개환식 반응 또는 염기의 존재하에서 클로로프로피온산 또는 클로로아세트산을 사용하는 축합 반응을 이용한다. 개환식 락톤 합성 경로의 일례가 미국 특허 제 3,661,776 호(Fletcher)의 칼럼 3에 개시되어 있다. 락톤의 개환식 반응을 이용한 합성 방법은 상업적으로 실행하기가 매우 어렵고 위험한데, 이는 락톤이 발암 물질로 추정되는 물질이기 때문이다. 또한, 클로로카르복실산(예, 클로로프로피온산 또는 클로로아세트산)으로부터 클로라이드를 치환시키는 과정을 포함한 합성반응에 의하면, AFFF 조성물에 사용되는 스테인레스 스틸용기 및 기구의 피팅(pitting) 및 부식을 야기시킬 수 있는 부산물인 잔여 클로라이드 이온이 생성된다.

미국 특허 제 3,536,749 호(Groves)에서는 아크릴산의 에스테르 또는 메타크릴산의 에스테르를 아미드의 질소에 하나 이상의 수소 원자가 결합되어 있는 플루오로카본 아미드와 반응시키는 것에 대해 개시하고 있다. 아미드 질소로는 설포아미드가 가능하다. 상기 반응은 약 80 내지 150°C의 온도에서 벤질트리메틸 암모늄 히드록사이드와 같은 강 염기성 촉매의 존재하에서 수행한다. 상기 문헌에는 촉매의 부재하에서 바람직하게 수행되며, 아크릴산이 경쟁적인 아미노 반응 부위의 존재하에서 설포아미드의 질소에 주로 첨가되고 이 경쟁적인 3차 아미노 반응 부위에는 아크릴산이 소량 또는 최소한으로 첨가되는 방법인 본원 발명의 반응 또는 방법에 대해서는 기재되어 있지 않다.

미국 특허 제 4,069,158 호(Bertocchio)는 설포아미드 기와 3차 아미노기 둘다 포함하는 불소화지방족 화합물과 아크릴산의 반응을 개시하고 있다. 이 반응은 실온에서 수행되며 3차 아미노 부위에서만 아크릴산이 반응하여 4차 암모늄 카르복실레이트 생성물을 약 93%의 수율로 생성한다. 상기 문헌에는 설포아미드의 질소 부위에서의 아크릴산의 반응에 대해서는 기재되어 있지 않으며 본원 발명의 방법에 대해서도 기재되어 있지 않다.

신규한 본 발명의 방법은 하기 식(I)의 불소계 화합물류의 합성에 관한 것이다:



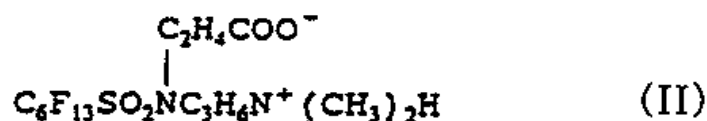
상기 식에서, R_f는 불소화지방족 라디칼(예, C₆F₁₃⁻)이고, R 및 R¹은 각각 알킬(예, 메틸) 및 알킬렌(예, 프로필렌)과 같은 유기 라디칼 또는 그룹이며, R²는 H 또는 CH₃이다. R_f, R 및 R¹은 이후 본 명세서에서 더욱 상세히 설명된다. 상기 화합물의 합성은 식 R_fSO₂F와 H₂NR¹N(R)₂의 화합물을 축합 반응(a)시켜 식 R_fSO₂N(H)R¹N(R)₂의 중간체 화합물을 생성하는 것을 포함한다. 그후, 이 중간체 화합물을 CHR²=CR²COOH와 부가 반응(b)시켜 목적 화합물(I)과 반응 부산물을 생성한다. 축합 반응(a)는 80°C 이상, 바람직하게는 약 80°C 내지 95°C 사이의 반응 온도에서 용액중에서 수행할 수 있으며, 부가 반응(b)은 90°C 이상, 바람직하게는 약 90°C 내지 150°C의 반응 온도에서 수행할 수 있다.

적합한 용매를 사용하여 축합 반응시 모든 반응물과 생성물을 용해시키고, 연속적으로 증류시킴으로써 용매를 제거하여 중간체 화합물 R_fSO₂N(H)R¹N(R)₂가 풍부한 액상을 수득할 수 있다. 그후, 반응물인 CHR²=CR²COOH를 R_fSO₂N(H)R¹N(R)₂가 풍부한 상기 액상에 넣어 혼합한 후, 부가 반응을 전술한 반응 온도 범위(약 90°C 이상)에서 수행하여 목적 생성물인 R_fSO₂N(CHR²-CHR²COO⁻)R¹N⁺(R)₂H를 생성할 수 있다.

CHR²=CR²COOH 반응물은 다량, 통상 95% 이상의 반응물 R_fSO₂N(H)R¹N(R)₂가 반응하기에 충분한 정도의 화학이론적 과량으로 사용할 수 있지만, CHR²=CR²COOH의 존재량은 바람직하게는 목적 생성물 R_fSO₂N(CHR²-CHR²COO⁻)R¹N⁺(R)₂H의 수율이 상기 2차 반응으로부터 생성된 전체 생성물의 50 중량% 이상, 통상 70 내지

90 중량%를 차지하도록 하는데 충분한 정도로 낮은 수준이어야 한다. 본 발명의 방법은 염소 함유 부식성 화합물의 사용 여부에 좌우되지 않는다.

본 발명의 구체적인 방법은 불소계 화합물류의 계면활성제인 불소화지방족 아미노카르복실레이트, 구체적으로는 하기 식(II)의 N-(2-카르복시에틸)-N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설펜아미드를 합성하는 것이다:



상기 화합물은 인화성 액체의 연소를 진화시키는데 사용되는 수성 필름-형성 포말 농축물에서 양쪽성 불소계 화합물류의 계면활성제로서 특히 유용하다. 이러한 농축물은 통상 물로 희석시켰을때 전혼합물(premix)을 형성하며, 이를 통기시키면 특히 인화성 액체의 연소에 대해 우수한 진화 특성을 가진 수성 필름-형성 포말을 생성한다.

상기 언급된 화합물(II)를 합성하기 위한 신규의 본 발명 방법은 두-반응 단계를 포함하며 동일한 반응 용기내에서 편리하게 수행할 수 있다. 1차 (축합) 반응 (a)에서는, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$, 즉 퍼플루오로헥산설포닐 플루오라이드를 유리하게는 불활성 질소의 대기하에 약 90°C 에서 과량의 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 즉 3-N',N'-디메틸아미노프로필아민과 반응시켜 중간체 설펜아미드인 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 즉 N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설펜아미드를 생성한다. 이 반응 혼합물에는 추가량의 다른 아민(예, 트리에틸아민 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)이 또한 포함되기도 한다. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 과 과량의 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 는 반응시 생성된 플루오르화 수소와 반응하여 아민 히드로플루오라이드염을 형성한다. 모든 반응물과 생성물이 용액상태로 존재하도록 하기 위해, 반응 혼합물에는 용매, 바람직하게는 톨루엔이 포함된다.

1차 (축합) 반응(3)에서 생성된 중간체 화합물 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 는 2차 (부가) 반응(b)에서 과량으로 존재하는 아크릴산 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 와 반응시킨다. 이 2차 반응(b)을 상승된 온도, 바람직하게는 약 90°C 내지 150°C 에서 수행하는 경우, 아크릴산은 중간체 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 3차 아미노 질소(디메틸아미노기의)보다는 설펜아미도의 질소와 우선적으로 반응함이 밝혀졌다. (주위 반응 조건하에서는, 이 반응이 설펜아미도의 질소보다는 3차 아미노의 질소에서 주로 일어나서 4차 암모늄 화합물을 생성한다). 수득된 생성물은 반응 생성물 혼합물의 50 중량% 이상 및 통상적으로 반응생성물 혼합물의 약 70 내지 90 중량%의 수율로 주로 목적하는 퍼플루오로알칸설펜아미드(II), 즉 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 를 함유하고 있다. 소량의 부산물로서 4차 퍼플루오로알칸설펜아미드 화합물이 또한 상기 2차 반응에서 생성된다.

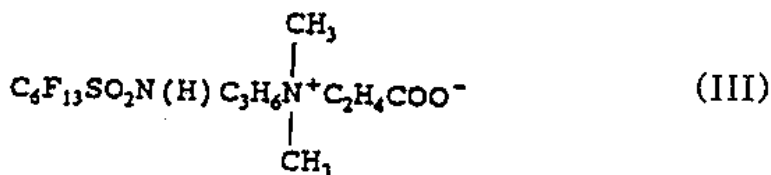
생성물 혼합물은 통상적으로 전체 약 20 중량%의 부산물과 약 5중량% 이하의 미반응 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 를 포함할 수 있다.

바람직한 퍼플루오로알칸설펜아미드(II)를 50 중량% 이상, 통상적으로 70 내지 90 중량% 함유하는 생성물 혼합물은, 인화성 액체의 연소 진화시 사용되는 수성 필름-형성 포말 농축물에 사용하기 위한 불소계 화합물류의 계면활성제로서 직접 사용할 수 있다.

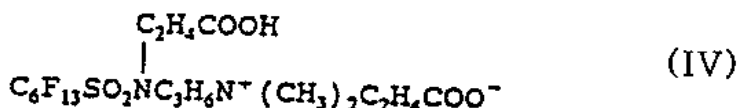
바람직한 퍼플루오로알칸설펜아미드(II), 즉 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 는 부가 반응(b)에서 통상적으로 99% 이상의 순도를 갖는 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 중간체를 사용하고 수득된 생성물 혼합물로부터 바람직한 퍼플루오로알칸설펜아미드(II)를 재결정시킴으로써 거의 100% 순도, 즉 99.9% 이상의 순도로 생성할 수 있다. 이 경우, 부가 반응(b)은 최소 과량, 통상적으로 단지 약 8% 과량의 아크릴산을 사용하여 수행하는 것이 유리할 수 있다.

아크릴산이 주변 조건에서는 설펜아미도의 질소 부위에 거의 반응하지 않고 3차 아미노의 질소 부위에 거의 독점적으로 반응하여 4차 암모늄 화합물을 생성하기 때문에, 퍼플루오로헥산 설펜아미드(II)가 본 발명의 방법에 의해 높은 수율로 합성될 수 있다는 것은 놀라운 일이다. 그러나, 본 발명자들은 약 $90-150^\circ\text{C}$, 바람직하게는 약 $125-135^\circ\text{C}$ 의 상승된 온도에서는, 아크릴산의 부가가 중간체 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 설펜아미도 질소에서 주로 일어나, 주된 반응 생성물로서 목적하는 퍼플루오로헥산 설펜아미드(II)를 생성한다는 것을 밝혀냈다.

본 발명의 합성 경로에 의해, 중간체 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 를 아크릴산과 반응시키면 목적하는 퍼플루오로헥산 설펜아미드(II)외에도 (비교적 소량의) 두가지의 4차 암모늄 불소계 화합물류의 부산물, 즉



N-[3-(N',N'-디메틸-N'-2-카르복시에틸암모니오)프로필]퍼플루오로헥산 설펜아미드 및;



N-[3-(N',N'-디메틸-N'-2-카르복시에틸암모니오)프로필]-N-(2-카르복시에틸) 퍼플루오로헥산 설펜아미드가 생성된다.

상기 두 가지의 암모늄 불소계 화합물류의 부산물(III) 및 (IV)도 진화용 포말성 농축물에 불소계 화합물류의 계면활성제로서 사용되는 양쪽성의 퍼플루오로헥산 설펜아미드이지만, 목적하는 비-4차 설펜아미드(II) $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 만큼 바람직하지는 않다.

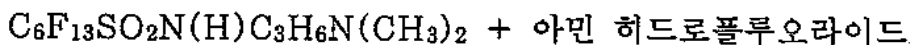
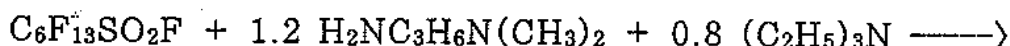
본 발명자들에 의해, 상기 식(III) 및 (IV)로 표시되는 퍼플루오로헥산 설펜아미드 부산물의 양과 결과적으로 식(II)로 표시되는 목적하는 화학종의 순도가 중간체 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 와 아크릴산간의 부가 반응(b)을 약 135°C 에서 아크릴산의 초과량을 변화시키면서 수행함으로써 조절될 수도 있다는 것이 밝혀졌다. 아크릴산의 초과량이 증가함에 따라, 반응 생성물중 두 부산물, 퍼플루오로헥산 설펜아미드(III) 및 (IV)의 농도는 증가되고 목적 화합물 퍼플루오로헥산 설펜아미드(II)의 농도는 감소될 것이다. 화학이론적 양의 아크릴산을 바람직한 반응 온도인 135°C 에서 사용하더라도 0% 농도의 부산물 퍼플루오로헥산 설펜아미드(III) 및 (IV)를 얻는 것은 불가능하다. 또한, 화학이론적 양의 아크릴산을 사용하는 경우, 중간체 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 일부가 미반응 상태로 남을 수도 있다. 상기 후자의 화합물은 중성 pH 근처에서 불소계 화합물류의 계면활성제로 작용하지 않으며, 인화성 액체 연소의 진화를 위해 수성 필름-형성 포말성 농축물에 사용하는 경우, 발포성, 안정성 및 결과적인 진화과정에 유해한 효과를 나타내므로, 이는 바람직하지 않은 결과를 초래한다. 따라서, 본 발명자들은 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 1몰에 대하여 1.05

내지 1.30몰의 아크릴산, 바람직하게는 1.15 내지 1.25몰의 아크릴산을 사용하여 약 135°C 에서 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 와 아크릴산의 반응을 수행하는 것이 실제로 가장 적당하다는 결론을 내렸다.

이들 조건하에서, 아크릴산의 양은 거의 모든 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 가 반응하기에 충분한 정도의 과량(즉, 25% 과량)이었다. 이들 조건하에서 수득된 반응 생성물은 약 70 내지 90% 순도의 목적 화학종 퍼플루오로헥산 설펜아미드(II)를 가진다.

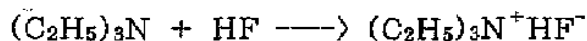
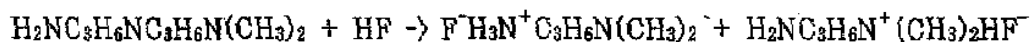
전술한 1차 반응 단계는 다음과 같이 나타낼 수 있다:

축합 반응(a):



상기 반응(a)은 퍼플루오로헥산설펜일 플루오라이드와 20% 과량의 디메틸아미노프로필아민을 축합 반응시켜 중간체 N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설펜아미드를 생성하는 과정을 나타낸 것이다. 디메틸아미노프로필아민은 통상적으로 10% 내지 30%의 화학이론적 초과량으로 존재할 수 있다.

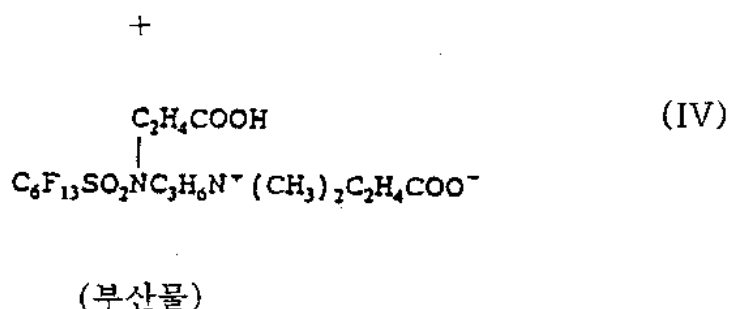
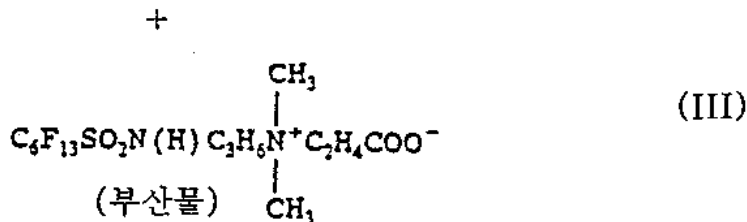
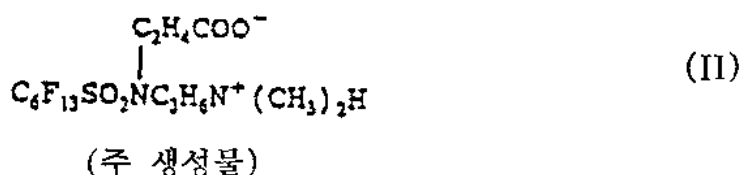
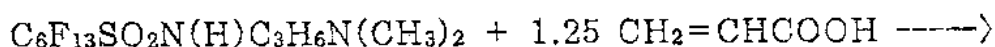
상기 반응은 스테인레스 스틸 반응 용기내에서 유리하게는 약 90°C 에서, 불활성 대기(예, 질소)하에 톨루엔의 존재하에서 수행한다. 톨루엔이 용매로서 사용되어 90°C 의 반응 온도에서 모든 반응물과 생성물을 용해시킴으로써 균질한 반응 조건이 되도록 하고 반응 시간을 단축시킨다. 플루오르화 수소는 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{F}$ 와 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 반응으로부터 생성된다. 생성된 플루오르화 수소는 과량으로 존재하는 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (디메틸아미노프로필아민) 및 또한 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (트리에틸아민)과 반응하여 아민 히드로플루오라이드염을 생성한다. 트리에틸아민 및 디메틸아미노프로필아민에 의해 플루오르화 수소가 제거되는 반응은 하기 반응식으로 나타낼 수 있다:



상기 두 반응의 생성물은 반응(a)에서 언급된 아민 히드로플루오라이드염이다. 반응(a)은 90°C에서 약 3 시간 동안 반응시킨 후, 약 95°C 온도의 고온 탈이온수를 상기 반응 혼합물에 첨가하고 이 혼합물을 수분 동안 교반시킨 후 완결된다. 그 후, 부산물 성분인 아민 히드로플루오라이드를 함유하는 어두운 수성 하부 층을 배수시킨다. 남아있는 상부 층에는 톨루엔 및 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 뿐 아니라 잔여 디메틸아미노프로필아민, 트리에틸아민 및 물이 포함되어 있다. 톨루엔과 잔류물은 혼합물의 온도를 약 90°C로부터 최종 비등 온도인 135°C에 도달할 때까지 점차적으로 승온시킴으로써 대기압에서 혼합물을 1 단계(배치) 증류시켜 남아있는 상부 층으로부터 조금씩 증류 제거할 수 있다. 상층 증기 증류물은 톨루엔, 잔류수 및 아민을 함유하고 있는 반면에, 남아있는 증류물은 순도 90% 이상의 중간체 설폰아미드 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 를 포함한다.

중간체 설폰아미드 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (약 90% 이상의 순도)와 아크릴산의 반응은 하기의 2차 반응으로 나타낼 수 있다:

부가 반응(b)



아크릴산은 중간체 설폰아미드, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 95% 이상이 반응하는데 충분한 정도로 과량이여야 한다. 통상적으로 아크릴산은 약 5 내지 30%, 바람직하게는 15-25%의 화학이론적 과량으로 존재한다. 반응(b)는 90 용적%의 질소와 10 용적%의 산소를 포함하는 대기중에서 바람직한 반응 온도인 약 130°C 내지 135°C에서 약 10시간 동안 수행할 수 있다. 아크릴산과 중간체 설폰아미드 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 반응물이 약 1.25:1의 몰비로 반응 혼합물내에 존재하는 경우에 바람직한 결과가 얻어진다. 이 비율에서 아크릴산은 중간체 설폰아미드 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 의 약 95% 이상이 반응하는데 충분한 정도의 과량으로 존재하지만, 상기 아크릴산의 존재량은 우수한 수율을 얻기에는 너무나 낮아서, 통상적으로는 목적하는 퍼플루오로헥산 설폰아미드(II), 즉 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-)\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 가 약 70

내지 90 중량%의 수율로 생성된다.

목적하는 퍼플루오로알칸설폰아미드 양쪽성 생성물(II), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2H$ 는 거의 100% 순도, 예컨대 99.9% 이상의 순도로 생성될 수 있다. 이는 반응(b)에 고 순도, 예컨대 순도 99% 이상의 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 중간체를 사용함으로써 그리고 약 10% 이하 초과량의 아크릴산(통상적으로는 약 8% 화학이론적 과량의 아크릴산)을 사용하고 이소프로필 알코올로부터 생성물(II)를 재결정함으로써 달성될 수 있다.

그러나, 100% 수율의 목적하는 퍼플루오로헥산 설폰아미드(II)가 요구되지는 않지만, 50 중량% 정도, 바람직하게는 70 내지 90 중량% 수율의 상기 화합물 (나머지는 불소계 화합물류의 계면활성제 부산물(III) 및 (IV)이 차지함)이 인화성 액체 연소 진화용 수성 필름-형성 포말성 농축물에 사용하는데 유용한 우수한 불소계 화합물류의 계면활성제 혼합물을 생성한다.

본 발명의 합성 방법에 대한 실시예가 이하 제시되어 있다:

[실시예 1]

[단계 A]

우선, 디메틸아미노프로필아민 $H_2NC_3H_6N(CH_3)_2$ (12.2g, 0.12mole), 트리에틸아민 $(C_2H_5)_3N$ (8.1g, 0.08mole) 및 톨루엔(60g)의 혼합물을 질소의 불활성 대기하에 주위 온도 및 대기압 정도에서 제조하였다. 이 혼합물에 퍼플루오로헥산설폰닐 플루오라이드 $C_6F_{13}SO_2F$ (41.0g, 0.10mole)를 첨가하였다. 그후, 전체 혼합물을 90°C의 스테인레스 스틸 반응 용기에서 약 3시간동안 가열하여 균질한 반응물 용액을 제조하였다. 상기 과정중에 전술한 반응(a)이 일어나 중간체 $N-[3-(N',N'$ -디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설폰아미드 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 가 생성되었다.

톨루엔을 용매로서 반응 혼합물에 사용하여 바람직한 반응 온도인 90°C에서 모든 반응물과 생성물(반응(a))을 용해시켰다. 반응 혼합물에 존재하는 과량의 아민, 즉 디메틸아미노프로필아민 및 트리에틸아민이 스캐빈저(scavenger)로서 작용하여 플루오르화 수소 반응 부산물을 아민 히드로플루오라이드염으로 전환시켰다.

[단계 B]

온도 95°C의 고온 탈이온수(15g)를 단계 A로부터 수득한 생성물 혼합물에 첨가한 후, 혼합물을 약 85 내지 90°C의 온도로 유지시키면서 약 5분동안 격렬히 교반하였다. 모든 성분을 용액 상태로 유지하기 위해서는 이 온도 수준이 요구된다. 상기 과정 말기에 교반을 중단한 결과, 단계 A의 생성물 혼합물이 두 비혼화성 액상, 즉 상부 유기층과 어두운 수성 하부층으로 분리되었다. 상부 유기층에는 톨루엔, 잔여 디메틸아미노프로필아민 및 잔여 트리에틸아민, 잔류수 및 목적 중간체 설폰아미드 생성물 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 이 포함되어 있었다. 어두운 하부 수층은 아민 히드로플루오라이드염 부산물을 포함하고 있었으며, 이는 반응 용기로부터 배수시킴으로써 간단히 제거되었다. 그후, 톨루엔, 잔류수 및 잔여 디메틸아미노프로필아민 및 트리에틸아민을 남아 있는 액상 혼합물로부터 증류 제거하였다. 남아있는 액상 혼합물의 온도를 약 90°C로부터 약 135°C의 비등 온도 종말점에 도달할 때까지 점차적으로 승온시킴으로써, 대기압에서 배치 증류로서 증류를 수행하였다. 상층 증기 증류물에는 톨루엔 및 잔류수 및 아민(디메틸아미노프로필아민 및 트리에틸아민)이 포함되어 있었다. 최상층 증류물은 수냉각 응축기를 사용하여 응축시키고 시스템으로부터 제거하였다. 증류후, 용기내에 남아있는 증류물은 순도 90% 이상의 중간체 설폰아미드 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 를 함유하였다.

[단계 C]

그후, 90% 이상의 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 를 함유하는 단계 B로부터의 증류물을 약 125°C로 냉각시켰다. 자유 라디칼 중합 억제제인 페노티아진 (0.06g, 1000ppm)과 200ppm의 p-메톡시페놀 중합 억제제를 함유하는 아크릴산 (9.0g, 0.125mole)을 증류물 혼합물에 첨가하여 반응 혼합물을 제조하고 계속해서 가열시켜, 대기압 정도하에 90% 질소 및 10% 산소를 함유하는 대기중에서 10시간동안 약 130 내지 135°C의 반응 온도에서 유지시켰다(산소/질소 대기와 함께 페노티아진 및 p-메톡시페놀은 아크릴산의 자유 라디칼 중합 부반응을 막는다). 반응 조건을 약 130 내지 135°C에서 약 10시간동안 유지시킨후, 핵 자기 공명(NMR) 분광 분석에 의해 그 반응이 완결되었음을 확인했다(반응(b)). NMR 분석 결과, 5 중량% 이하의 중간체 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 를 함유하는 최종 생성물이 형성되었음을 알 수 있었다(최종 생성물 혼합물내 상기 중간체의 농도치가 높으면 일반적으로 바람직하지 않은데, 그 이유는 상기 중간체가 발포 특성 및 가능하게는 생성물 혼합물의 다른 특성을 저해할 수 있기 때문이다). 상기 혼합물을 100°C로 냉각시키고 잔여 톨루엔과 잔여 아크릴산을 95-100°C에서 감압(15토르)하에 증류시켰다. 부틸 카르비톨(18.8g)과 탈이온수(50.2g)를 첨가하고 생성된 혼합물을 균질하게 될때까지 10분동안 교반하여 맑은 담황색 용액(45% 고체/15% 부틸 카르비톨/40% 물)을 수득하였다. 수득된 생성물은 목적하는 퍼플루오로헥산 설폰아미드(II), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2H$ 를 생성물 고체의 약 75중량%만큼 함유하는 용액이었다. 생성물 고체는 또한 전술한 부산물인 4차 암모늄 퍼플루오로헥산 설폰아미드(III) 및 (IV), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N^+(C_2H_4COO^-)(CH_3)_2$ 및 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(C_2H_4COO^-)(CH_3)_2$ 를 약 20 중량% (전체) 그

리고 미반응 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 를 약 5중량 % 이하만큼 함유하였다.

이 최종 생성물 혼합물은 우수한 발포 및 필름-형성 특성을 나타내므로, 인화성 액체의 연소를 진화시키는데 사용되는 수성 필름-형성 포말 농축물을 위한 불소계 화합물류의 계면활성제로서 사용할 수 있게 한다.

[실시예 2]

하기 합성 절차에 따라, 순도 거의 100 %, 예컨대, 순도 99 % 이상의 목적하는 퍼플루오로헥산설포아미드(II), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2H$ 를 함유하고 그외 다른 부산물 퍼플루오로알칸설포아미드 계면활성제 화학종은 거의 함유하지 않는 생성물이 수득되었다.

[단계 A]

우선 톨루엔(300g) 중의 디메틸아미노프로필아민(61.2g, 0.66mole)의 용액을 주위 온도에서 제조하였다. 이 용액에 퍼플루오로헥산설포닐 플루오라이드(123g, 0.30mole)를 첨가한 후, 전체 혼합물을 90 °C에서 3 시간동안 가열하였다.

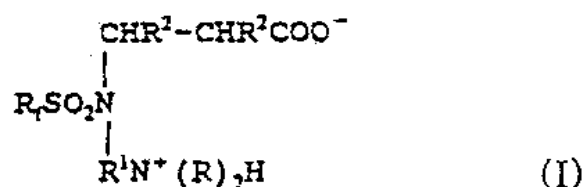
[단계 B]

온도가 95 °C 인 고온 탈이온수(75g)를 단계 A로부터의 반응 혼합물에 첨가한후, 혼합물을 약 85 내지 90 °C의 온도로 유지시키면서 5분동안 격렬히 교반하였다. 교반 말기에, 교반을 중단한 결과, 반응 혼합물은 두 비혼화성 액상, 즉 상부 톨루엔 생성물 용액층 및 수성 하부층으로 분리되었다. 디메틸아미노프로필아민 히드로플루오라이드 부산물을 함유하는 하부층을 배수 제거하였다. 이 세척 단계를 매회 75g의 고온 탈이온수를 사용하여 추가 2회 반복하였다. 최종 하부 수층을 배수한 후, 남아있는 유기 액상에는 톨루엔, $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 및 잔류수가 함유되어 있었다. 이 액상을 주위 온도로 냉각시키니 백색 결정질 생성물이 분리되었다. 결정질 생성물을 여과에 의해 수거하고 추가 톨루엔(50g)으로 세척하고 대기 건조시켜 백색 결정질 고체(123g)를 수득하였다. 이 결정질 고체를 NMR(핵자기 공명) 분광법에 의해 분석한 결과, 이는 순도가 99 % 이상이고 융점이 125 내지 128 °C인 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$, N-[3-(N',N'-디메틸아미노)프로필]퍼플루오로헥산 설포아미드로 확인되었다.

[단계 C]

단계 B로부터의 결정질 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ (12.1g, 0.025mole) 부분을 아크릴산(1.95g, 0.027mole)과 혼합하고 200ppm의 p-메톡시페놀로 안정화시켰다(즉, 아크릴산은 약 8 % 과량으로만 존재한다). 이 혼합물을 유리 반응 용기에서 약 135 °C의 반응 온도로 가열하고 대기하에 상기 온도에서 약 10시간동안 유지시켰다. 그후, 수득된 생성물 혼합물을 주위 온도로 냉각시켜 연한 베이지색의 부서지기 쉬운 고체를 수득하였다. 양성자 및 플루오르 NMR 분광 분석 결과, 상기 부서지기 쉬운 고체는 95 중량 %의 목적하는 퍼플루오로알칸설포아미드 양쪽성 계면활성제(II), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COO^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2H$ 와 단지 5 중량 %의 4차 퍼플루오로알칸설포아미드 부산물(III), 즉 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$ 를 함유하고 있는 것으로 밝혀졌다. 부서지기 쉬운 고체 생성물(8g) 부분을 이소프로필알코올(45ml)로 재결정하여 6.2g의 목적 화합물(II)(융점, 165-168 °C)을 거의 100 %의 순도, 즉 99 % 이상의 순도로 수득하였다. 상기 실시예는 본 발명의 반응 단계들을 이용하여 순도 거의 100 %의 목적하는 퍼플루오로알칸설포아미드 양쪽성 계면활성제(II)를 수득하는 것이 가능함을 나타낸다. 그러나, 실시예 1에 기재된 방법이 경제적인 스케일-업 및 상업화에 더욱 좋기 때문에 바람직하다. 따라서, 실시예 1의 방법으로부터 수득된 불소계 화합물류의 계면활성제 생성물 혼합물이 바람직하다. 실시예 1의 생성물 혼합물은 가장 바람직한 퍼플루오로알칸설포아미드 양쪽성 계면활성제(II)를 낮은 수율로 함유하지만, 그럼에도 불구하고 이러한 생성물은 수성 필름-형성 포말성 소화용 농축물에 사용하기 위한 불소계 화합물류의 계면활성제 혼합물로서 우수한 특성을 나타낸다.

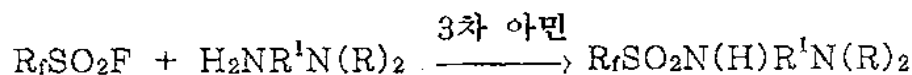
상기 기술한 합성 방법 및 절차는 식 R_1SO_2F , $H_2NR^1N(R)_2$ 및 $CHR^2=CHR^2COOH$ 로 표시되는 출발 반응물로부터 하기 식(I)의 화합물을 생성하는데 더욱 일반적으로 사용될 수 있다:



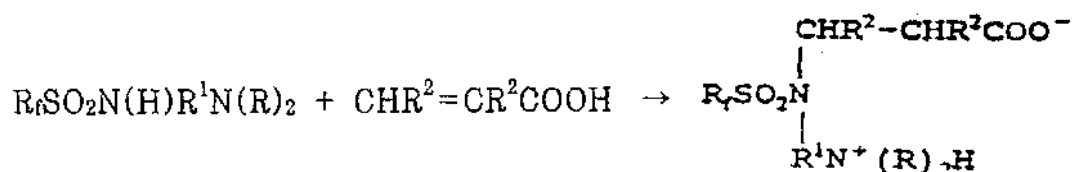
상기식에서, R^1 은 탄소수 2 내지 12 및 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의, 예컨대 비-활성 수소-함유 치환체로 치환될 수 있는, 바람직하게는 비-방향족 불포화 결합이 없는 2가의 유기 라디칼, 예컨대 알킬렌(예, 에틸렌 또는 프로필렌), 옥시알킬렌, 아릴렌, 알카릴렌 또는 아랄킬렌을 나타내고; 각각의 R은 탄소수 1 내지 12 및 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 동일 또는 상이한 기를 나타내며, 각각의 기는 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 알카릴 및 아랄킬(예, 벤질) 중에서 독립적으로 선택되거나, 또는 두개의 R 기가 부착된 질소와 함께 헤테로시클릭 고리(예, 모르폴린)를 형성할 수 있으며; 각각의 R^2 는 독립적으로 H

또는 CH_3 , 바람직하게는 H 이고; R_f 는 불소화지방족 기, 즉 불소화되고 안정한 불활성의, 바람직하게는 포화된, 비-극성의 1가 지방족 라디칼이다. 이것은 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 또는 이것들의 조합일 수 있다. 이것은 탄소 원자에만 결합된 연쇄형의 헤테로원자, 예를 들면 산소, 2가 또는 6가의 황 또는 질소를 포함할 수 있다. R_f 로는 충분히 불소화된 라디칼이 바람직하지만, 수소 또는 염소 원자가 두개의 탄소 원자마다 한개 이하의 원자가 제시되도록 하는 치환체로 존재할 수 있다. R_f 라디칼은 탄소수 3 이상, 바람직하게는 탄소수 3 내지 20 및 가장 바람직하게는 탄소수 약 4 내지 약 10의 것이며, 바람직하게는 불소를 약 40 내지 약 78 중량%, 더욱 바람직하게는 약 50 내지 약 78 중량% 포함한다. R_f 라디칼의 말단부는 바람직하게는 7개 이상의 불소 원자를 포함하게 되는 과불소화 부위, 예컨대 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}^-$, F_5SCF_2^- 등이다. 바람직한 R_f 라디칼은 완전히 또는 거의 불소화된 것으로, 식 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 의 과불소화 지방족 라디칼이 바람직하다.

상기에서 1차 반응은 (a)가 된다:



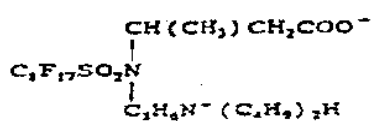
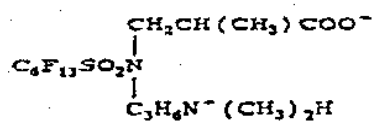
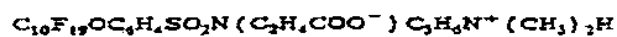
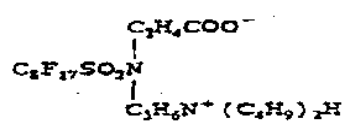
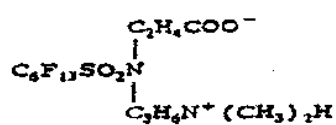
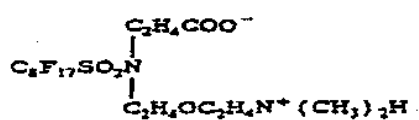
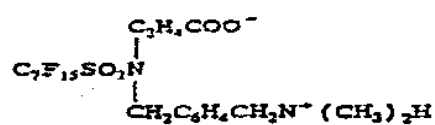
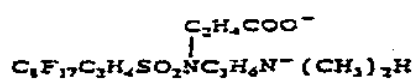
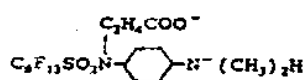
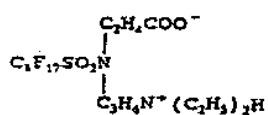
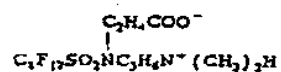
상기에서 2차 반응은 (b)가 된다:

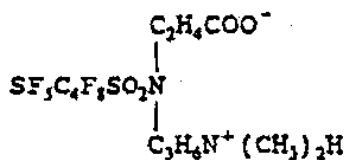
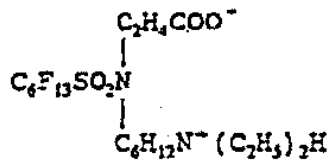
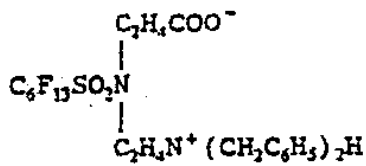
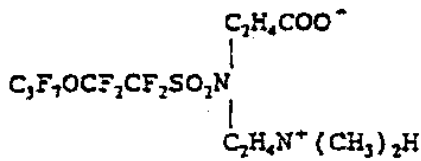


1차 반응(a)은 트리에틸아민과 같은 3차 아민의 존재하에서 수행하는 것이 가장 바람직하지만, 다른 3차 아민, 예컨대 트리메틸아민 및 테트라메틸에틸렌디아민을 사용하는 것도 가능하다.

2차 반응에 페노티아진과 같은 중합 억제제를 첨가하는 것을 비롯하여 특정 구체에 관해서 공지된 일반적인 절차도 적용가능하다. 1차 반응에서 모든 반응물과 생성물을 용해시키기에 적합한 용매(예, 톨루엔)를 사용하고 연속해서 증류시켜 용매를 제거함으로써 90 중량% 이상의 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{R}^1\text{N}(\text{R})_2$ 를 함유하는 액상을 수득하는 전술한 방법도 또한 적용가능하다. $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{R}^1\text{N}(\text{R})_2$ 가 풍부한 액상을 $\text{CHR}^2=\text{CR}^2\text{COOH}$ 와 혼합한 후, 상기 바람직한 구체에 기술된 방법으로 2차 반응을 수행한다. 또한, 반응물 $\text{CHR}^2=\text{CR}^2\text{COOH}$ 는 중간체 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{R}^1\text{N}(\text{R})_2$ 중 약 95% 이상이 반응하는데 충분한 정도의 화학이론적 과량만큼 사용해야 하지만, $\text{CHR}^2=\text{CR}^2\text{COOH}$ 의 존재량은 목적 생성물 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{CHR}^2-\text{CHR}^2\text{COO}^-)\text{R}^1\text{N}^+(\text{R})_2\text{H}$ 의 수율이 2차 반응으로부터 생성된 전체 생성물의 50 중량% 이상, 통상 70 내지 90 중량%를 차지하도록 하는데 충분한 정도로 낮은 수준이어야 한다. 1차 및 2차 반응시 최적 반응 온도는 반응물과 생성물에 따라 좌우되며, 따라서 이러한 반응 온도는 조정가능하다는 것이 이해될 수 있다. 1차 반응은 80°C 이상, 통상적으로 약 85 내지 95°C 의 온도에서 수행되며 2차 반응은 90°C 이상, 통상적으로 약 125 내지 140°C 의 온도에서 수행될 것이다. 반응은 촉매 없이도 수행될 수 있다.

상기 언급한 일반식(1)의 대표적인 양쪽성 불소화지방족 아미노카복실레이트에는 다음 화합물들이 포함된다:





본 발명의 불소화지방족 양쪽성 계면활성제 화합물은 0.01 중량 % 이상, 바람직하게는 약 0.05 중량 % 이상의 25°C에서의 수용해도를 제공하도록, 계면활성제 화합물에서 비-극성 불소화지방족 라디칼(들), 극성 수용성 그룹(들), 즉 존재하는 음이온 및 양이온 그룹, 및 유기 결합기간에 성질의 균형을 나타내야만 유리하다. 필름-전착제로서 효과적으로 작용하기 위해서, 계면활성제는 약 0.05 내지 0.10 중량 % 또는 그 이하 농도의 수용액 중에서 약 28 dynes/cm 이하, 바람직하게는 23 dynes/cm 이하의 표면 장력을 제공하기에 충분한 정도로 계면 활성을 나타내야 한다.

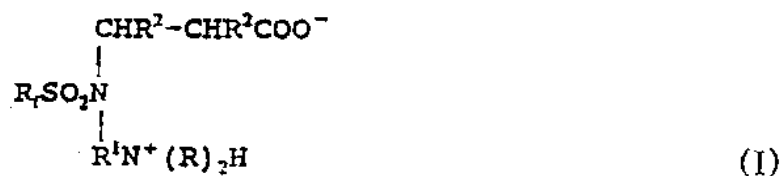
불소화지방족 계면활성제가 탄화수소 액체 중에 지나치게 잘 용해된다면, 이는 수성 필름으로부터 너무 급속히 추출되어 충분한 내구성 보호범위를 제공할 수 없게 될 것이다. 일반적으로, 이것은 계면활성제의 불소화지방족 라디칼 부분내에 약 20중량 % 이상의 불소의 존재를 필요로 한다.

본 발명을 특정 구체예에 관하여 기술하였지만, 본 발명의 범주 및 개념에서 벗어나지 않으면서 여러 변형이 가능하다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 본 발명은 바람직한 구체예로 제한되는 것으로 해석되어서는 아니되며, 특허청구범위 및 그 등가물에 의해서만 한정되는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

90°C 이상의 온도에서 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{R}^1\text{N}(\text{R})_2$ 에 $\text{CHR}^2=\text{CR}^2\text{COOH}$ 를 반응시키는 부가 반응(b)을 포함하는 하기 식 (1)의 화합물류를 합성하는 방법:



상기식에서, R_f 는 탄소수 3 이상의 불소화지방족 라디칼이고; R^1 은 알킬렌, 옥시알킬렌, 아릴렌, 알카릴렌 및 아릴알킬렌으로 구성된 군 중에서 선택된 탄소수 1 내지 12의 2가 유기 라디칼이며; 각각의 R 은 알킬, 아릴, 알카릴 및 아릴알킬로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된 동일 또는 상이한 기를 나타내거나, 또는 2개 R 기는 부착된 질소와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있으며; 각각의 R^2 는 수소 및 메틸로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 용액 중에서 화합물 R_1SO_2F 와 $H_2NR^1N(R)_2$ 를 축합 반응(a)시켜 상기 부가 반응(b)에 사용되는 상기 화합물 $R_1SO_2N(H)R^1N(R)_2$ 를 생성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 반응(a)는 $80^{\circ}C$ 이상의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 반응(b)는 $90^{\circ}C$ 내지 $150^{\circ}C$ 의 온도에서 수행하고 상기 반응(a)는 $80^{\circ}C$ 내지 $95^{\circ}C$ 의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 반응(b)에서 반응되는 화합물 $R_1SO_2N(H)R^1N(R)_2$ 의 비율은 존재하는 $CHR^2=CR^2COOH$ 의 화학이론적 초과량에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 반응물 R_1SO_2F 및 $H_2NR^1N(R)_2$ 를 함유하는 상기 용액은 반응 온도에서 상기 반응물과 반응 생성물을 용해시키는 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 용매가 톨루엔을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, (c) 상기 반응(a)중에 형성된 부산물인, 아민 히드로플루오라이드를 함유하는 하부 액상을 제거하는 단계, (d) 남아있는 액상으로부터 용매를 증류시켜 상기 남아있는 액상중 화합물 $R_1SO_2N(H)R^1N(R)_2$ 의 함량(중량%)을 증가시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 화합물(1)이 식
$$\begin{array}{c} C_2H_4COO- \\ | \\ C_6F_{13}SO_2NC_3H_6N + (CH_3)_2H \end{array}$$
를 나타내고, 상기 $R_1SO_2N(H)R^1N(R)_2$ 가 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 이며, 상기 $CHR^2=CR^2COOH$ 가 $CH_2=CHCOOH$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 R_1SO_2F 가 $C_6F_{13}SO_2F$ 이고, 상기 $H_2NR^1N(R)_2$ 가 $H_2NC_3H_6N(CH_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, $CH_2=CHCOOH$ 반응물의 양은 화합물 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 의 95% 이상이 반응하는데 충분

한 정도로 화학이론적 과량이며, 상기 화합물
$$\begin{array}{c} C_2H_4COO- \\ | \\ C_6F_{13}SO_2NC_3H_6N + (CH_3)_2H \end{array}$$
가 부가 반응(b)에서 형성된 모든 반응 생성물의 50 중량% 이상을 차지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, $CH_2=CHCOOH$ 가 5 내지 30%의 화학이론적 과량으로 반응 혼합물에서 존재하며, 상기 화합물

$$\begin{array}{c} C_2H_4COO- \\ | \\ C_6F_{13}SO_2NC_3H_6N + (CH_3)_2H \end{array}$$
를 $C_6F_{13}SO_2N(H)C_3H_6N(CH_3)_2$ 가 부가 반응(b)에서 형성된 모든 반응 생성물의 50 내지 90 중량%를 차지하는 것을 특징으로 하는 방법.