



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0109010
(43) 공개일자 2013년10월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 43/205 (2006.01) C11D 1/70 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7032978</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년05월18일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년12월17일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/058011</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/144643
국제공개일자 2011년11월24일</p> <p>(30) 우선권주장
10163371.7 2010년05월20일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트비히샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)</p> <p>(72) 발명자
레이노소 가르시아 마르타
독일 69221 도젠하임 암 레브가르텐 29
외터 쿤터
독일 67227 프랑켄탈 한스-폰-마레스-슈트라쎄 21
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김성기</p> |
|--|--|

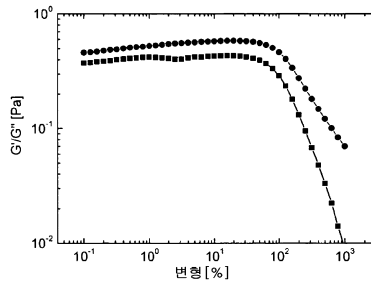
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체, 및 이의 제조 및 용도

(57) 요약

본 발명은 작용기로서, 폴리알콕시 기 또는 말단 친수성 기로 변형(modify)된 폴리알콕시 기를 지닌 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체의 새로운 종류, 이러한 화합물의 제조 및 이의 용도, 특히 계면활성제 및 증점제로서의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



10 rad s⁻¹의 각 주파수(radian frequency)에서 변형의 함수로서 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H₂₁의 염수(saline water) 185 g/l 중의 0.25% 세기 용액의 저장 탄성률 G' (-
■-) 및 손실 탄성률 G'' (-●-).

(72) 발명자

쿠르칼 시베르트 반다나

독일 69117 하이델베르크 쉬쓰토르슈트라쎄 1

하인츠 뵘

독일 68159 만하임 16 비6

비트너 크리스티안

독일 64625 벤스하임 니더발트슈트라쎄 50

한슈 마르쿠스

독일 67346 슈페이어 뵤크스가제 10 에이

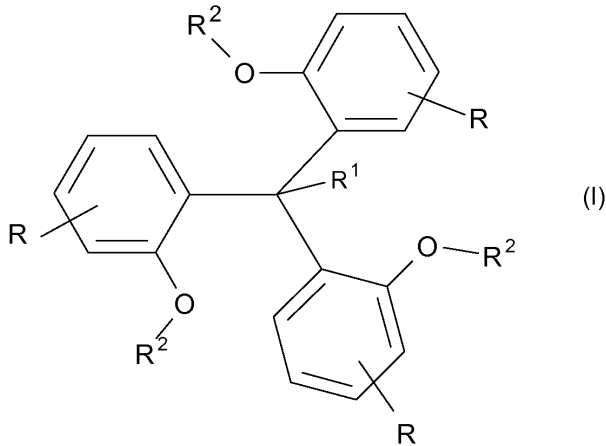
라이터 로만 베네딕트

독일 67346 슈페이어 카를-샬크-슈트라쎄 27

특허청구의 범위

청구항 1

트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체로서, 유도체는 하기 화학식 (I)을 갖는 것인 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체:

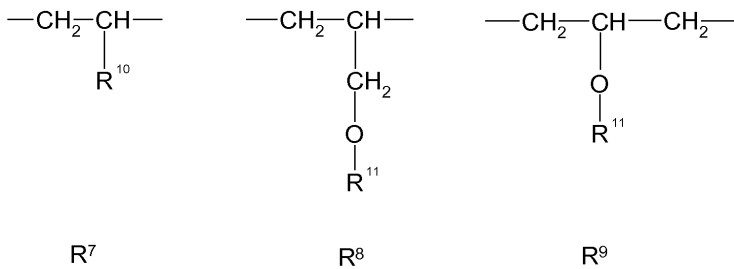


상기 식 중에서, 라디칼 R¹, R² 및 R은 하기 의미를 가지는데,

R: 서로 독립적으로 페닐 고리당 0 내지 4 개의 C₁- 내지 C₃₀-탄화수소 라디칼이고,

R¹: H, OH, F, Cl, Br, I 및 C₁- 내지 C₃₀-탄화수소 기의 군으로부터 선택된 라디칼이며,

R²: 서로 독립적으로, 화학식 -(R⁵-O)_n-R⁶-X (III)의 라디칼이고, 여기서 n은 1 내지 50의 수이며, 라디칼 R⁵는 서로 독립적으로 하기 라디칼 R⁷, R⁸ 및 R⁹의 군으로부터 선택되고,



여기서 R⁶, X, R¹⁰ 및 R¹¹는 서로 독립적으로 하기 의미를 가지는데,

R⁶: 단일 결합이거나 또는 치환기로서 작용기를 임의로 가질 수 있는, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이며,

X: H 또는 친수성 기이고,

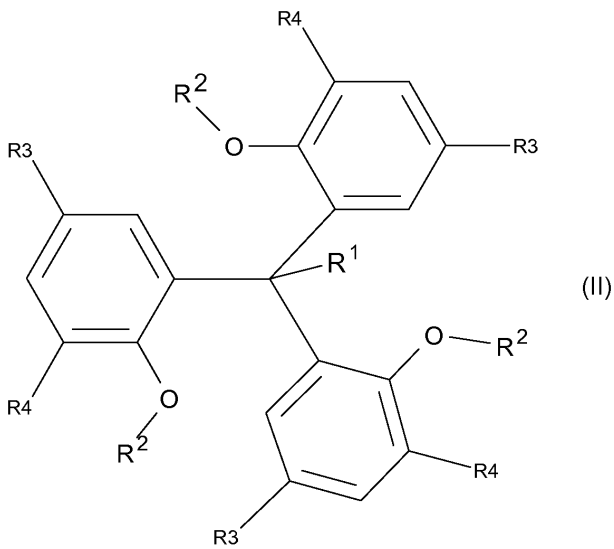
R¹⁰: H 또는 C₁- 내지 C₆-탄화수소 라디칼이며,

R¹¹: -(R⁵-O)_m-R⁶-X의 기이고, 여기서 m은 0 내지 50의 수이며,

라디칼 R² 내의 모든 R⁵ 기의 총 수 z는 1 내지 50이고, 단 1 이상의 X가 H인 경우 z는 2 내지 50의 수이어야 한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 (II)를 갖는 것인 화합물:



상기 식 중에서, R^1 및 R^2 는 상기 기술된 의미를 가지며, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - 내지 C_{30} -탄화 수소 라디칼이다.

청구항 3

제3항에 있어서, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄 지방족 C_1 - 내지 C_6 -탄화수소 라디칼인 것인 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서, R^3 및 R^4 는 각 경우 t-부틸 라디칼인 것인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, z는 5 내지 30의 수인 것인 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, X는 카르복실 기 $-COOM$, 술폰산 기 $-SO_3M$, 술페이트 기 $-OSO_3M$, 포스폰산 기 $-PO_2M_2$ 또는 인산 기 $-OPO_3M_2$ 의 군으로부터 선택된 산성 기이고, 여기서 M은 H^+ 또는 k-가(k-valent) 반대 이온 ${}^1/kY^{k+}$ 인 것인 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, X는 모노사카라이드 또는 올리고사카라이드 라디칼인 것인 화합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 1 이상의 라디칼 R^5 는 라디칼 R^7 이고, 여기서 R^7 내의 라디칼 R^{10} 은 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸인 것인 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 라디칼 R¹⁰의 50% 이상은 H인 것인 화합물.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 라디칼 R²는 서로 독립적으로 화학식 $-(R^7-O)_n-R^6-X(IIIa)$ 의 라디칼이고, 여기서 R⁷ 내의 라디칼 R¹⁰은 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택되며, n은 5 내지 30의 수이고, 단 라디칼 R¹⁰의 50% 이상은 H이어야 하는 것인 화합물.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 라디칼 R²는 서로 독립적으로 화학식 $-(R^7-O)_n-H(IIIb)$ 의 라디칼이고, 여기서 R⁷ 내의 라디칼 R¹⁰은 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택되며, n은 5 내지 30의 수이고, 단 라디칼 R¹⁰의 50% 이상은 H이어야 하는 것인 화합물.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 라디칼 R²는 서로 독립적으로 화학식 $-(CH_2-CH(R^{12})-O)_a-(CH_2-CH_2-O)_b-H(IIIc)$ 의 라디칼이고, 여기서 알킬렌 옥사이드 블록들은 이 순서로 배열되며, R¹²는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소 라디칼이고, a 및 b는 각 경우 1 내지 49의 수이며, 단 a와 b의 합은 2 내지 50이어야 하는 것인 화합물.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 라디칼 R²는 서로 독립적으로 화학식 $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-R^6-X(III d)$ 의 라디칼이며, 여기서 1 이상의 라디칼 R²내의 X는 H가 아니고, R¹³은 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택되며, 라디칼 R⁵의 20% 이상은 H이어야 하는 것인 화합물.

청구항 14

제13항에 있어서, X기는 카르복실 기 $-COOM$, 술폰산 기 $-SO_3M$ 또는 술페이트 기 $-OSO_3M$ 이고, 여기서 M은 상기 정의된 바와 같은 것인 화합물.

청구항 15

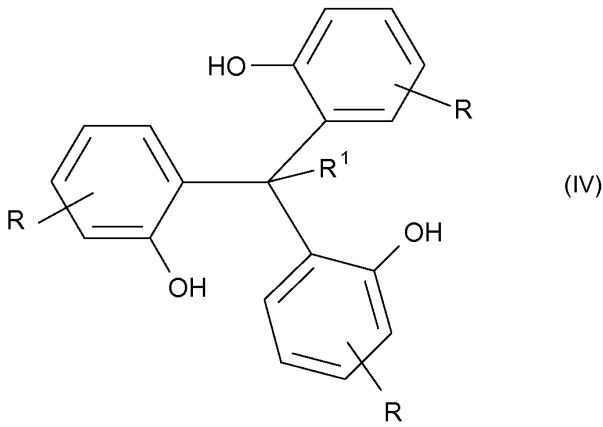
제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 화학식 (III)의 라디칼은 라디칼 R⁸ 및/또는 R⁹을 포함하는 것인 화합물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물의 존재 하에 카르복실산 비닐 에스테르를 자유-라디칼 중합한 후, 중합된 비닐 에스테르기를 적어도 부분적으로 가수분해하여 OH 기를 생성함으로써 얻을 수 있는 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물의 제조 방법으로서, 하기 화학식 (IV)의 출발 화합물을 제조하고, C₂- 내지 C₈-알킬렌 옥사이드, 글리시돌 및 고리형 C₃- 내지 C₉-카보네이트의 군으로부터 선택된 시약으로 알콕시화한 후, 임의로 말단 H 원자를 라디칼 $-R^6-X$ 으로 적어도 부분적으로 치환시키는 방법.



청구항 18

제1항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물의 계면활성제 및 증점제로서의 용도.

청구항 19

세제 및 클리너, 페인트 및 코팅, 화장품 및 약제품 제형, 종이, 직물 및 가죽 보조제, 인간 및 동물 영양을 위한 제형, 건설 부문, 작물 보호 제형을 제조하기 위한, 그리고 일반적으로 에멀션 및 분산액을 제조하기 위한, 제1항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 작용기로서 폴리알콕시기 또는 말단 친수성 기로 변형(modify)된 폴리알콕시기를 가진 트리스(2-히드록시페닐)-메탄의 유도체의 새로운 종류에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 화합물의 제조 및 이의 용도, 특히 계면활성제 및 증점제로서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 트리스(2-히드록시페닐)메탄 및 이의 다양한 유도체는 대체적으로 공지되어 있다.
- [0003] 문헌[G. Casiraghi, G. Casnati and M. Cornia, Tetrahedron Letters, No. 9, 679 - 682 (1973)]은 상응하는 페놀과 트리에틸 오르토포르메이트와의 반응에 의한 모노알킬화 또는 디알킬화된 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 합성을 기술하고 있다.
- [0004] M. B. Dinger과 M. J. Scott은 문헌[Chem. Commun., 1999, 2525/2526], 문헌[Inorg. Chem. 2000, 39, 1238 - 1254] 및 문헌[Inorg. Chem. 2001, 40, 1029 - 1036]에서 다양한 트리스(3,5-디알킬-2-히드록시페닐)메탄의 합성을 기술하고 있으며, 여기서 메틸, t-부틸 및 t-펜틸 라디칼은 알킬 라디칼로서 기술되어 있다. 이 트리스히드록시 화합물은 아연 및 알칼리 금속 이온을 위한 착화제로서 사용된다.
- [0005] 더 나아가 문헌[M. B. Dinger and M. J. Scott, Eur J. Org. Chem. 2000, 2467 - 2478]은 트리스(3,5-디알킬-2-히드록시페닐)-메탄의 OH 기의 추가 반응을 기술하고 있다. 이 OH 작용기는 할로겐카르복실산 에스테르와의 반응 및 가수분해 및/또는 추가 반응을 통하여 유도될 수 있다. Dinger와 Scott은, 예를 들어, 트리스(3,5-디-t-부틸-2-카르복시메톡시페닐)메탄, 트리스(3,5-디-tert-부틸-2-[(디메틸아미도)메톡시]페닐)메탄, 트리스{3,5-디-tert-부틸-2-[N-(메틸글리실)카르보닐메톡시]페닐}메탄 및 트리스(3,5-디-tert-부틸-2-[(벤질아미노카르보닐)메톡시]페닐)메탄을 기술하고 있다. 이 유도체들은 각 경우 착화제로서, 예를 들어 Zn(II) 이온을 위한 착화제로서 사용될 수 있다.
- [0006] 문헌[K. Matloka, A. Gelis, M. Regalbuto, G. Vandegift and M. J. Scott, Dalton Trans., 2005, 3719 - 3721] 또는 문헌[Separation Science and Technology, 41, 2006, 2129 - 2146] 및 문헌[M. W. Peters, E. J. Werner and M. J. Scott, Inorg. Chem., 2002, 41, 1701 - 1716]은 작용화된 트리스(3,5-디알킬-2-히드록시페닐)메탄, 및 구체적으로는 트리포달(tripodal) 디글리콜아미드, 및 란탄족 원소의 착화 및 분리를 위한 이의 용

도를 개시하고 있다. OH 기가 ω -아미노기 또는 시아노알킬기로 에테르화 되어있는 트리스(3,5-디알킬-2-히드록시페닐)메탄은 합성의 중간체로서 사용된다.

- [0007] 추가로, 문헌[R. Mitra, M.W. Peters and M. Scott, Dalton Trans., 2007, 3924 - 3935]은 말단 2-피리딜메틸-피페라진 기를 가진 트리스(2-히드록시페닐)메탄 유도체를 기술하고 있다. 이 분자는 아연 이온에 결합할 수 있으며 포스페이트 디에스테르 합성을 위한 촉매로서 사용된다. 트리스[2-(2-히드록시에톡시)-3-메틸-5-t-부틸페닐]-메탄은 다단계 합성의 중간체로서 개시되어 있다.
- [0008] EP 597 806 A1은 반응성 희석제, 유연제 또는 접착 개선제로서 사용하기 위한 시클로헥실 기 함유 글리디딜 에테르를 개시하고 있다. OH 작용기가 (치환된) 2-히드록시에틸 기로 에테르화 되어있는 것들을 비롯한 다양한 트리스(2-히드록시페닐)메탄이 합성의 중간체로서 기술되어 있다.
- [0009] US 2009/0155714 A1은 포토레지스트를 제조하기 위한 조성물을 개시하고 있다. OH 작용기가 각 경우 다양한 카르복실산으로 에스테르화 되어있는 다양한 트리스(2-히드록시페닐)메탄 유도체는 상기 조성물을 위한 성분으로서 사용된다.
- [0010] 계면활성제가 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, cmc) 이상에서 응집하여 미셀을 생성하는 것은 공지되어 있다. 이러한 수용성 응집체의 형상은 계면활성제의 구조 및 또한 외부 매개변수, 예컨대 온도 또는 전해질 농도에 의존한다. 대체적으로, 미셀 농도 이상에서 구형 또는 막대형(rod-shaped) 미셀이 형성될 수 있다.
- [0011] 특정 구조 조건 및/또는 외부 매개변수 하에서, 긴 실형(thread-like) 또는 연충형(worm-like) 미셀 또는 회합체(associate)가 또한 형성될 수 있다. 상대적으로 낮은 계면활성제 농도에서라도, 이것은 이러한 긴 응집체(aggregate)들의 루핑(looping) 및 오버래핑(overlapping)을 야기할 수 있으며, 그 결과로서 계면활성제 용액의 점도가 현저히 증가한다. 여기서 경시적 미셀의 특정 최소 안정성은 필수조건이다. 이 임시적으로 형성된 계면활성제 미셀의 망상체는, 유동학적 관점에서 보면, 점성적으로 또는 탄성적으로 반응하는데, 이러한 이유로 용어 점탄성 계면활성제 용액이 일반적으로 사용된다. 미셀은 개별 계면활성제를 유리시키고, 미셀 회합체 내로 계면활성제를 혼입하며, 분해 및 재구성한다. 점탄성 망상체를 형성하는 계면활성제 미셀은 개별 단편(segment)으로 분해 및 재구성되기 전에 경시적으로 매우 안정하며, 이는 미셀 망상체가 계면활성제 용액의 전단에 저항을 제공할 수 있으며 따라서 점성적으로 또는 그외 탄성적으로 반응한다는 것을 의미한다. 연충형 미셀을 형성하는 점탄성 계면활성제, 예컨대 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트 또는 세틸피리디늄 살리실레이트에 대한 추가 설명은, 예를 들어 문헌[H. Hoffmann et al., Adv. Colloid Interface Sci. 1982, 17, 275-298] 또는 문헌[M. R. Rojas et al., Journal of Colloid and Interface Science 342 (2010) 103-109]에 기술되어 있다.
- [0012] 상기 논의한 특성들 때문에, 점탄성 계면활성제는 증점제로서 매우 특히 적합하며 기술의 다양한 영역에서 사용될 수 있다.
- [0013] US 2005/0155762는 증점 효과(thickening effect)를 가진 점탄성 계면활성제로서의 14 내지 24 개의 탄소 원자를 가진 알킬쇄를 지닌 베타인, 예를 들어 올레일아미도프로필베타인 또는 에루실아미도프로필베타인을 개시하고 있다.
- [0014] US 7,461,694 B2는 점탄성 계면활성제로서 16 내지 24 개의 탄소 원자로부터의 알킬쇄를 지닌 양쪽성이온성 계면활성제를 개시하고 있다.
- [0015] WO 2008/100436 A1은 양이온성, 음이온성 또는 양쪽성이온성 계면활성제와 중합체의 점탄성 계면활성제 혼합물을 개시하고 있다. 이 계면활성제는 12 내지 25 개의 탄소 원자로부터의 알킬쇄 길이를 가진다.
- [0016] 상기 인용된 개시내용들에서, 긴 알킬쇄를 지닌 계면활성제는 각 경우 점탄성 계면활성제 용액의 형성을 위해 사용된다. 긴 알킬쇄를 지닌 계면활성제의 한 단점은, 비극성 액체와 접촉시 액체가 이 계면활성제를 가용화하고, 그 결과로서 연충형 미셀이 구형 응집체로 전환되고 점탄성이 손실된다는 것이다. 게다가, 다른 계면활성제와 접촉시, 이러한 점탄성 계면활성제는 일반적으로 혼합된 미셀을 형성하고, 그 결과로서 점탄성이 마찬가지로 손실될 수 있다. 계면활성제의 짧은 알킬쇄를 지닌 구조 또는 통상의 선형 구조 원리로부터 유도된 구조는 대체로 구형 미셀 또는 짧은 비대칭성 응집체만을 형성하고 따라서 점탄성 계면활성제 용액을 형성하지 않는다.
- [0017] 가장 널리 공지된 점탄성 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 예컨대 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트 또는 세틸피리디늄 살리실레이트이다. 긴 알킬 라디칼을 지닌 양이온성 계면활성제는 환경독성적

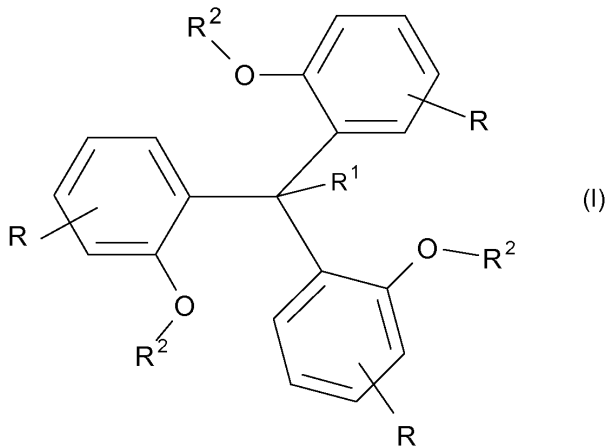
(ecotoxicological)으로 매우 적합하다(예를 들어, 문헌[Versteeg et al., Chemosphere 24 (1992) 641]을 참조하라). 이들은 이들의 양전하 때문에 표면에 특히 잘 흡착되기 때문에, 이들은 일부 응용분야의 경우에 이들의 효과 중 일부를 더 잃기도 한다. 따라서 더 알맞은 환경독성적 프로파일 및 더 낮은 흡착 경향을 지닌 계면활성제가 필요하다.

발명의 내용

[0018] 본 발명의 목적은 점탄성 계면활성제 용액의 형성에 특히 적합한 새로운 종류의 화합물을 찾는 것이다.

[0019] 놀랍게도, 본 발명의 발명자들은 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 적합한 유도체화의 결과로서, 특정 프로파일의 새로운 종류를 지닌 화합물의 새로운 종류를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 특히, 점탄성 계면활성제 용액에 제조의 적합한 계면활성제를 얻는 것이 가능하다.

[0020] 따라서, 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체가 발견되었고, 여기서 트리스(2-히드록시페닐)메탄 유도체는 하기 화학식 (I)을 갖는다:



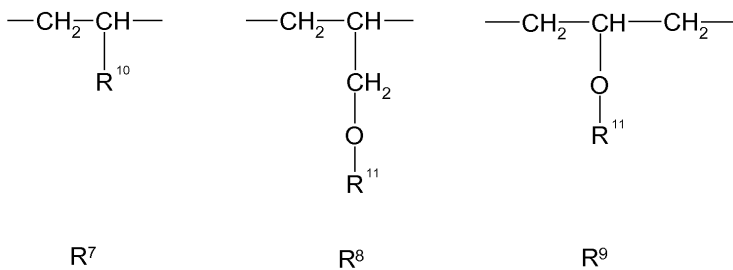
[0021]

[0022] 상기 식 중에서, 라디칼 R^1 , R^2 및 R은 하기 의미를 가지는데,

[0023] R: 서로 독립적으로 페닐 고리당 0 내지 4 개의 C_1 - 내지 C_{30} -탄화수소 라디칼이고,

[0024] R^1 : H, OH, F, Cl, Br, I 및 C_1 - 내지 C_{30} -탄화수소 기의 군으로부터 선택된 라디칼이며,

[0025] R^2 : 서로 독립적으로, 화학식 $-(R^5-O)_n-R^6-X$ (III)의 라디칼이고, 여기서 n은 1 내지 50의 수이며, 라디칼 R^5 는 서로 독립적으로 하기 라디칼 R^7 , R^8 및 R^9 의 군으로부터 선택되고,



[0026]

[0027] 여기서, R^6 , X, R^{10} 및 R^{11} 는 서로 독립적으로 하기 의미를 가지는데,

[0028] R^6 : 단일 결합이거나 또는 치환기로서 작용기를 임의로 가질 수 있는, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이며,

[0029] X: H 또는 친수성 기이고,

[0030] R^{10} : H 또는 C_1 - 내지 C_6 -탄화수소 라디칼이며,

[0031] R^{11} : $-(R^5-O-)_m-R^6-X$ 기이고, 여기서 m 은 0 내지 50의 수이며,

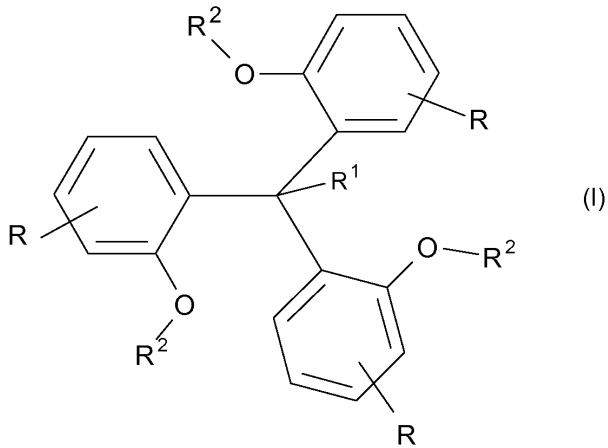
[0032] 라디칼 R^2 내의 모든 R^5 기의 총 수 z 는 1 내지 50이고, 단 1 이상의 X 가 H인 경우 z 는 2 내지 50의 수이어야 한다.

[0033] 더 나아가, 이러한 화합물의 제조 및 이의 용도, 특히 계면활성제 및 증점제로서의 이의 용도가 발견되었다.

[0034] 본 발명에 대하여, 하기 사항이 구체적으로 명시될 수 있다:

[0035] 본 발명에 따른 화합물

[0036] 본 발명에 따른 화합물은 하기 화학식 (I)의 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체이다.

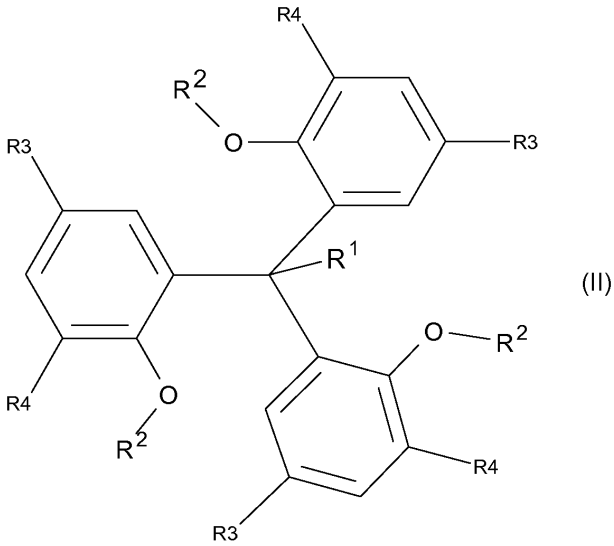


[0037]

[0038] 라디칼 R^1 은 H, OH, F, Cl, Br, I 또는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형, 지방족 및/또는 방향족 C_1 - 내지 C_{30} -탄화수소 기의 군으로부터 선택된 라디칼이다. 바람직하게는 H, Cl, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - 내지 C_{12} -알킬 기 또는 벤질 기이다. R^1 은 특히 바람직하게는 H이다.

[0039] 3 개의 페닐 고리는 각 경우 서로 독립적으로 1 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼 R로 3, 4, 5 및 6 위치에서 치환될 수 있으며, 여기서 이 기들은 원하는 대로 배열될 수 있다. 바람직하게는, 페닐 고리당 1 또는 2 개의 R 기가 있다. R 기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있다. 바람직하게는, 그것은 1 내지 20, 특히 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 지방족 탄화수소 기인 것이 바람직하다. 적합한 R 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, i-프로필, t-부틸, n-펜틸, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 3-메틸부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 시클로헵틸, 시클로헥실, 아다만틸 또는 벤질 기를 포함한다.

[0040] 바람직하게는, 본 발명에 따른 화합물은 화학식 (II)을 가진다.



[0041]

[0042] 상기 화학식 (II) 중에서, R³ 및 R⁴는 각 경우 서로 독립적으로 H이거나 1 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 라디칼이다. 이 탄화수소 라디칼은 직쇄, 분지쇄, 고리형, 지방족 및/또는 방향족일 수 있다. 그것은 1 내지 20 개, 특히 바람직하게는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 가진 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 지방족 탄화수소 기인 것이 바람직하며, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 지방족 탄화수소 라디칼이다.

[0043] 적합한 탄화수소 기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 3-메틸부틸, 헥실, 2-에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 시클로헵틸, 시클로헥실 또는 아다만틸 기를 포함한다.

[0044] 바람직하게는 R³ 및 R⁴는 H이거나 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 3-메틸부틸 기, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 특히 바람직하게는 t-부틸 기이다.

[0045] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 라디칼 R³ 또는 R⁴ 중 1 이상은 H가 아니고, 이 실시양태에서, 라디칼 R³은 H가 아닌 것이 특히 바람직하다. 매우 특히 바람직하게는, 라디칼 R³ 및 R⁴ 모두 각 경우 H가 아닌 것이다. 라디칼 R³ 및 R⁴의 바람직한, 특히 바람직한, 그리고 매우 특히 바람직한 조합은 하기 표 1, 2 및 3에 제공한다:

표 1

[0046]

바람직한 조합의 목록	
R ³	R ⁴
t-부틸	H
t-부틸	메틸
t-부틸	에틸
t-부틸	t-부틸
Me	Me
Me	tBu
1,1-디메틸프로필	H
1,1-디메틸프로필	메틸
1,1-디메틸프로필	에틸
1,1-디메틸프로필	t-부틸
1,1-디메틸프로필	1,1-디메틸프로필
1,1,3,3-테트라메틸부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸
t-부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸

표 2

[0047]

특히 바람직한 조합의 목록	
R ³	R ⁴
t-부틸	메틸
t-부틸	t-부틸
1,1-디메틸프로필	메틸
1,1-디메틸프로필	1,1-디메틸프로필
1,1,3,3-테트라메틸부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸
t-부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸

표 3

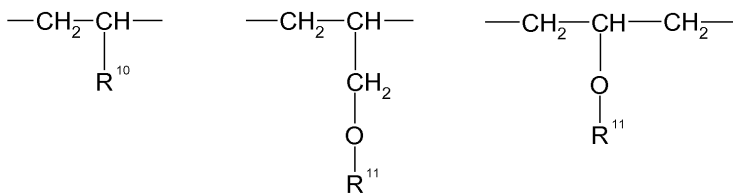
[0048]

매우 특히 바람직한 조합의 목록	
R ³	R ⁴
t-부틸	t-부틸
1,1-디메틸프로필	1,1-디메틸프로필
1,1,3,3-테트라메틸부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸
t-부틸	1,1,3,3-테트라메틸부틸

[0049] 매우 특히 바람직하게는, R³ 및 R⁴ 모두가 t-부틸 라디칼이다.

[0050] 상기 언급된 화학식 (I) 및 (II)의 라디칼 R²는 서로 독립적으로 화학식 -(R⁵-O)_n-R⁶-X (III)의 라디칼이다.

[0051] 화학식 (III)에서 라디칼 R⁵는 서로 독립적으로 하기 라디칼 R⁷, R⁸ 및 R⁹의 군으로부터 선택된 기이다.



[0052]

R⁷

R⁸

R⁹

[0053] 여기서, R⁷ 기 내에서 라디칼 R¹⁰은 서로 독립적으로 H이거나 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼이다. 화학식 (III)에 나타난 배향 (orientation) -CH₂-CH(R¹⁰)-의 대신에, 알킬렌 기는 폴리옥시알킬렌 쇠에 역배향 -CH(R¹⁰)-CH₂-으로 또한 혼입될 수 있다. 화학식 (III)은 양 배향 모두를 포함하려는 것이고, 또한 하나의 쇠에 두 배향 모두가 존재하는 것도 물론 가능하다. 라디칼 R¹⁰의 예는 H 및 또한 메틸, 에틸, n-프로필 또는 페닐 라디칼을 포함한다. 구체적으로, R¹⁰은 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필 라디칼이고, 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸 라디칼이며, 특히 바람직하게는 H 또는 메틸이다.

[0054] R⁸ 및 R⁹ 기에서, R¹¹ 기는 화학식-(R⁵-O)_m-R⁶-X의 기이며, 여기서 m은 0 내지 50의 수이다. 따라서 그것은 (m = 0인 경우) 0 원자에 직접 연결되어있는 -R⁶-X 기일 수 있고, 또는 (m > 0인 경우) 폴리알콕시 기를 통해 0 원자에 연결되어있는 -R⁶-X 기일 수 있다. 후자의 경우 R¹¹ 자신이 다시 R⁸ 및 R⁹ 기를 포함한다는 사실 때문에, R² 기 또한 수 차례 분지될 수 있다. 라디칼 R⁷, R⁸ 및 R⁹는 라디칼 R²에서 원하는 대로 배열될 수 있으며, 예를 들어 임의로, 블록으로, 교대로 또는 구배로 배열될 수 있다.

[0055] 상기 라디칼에서, X는 각 경우 H 또는 친수성 기이다. 바람직하게는, 친수성 기는 1 개 이상의 산소 원자를 포

함한다. 라디칼 R^2 의 종류에 따라, 오직 1 개의 X 기 또는 그와 달리 2 개 이상의 X 기가 라디칼 R^2 내에 존재할 수 있다. 친수성 기는 구체적으로 산성 기일 수 있으며, 바람직하게는 카르복실 기 $-COOM$, 술폰산 기 $-SO_3M$, 술페이트 기 $-OSO_3M$, 포스폰산 기 $-PO_3M_2$ 또는 인산 기 $-OPO_3M_2$ 의 군으로부터 선택된 기이고, 여기서 M은 H^+ 또는 k -가(k -valent) 반대 이온 $1/kY^{k+}$ 이다. 따라서 산성 기는 유리 산으로서 및/또는 그의 염으로서 존재할 수 있다. M이 H^+ 가 아닌 경우, 그것은 바람직하게는 1가 반대 이온, 예컨대 NH_4^+ , 유기 라디칼을 지닌 암모늄 이온이거나 알칼리 금속 이온이다. 바람직한 산성 기는 카르복실 기 $-COOM$, 술폰산 기 $-SO_3M$ 또는 술페이트 기 $-OSO_3M$ 의 군으로부터 선택되는 것이며, 특히 바람직하게는 술페이트 기 $-OSO_3M$ 이다.

[0056] 바람직한 친수성 기는 1 개 이상의, 바람직하게는 2 개 이상의 OH 기를 포함하는 라디칼, 구체적으로 모노사카라이드 또는 올리고사카라이드 라디칼, 바람직하게는 모노사카라이드 라디칼을 추가로 포함한다. 그것은 대체적으로는 모든 종류의 사카라이드일 수 있다. 바람직하게는 펜토스 및 헥소스로부터, 구체적으로 헥소스로부터 유도된 라디칼이 사용될 수 있다. 적합한 모노사카라이드의 예는 글루코스, 만노스, 갈락토스, 프럭토스 또는 리보스를 포함한다. 바람직하게는 글루코스로부터 유도된 라디칼이 사용될 수 있다. 그것은 또한 사카라이드의 유도체, 예를 들어 환원 또는 산화의 결과로서 사카라이드로부터 발생된 생성물일 수 있다. 구체적으로, 이러한 종류의 유도체는 당산(sugar acid), 예컨대, 글루콘산일 수 있다.

[0057] 다른 친수성 기의 예는, 예를 들어, 아민 옥사이드 기를 포함한다.

[0058] R^6 은 단일 결합이거나 또는 치환기로서 임의의 작용기, 특히 OH기를 가질 수 있는, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다. 이러한 기의 예는 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 또는 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 기를 포함한다.

[0059] 라디칼 R^2 내의 모든 R^5 기의 총 수, 즉 주요 기에 존재하는 R^5 기 및 또한 임의 분자에 존재하는 R^5 기의 수는, 이하의 내용에서 z 로 지칭된다. 그것이 선형 기 R^2 인 경우, z 는 수 n 에 따른다.

[0060] 본 발명에 따라, 1 이상의 X가 H인 경우 z 는 2 내지 50의 수이고, 모든 X가 H가 아닌 경우 z 는 1 내지 50의 수이다. 수 z , n 및 m 은 본원에서 공지된 방식으로 분자에 존재하는 알콕시 기의 평균 값을 나타내고, 여기서 평균 값은 물론 자연수일 필요는 없으나, 또한 양의 유리수일 수 있다. 대체로, 치환기 X의 성질과 관계 없이, z 는 2 내지 50, 구체적으로 4 내지 40, 바람직하게는 5 내지 30, 특히 바람직하게는 8 내지 20, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 15인 수이다.

[0061] 가능한 기 (III) 및 라디칼 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에서, 당업자는 화합물의 원하는 의도한 용도에 따라 적절한 선택을 한다.

[0062] 본 발명의 제1 바람직한 실시양태에서, 1 이상의 라디칼 R^5 은 라디칼 R^7 이다. 본 발명의 한 특히 바람직한 실시양태에서, 모든 라디칼 R^5 은 라디칼 R^7 이다. 라디칼 R^7 이 상이한 라디칼 R^{10} 을 포함하는 경우, 이것은 임의의 원하는 방식으로, 예를 들어 임의로, 블록으로, 교대로 또는 구배로 배열될 수 있다. 바람직하게는, z 라디칼 R^{10} 의 적어도 일부는 H이고, 구체적으로 20% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상, 매우 특히 바람직하게는 모든 라디칼 R^{10} 이 H이다.

[0063] 본 발명의 제2 바람직한 실시양태에서, 라디칼 R^2 는 $(R^7-O)_n-R^6-X$ (IIIa) 기이다. 라디칼 R^8 및 라디칼 R^9 은 이 실시양태에서 존재하지 않는다. 특히 바람직하게는 라디칼 R^2 가 $-(R^7-O)_n-H$ (IIIb) 기, 즉 $X = H$ 이고 R^6 이 단일 결합인 경우이다. (IIIa) 및 (IIIb)에서, n 은 5 내지 30, 특히 바람직하게는 8 내지 20, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 15인 수이다. 라디칼 R^7 내의 라디칼 R^{10} , 즉 라디칼 $-CH_2-CH(R^{10})-$ 은 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택된 라디칼이고, 여기서 라디칼(R^{10})의 50% 이상은 H이고, 바람직하게는 라디칼의 80% 이상, 매우 특히 바람직하게는 모든 라디칼 R^{10} 이 H이다. 2 개 이상의 상이한 라디칼 R^{10} 이 존재하는 경우, 이들은 임의

로, 교대로 또는 블록으로 배열될 수 있다. 블록으로 배열되는 경우, 에틸렌 옥사이드 기(즉, $R^{10} = H$)가 말단 블록을 형성하는 경우가 바람직하다.

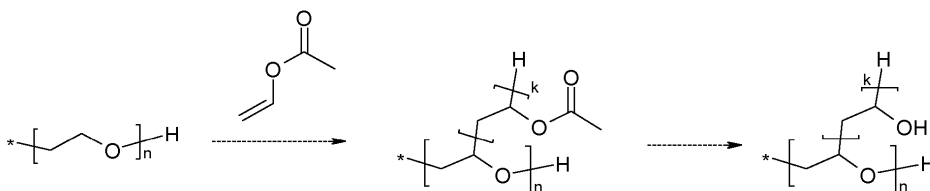
[0064] 본 발명의 제3 바람직한 실시양태에서, 라디칼 R^2 는 $-(CH_2-CH(R^{12})-O)_a-(CH_2-CH_2-O)_b-H$ (IIIc) 기이고, 여기서 두 블록들이 이 순서로 배열된다. 따라서 이것은 다시 R^7 기만이 존재하는 실시양태이며, X가 H이고 R^6 이 단일 결합인 경우이다. 화학식 (IIIc)에서 라디칼 R^2 는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸 및/또는 에틸 기이다. a는 1 내지 49, 바람직하게는 1 내지 10인 수이고, b는 1 내지 49, 바람직하게는 1 내지 10인 수이며, 단 $a + b = n = 2$ 내지 50이다. 바람직하게는, $b \geq a$ 이다.

[0065] 본 발명의 제4 바람직한 실시양태에서, 라디칼 R^2 는 $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-R^6-X$ (III d) 기이고, 여기서 1 이상의 R^2 기에서 라디칼 X는 H가 아니다. 화학식 (III d)의 라디칼 R^{10} 은 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택된 라디칼이고, 여기서 라디칼 R^{10} 의 20% 이상은 H이고, 바람직하게는 라디칼의 50% 이상, 특히 바람직하게는 라디칼의 80% 이상, 특히 바람직하게는 모든 라디칼 R^{10} 이 H이다. 2 이상의 상이한 라디칼 R^{13} 이 존재하는 경우, 그것은 임의로, 교대로 또는 블록으로 배열될 수 있다. 블록으로 배열되는 경우, 에틸렌 옥사이드 기(따라서 $R^{13} = H$)가 말단 블록을 형성하는 경우가 바람직하다. 바람직하게는, 화학식 (IIIc)에서 X는 카르복실 기 $-COOM$, 술폰산 기 $-SO_3M$, 술페이트 기 $-OSO_3M$ 이다. 예를 들어, 그것은 $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-SO_3H$ 기와 조합된 $-(CH_2-CH(R^{13})-O)_n-H$ 기일 수 있다. 이러한 실시양태에서, n은 n = 1 내지 30인 수인 것이 바람직하다.

[0066] 본 발명의 제5 바람직한 실시양태에서, 화학식 $-(R^5-O)_n-R^6-X$ (III)의 라디칼 R^2 는 라디칼 R^8 및/또는 R^9 를 포함한다. 그것은 R^8 및/또는 R^9 기만을 전적으로 포함하는 라디칼일 수 있거나, 또는 R^8 및/또는 R^9 이외에, R^7 기를 추가적으로 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, R^7 기는 $R^{10} = H$ 인 기, 즉, 에틸렌 옥사이드로부터 유도된 기이다.

[0067] 본 발명의 제6 바람직한 실시양태에서, R^2 는 화학식 $-(CH_2CH(CH_2OH)-O)_c(CH_2CH(R^{14})-O)_d-R^6-X$ (IIIe)의 라디칼이고, 여기서 $c+d = z$ 이다. 화학식 (IIIe)에서, 그것은 단량체 R^7 및 R^8 이고, 여기서 R^{11} 은 H이다. 화학식 (IIIe) 내 라디칼 R^{14} 는 서로 독립적으로 H, 메틸 또는 에틸의 군으로부터 선택된 라디칼이고, 여기서 라디칼 R^{10} 의 20% 이상은 H이고, 바람직하게는 라디칼의 50% 이상, 특히 바람직하게는 라디칼의 80% 이상, 특히 바람직하게는 모든 라디칼 R^{14} 이 H이다. 이러한 실시양태에서, R^6 은 바람직하게는 단일 결합이고, X는 바람직하게는 H이다

[0068] 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명의 화합물은 화학식 (I) 또는 (II)의 화합물의 존재 하에 카르복실산 비닐 에스테르를 자유-라디칼 중합하여 얻을 수 있는 트리스(2-히드록시페닐)메탄의 유도체이다. 폴리알콕시 기의 존재 하의 카르복실산 비닐 에스테르의 중합은 당업자에게 대체적으로 공지되어 있다. 이 반응에서, 폴리알콕시 기, 즉, 측쇄를 갖는 추가의 폴리알콕시 기 상에 비닐 에스테르, 올리고비닐 에스테르 및/또는 폴리비닐 에스테르 기 그래프트가 형성된다. 이어서, 폴리비닐 에스테르기가 적어도 부분적으로 가수분해되어 OH 기를 생성한다. 이어서, 이 OH 기는 $-R^6-X$ 기에 의해 임의로 작용화될 수 있다. 이 반응 경로는 예를 들면 하기 도시되어 있다.



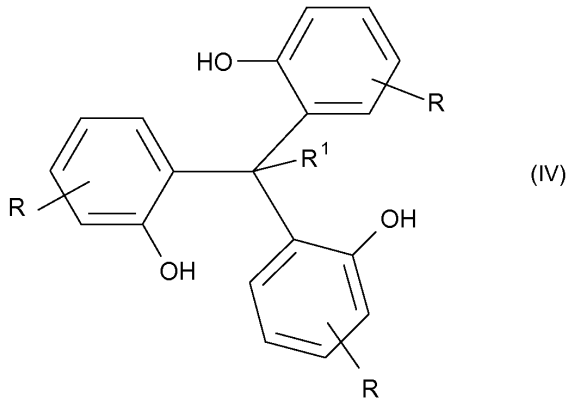
[0069]

[0070] 적합한 카르복실산 비닐 에스테르는 구체적으로 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트를

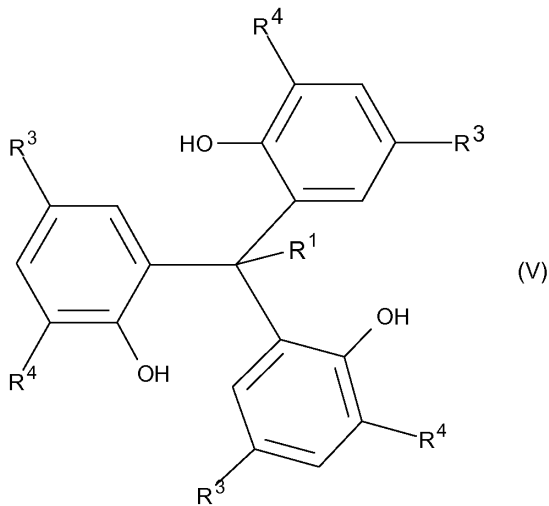
포함한다. 그 변형의 경우 특히 (IIIb) 또는 (IIIc) 기를 가진 화합물이 매우 적합하다.

[0071] 본 발명에 따른 화합물의 제조

[0072] 본 발명에 따른 화합물을 제조하기 위해, 먼저 R¹과 R 또는 R³과 R⁴에 대해 원하는 치환 패턴을 갖는 화학식 (IV) 또는 (V)의 트리스(2-히드록시페닐)메탄 화합물을 합성할 수 있다.



[0073]



[0074]

[0075] 상기 화합물의 제조 방법은 상기 배경기술에서 언급된 문헌, 예를 들어 문헌[G. Casiraghi, G. Casnati and M. Cornia, Tetrahedron Letters, No. 9, 679 - 682 (1973)], 문헌[M. B. Dinger and M. J. Scott, Chem. Commun., 1999, 2525/2526, Inorg. Chem. 2000, 39, 1238 - 1254] 및 문헌[Inorg. Chem. 2001, 40, 1029 - 1036], 문헌[M. B. Dinger and M. J. Scott, Eur J. Org. Chem. 2000, 2467 - 2478], 문헌[K. Matloka, A. Gelis, M. Regalbuto, G. Vandegift and M. J. Scott, Dalton Trans., 2005, 3719 - 3721], 문헌[M. W. Peters, E. J. Werner and M. J. Scott, Inorg. Chem., 2002, 41, 1701 - 1716] 및 문헌[R. Mitra, M.W. Peters and M. Scott, Dalton Trans., 2007, 3924 - 3935]에 상세히 기술되어 있다.

[0076] 화학식 (IV) 또는 (V)의 트리스(2-히드록시페닐)메탄 화합물은 대체적으로 공지된 방식으로 제2 단계에서 알콕시화될 수 있다.

[0077] 알콕시화를 수행하는 것은 대체적으로 당업자에게 공지되어 있다. 알콕시화물의 분자량 분포가 반응 조건에 의해, 구체적으로 촉매의 선택에 의해 영향받을 수 있다는 것은 마찬가지로 당업자에게 공지되어 있다.

[0078] C₂- 내지 C₈-알킬렌 옥사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드는 알콕시화를 위해 사용된다. 각 경우, 1,2-알킬렌 옥사이드가 바람직하다. 이러한 알킬렌 옥사이드의 사용은 라디칼 R⁷을 포함하는 기를 유도한다.

[0079] 라디칼 R⁸ 및 R⁹를 얻기 위하여, 하기 글리시돌 (VIa) 또는 적합한 보호기 R¹⁵로 보호된 글리시돌 (VIb)은 알켄 옥사이드로서 사용된다.



[0080]

[0081] R¹⁵는 대체적으로 OH 작용기가 알콕시화 동안 보호될 수 있는 모든 종류의 기일 수 있다. 그것은 알콕시화 후에 또는 대체적으로 공지된 방식으로 -R⁶-X 기의 도입 후에만 절단될 수 있다. R¹⁵는 예를 들어 t-부틸 기 또는 벤질 기일 수 있다.

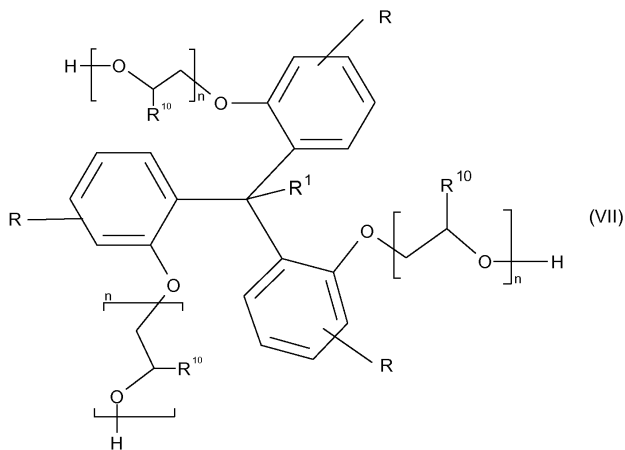
[0082] 비보호된 글리시들의 반응 후, 두 개의 OH 기가 추가로 반응할 수 있는쇄 내에 존재하기 때문에, 상기 언급된 분지가 라디칼 R² 내에 형성된다. 보호된 글리시들을 사용하여, 표적화 방식으로 라디칼 R² 내로 화학식 -CH₂-CH(CH₂OH)- 의 R⁸ 기를 도입하는 것이 가능하다.

[0083] 알콕시화는 염기-촉매화된 알콕시화일 수 있다. 이를 위하여, 트리스(2-히드록시페닐)메탄 화합물은 가압 반응기에서 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화칼륨, 또는 알칼리 금속 알콜화물, 예를 들어 나트륨 메틸레이트 등과 혼합될 수 있다. 감압(예를 들어 <100 mbar) 및/또는 온도 상승(30 내지 150℃)의 결과로서, 그 혼합물에 여전히 존재하는 물이 배수될 수 있다. 그 후 알콜은 상응하는 알콜화물로서 존재한다. 이 시스템은 불활성 기체(예를 들어 질소)에 의해 불활성 상태가 되고 알킬렌 옥사이드(들)이 60 내지 80℃의 온도에서 최대 10 bar의 압력으로 단계적으로 첨가된다. 반응의 종결에서, 촉매는 산(예를 들어 아세트산 또는 인산)을 첨가함으로써 중화될 수 있으며, 필요한 경우, 여과하여 제거될 수 있다. 임의로, 알콕시화는 또한 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 용매는 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 디메틸포름아미드 또는 에틸렌 카보네이트일 수 있다.

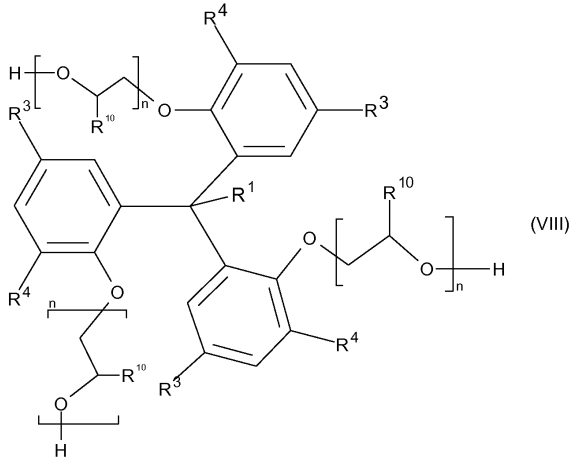
[0084] 그러나, 알코올의 알콕시화는 또한 다른 방법으로, 예를 들어 산-촉매화된 알콕시화로 수행될 수 있다. 더 나아가, 예를 들어 DE 43 25 237 A1에 기술된 바와 같은 이중 수산화 점토가 사용될 수 있으며, 또는 이중 금속 시안화된 촉매(DMC catalyst)를 사용하는 것 또한 가능하다. 적합한 DMC 촉매는 예를 들어 DE 102 43 361 A1에, 구체적으로 식별번호 [0029] 내지 [0041], 및 그에 언급된 문헌에 개시되어 있다. 예를 들어, Zn-Co 종류의 촉매가 사용될 수 있다. 반응을 수행하기 위하여, 알코올 R-OH을 촉매와 혼합할 수 있으며, 이 혼합물은 상기 기술된 바와 같이 탈수될 수 있으며 기술된 바와 같이 알킬렌 옥사이드와 반응할 수 있다. 보통, 혼합물에 대하여 1000 ppm 이하의 촉매가 사용되고, 이 적은 양 때문에, 촉매는 생성물에 남을 수 있다. 촉매의 양은 대체적으로 1000 ppm 미만, 예를 들어 250 ppm 미만일 수 있다.

[0085] 대안적으로 알콕시화는 또한 화합물 (IV) 및 (V)과 고리형 카보네이트, 예컨대, 에틸렌 카보네이트 등과의 반응으로 수행될 수 있다.

[0086] 알콕시화에 의해, 본 발명에 따른 화합물, X = H인 화합물을 이미 얻는다. 이 화합물은 말단 OH 기를 가진다. 이것은 예를 들어 R⁷ 기로부터의 폴리알콕시쇄를 갖는 본 발명에 따른 화합물을 사용하며 하기 화학식 (VII) 및 (VIII)에 도시되어있다.

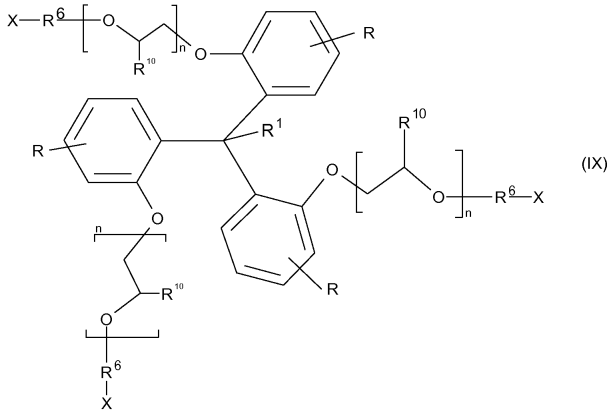


[0087]

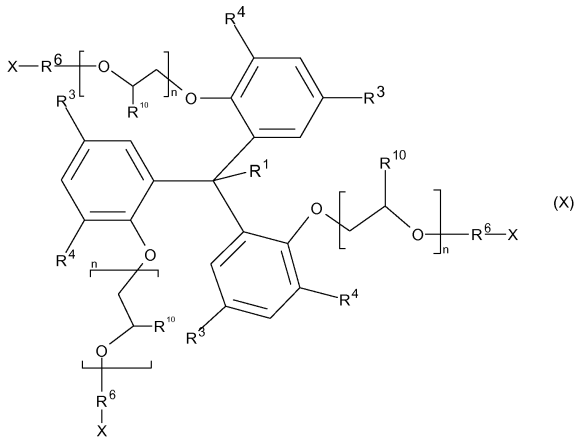


[0088]

[0089] H가 아닌 X 기를 도입하기 위하여, 화학식 (VII) 또는 (VIII)의, 말단 OH 기를 갖는 알콕시화된 트리스(2-히드록시페닐)메탄 유도체는 적합한 방법식으로 $-R^6-X$ 기로 추가로 작용화된다. 이는 화학식 (IX) 또는 (X)의 화합물을 제공한다.



[0090]



[0091]

[0092] 술페이트 기 $-OSO_3M$ 를 포함하는 유도체는 말단 OH 기를 SO_3 , 황산, 클로로황산 또는 아미노술폰산(CAS No. 5329-14-6)과 반응시킨 후 예를 들어 수산화 나트륨 용액으로 중화시켜 얻을 수 있다. 이는 예를 들어 강하 막 반응기(falling-film reactor)에서 수행될 수 있다. 이 반응의 결과로서, 말단 OH 기만이 술페이트 기로 치환된다. 이 반응에서, R⁶은 이중 결합이다.

[0093]

술포네이트 기 $-SO_3M$ 를 포함하는 유도체는 포스겐 또는 티오닐 클로라이드를 사용하여 OH 기를 Cl로 치환하여 얻을 수 있다. 이 반응은 용매, 예컨대 클로로벤젠의 존재 하에 수행될 수 있다. 여기서, 방출되는 HCl 및 또한 방출되는 CO_2 또는 SO_2 는 에테르 분해가 억제되도록 질소로 스트리핑함으로써 시스템으로부터 유리하게 제거될

수 있다. 이어서, 알킬알콕시클로린 화합물은 나트륨 술파이트 수용액과 반응하고, 여기서 그 클로라이드가 술파이트로 치환되고 술파네이트가 얻어진다. 치환은 상 매개제(phase mediator)(예를 들어 C₁- 내지 C₈-알코올)의 존재 하에 100 내지 180°C의 온도에서 가압 하에 수행될 수 있다. 상기 술파네이트는 화합물 (V)에 비닐술파산을 첨가함으로써 대안적으로 얻을 수 있다. 이에 대한 상세 설명은 예를 들어 EP 311 961 A1에 기술되어 있다. 더 나아가 술파네이트는 화합물 (V)을 1,3-프로판술폰 또는 1,4-부탄술폰과 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 여기서, 말단기 -CH₂-CH₂-CH₂-SO₃M (즉, R⁶ = CH₂-CH₂-CH₂-) 또는 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃M (즉, R⁶ = CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)를 지닌 술파네이트가 얻어진다. 말단 기 -CH₂-CH(OH)-CH₂-SO₃M (즉, R⁶ = -CH₂-CH(OH)-CH₂-)를 지닌 화합물은 화합물 (V)과 에피클로로히드린의 반응 및 이후 나트륨 술파이트에 의한 클로라이드 기의 친핵성 치환반응에 의해 얻을 수 있다.

[0094] 카르복실레이트 기-COOM를 포함하는 유도체는 화합물 (V)의 산화에 의해 얻을 수 있다. 이를 위해서는 모든 산화제, 임의로 화학식 (V)의 분자의 다른 부분을 큰 정도로 산화시키는 일 없이 화합물 (V)의 말단 OH 기를 COOH 기로 산화시킬 수 있는 촉매와 함께 사용된 모든 산화제가 적합하다. 이 산화는 예를 들어, 공기 또는 산소의 도움으로 귀금속 촉매(예를 들어 팔라듐계 촉매)를 사용하여 수행될 수 있다. 이 합성의 변형의 경우, 말단 기 -CH₂-COOM가 얻어진다(즉, R⁶ = CH₂-). 추가로 카르복실레이트는 미하엘 첨가반응(Michael addition)을 사용하여 OH 기에 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 에스테르를 OH 기에 첨가함으로써 또한 제조될 수 있다. 상기 에스테르가 사용되는 경우, 이것은 첨가 후에 비누화된다. 이 합성의 변형의 경우, 말단 기 -CH₂-CH₂-COOM 또는 -CH₂-CH(CH₃)-COOM는 아크릴산 또는 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르가 사용되는 바에 따라 얻어진다.

[0095] 포스페이트 기는 오산화인과의 반응을 통해, 포스포네이트 기는 비닐포스포산과의 반응을 통해 도입될 수 있다.

[0096] 모노사카라이드 또는 올리고사카라이드 기를 지닌 화합물은 산성 촉매, 예컨대, p-톨루엔술파산 및 n-부탄올 등의 도움으로 해당 사카라이드, 예를 들어 글루코스를 해당 부틸 아세탈로 전환함으로써 제조될 수 있다. 반응의 결과로 생성된 물은 반응 혼합물에 진공을 가함으로써 제거될 수 있다. 그 후 화합물 (V)이 첨가되고 아세탈 교환반응(transacetalation)이 평형으로부터 부탄올의 증류 제거의 결과로서 진행된다. 산성 촉매는 반응 종료시 염기, 예를 들어 NaOH 또는 KOH을 첨가함으로써 중화될 수 있다.

[0097] R² 기의 종류에 따라, 생성된 화합물은 1 개뿐인 말단 기 또는 그와 달리 2 개 이상의 말단 및/또는 펜던트 기 -R⁶-X를 가진다.

[0098] 말단 기 -R⁶-X를 도입하는 경우, 물론 본 발명에 따른 H-말단화된 화합물 내의 모든 OH 기는 반응해야 할 필요가 없다. 일부 기만, 예를 들어, 평균적으로, 세 개 중 한 개의 기만을 반응하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로, 본 발명의 따른 화합물의 특성을 원하는 의도한 용도에 맞추는 것이 가능하다.

[0099] 글리시들을 사용하는 경우, 다양한 합성 변형이 고려 가능하다. 보호되지 않은 글리시들을 사용하는 경우, R² 기는 분지되어 2 개 이상의 말단 또는 펜던트 OH 기를 갖는 것이 가능하다. 이러한 기는 전부 또는 그와 달리 일부만 -R⁶-X로 전환될 수 있다. 오직 일부만이 전환되는 경우, 전환은 임의로 일어날 수 있다.

[0100] 보호된 글리시들 (VIb)이 사용되는 경우, 먼저 말단 OH 기 및 펜던트형 보호된 OH 기를 지닌 분지되지 않은 폴리알콕시 쇄가 형성된다. 이후 한편으로는 먼저 보호 원자단이 분해되고 그 후 -R⁶-X 기의 도입이 수행되는 것이 가능하다. 이러한 경우, 말단 및/또는 펜던트 -R⁶-X 기를 지닌 선형 R² 기가 형성된다. 대안적인 합성에서, 보호기가 먼저 분해되지 않고, -R⁶-X 기의 도입이 먼저 수행되는 경우, 말단 OH 기만이 반응한다. 이후 보호 원자기의 제거가 수행될 수 있다. 이러한 경우, 말단 -R⁶-X 기 및 게다가 펜던트형 메틸올 기 -CH₂OH를 가진 기 R²가 형성된다.

[0101] 본 발명에 따른 화합물의 용도

[0102] 신규 화합물은 계면활성제로서의 용도에 적합하다. 이것은 구체적으로 점탄성 계면활성제 용액의 제조에 적합하고 따라서 점증되는 제형의 성분으로서 사용될 수 있다. 적합한 계면활성제로는 구체적으로 라디칼 R³ 및 R⁴가 H

가 아닌 화학식(II)의 화합물, 및 라디칼 R²가 화학식 (IIIb), (IIIc) 또는 (IIId)를 갖는 화학식(II)의 화합물이 있다. 이것은 물의 표면장력을 35 mN/m 이하인 계면활성제에 전형적인 값으로 낮추고 0.1 g/l 농도 이하에서도 미셀을 형성한다. 형성된 미셀은 매우 안정하고, 따라서 계면활성제는 매우 동적이지는 않다.

[0103] 그러나, 그의 계면-활성 특성 때문에, 신규 화합물은 이의 증점 효과로 인해, 더욱이 예를 들면 세제 및 클리너, 페인트 및 코팅, 화장품 및 약제품 제형, 종이, 직물 및 가죽 보조제, 인간 및 동물 영양을 위한 제형, 건설 부문, 작물 보호 제형에 사용하기에, 그리고 일반적으로 에멀션 및 분산액을 제조하기에 또한 적합하다. 비극성 액체와 비교하여, 이 계면활성제는 사용된 오일의 종류 및 라디칼 R³ 내지 R⁴에 따라 오일/물 계면 장력을 5 mN/m 이하의 값으로 저하시킨다.

[0104] 예를 들어, 에틸렌 옥사이드와 반응된, 구체적으로는 폴리알콕시 기당 9 내지 14 개의 EO 단위과 반응된 트리스(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)메탄은 계면활성제로서 특히 매우 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0105] 하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 것이다:

[0106] I) 본 발명에 따른 화합물의 합성

[0107] **합성 실시예 1:**

[0108] **트리스(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)메탄의 합성**

[0109] 트리스(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)메탄 (CAS No.143560-44-5)은 문헌[M. B. Dinger, M. J. Scott, Eur. J. Org. Chem. 2000, 2467]에 기술된 공정을 사용하여 제조하였다. 하기 기술된 트리스(3,5-디-tert-부틸-2-히드록시페닐)메탄은 또한 TRIS로 약칭하였다.

[0110] **합성 실시예 2:**

[0111] **33 개의 EO 단위를 사용한 TRIS 에톡시화에 의한 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 합성**

[0112] 2 l 오토클레이브에서, 톨루엔 (150 ml) 중에 현탁된 TRIS (100 g)을 칼륨 tert-부틸레이트 (3.0 g)와 혼합하였다. N₂ 플러싱(flushing)을 3회 수행한 후, N₂의 예비 압력 ca. 1.3 bar를 설정하고 온도를 119 내지 121°C로 상승시켰다. 온도가 119 내지 130°C로 유지되도록 에틸렌 옥사이드 (231 g)를 계량하여 넣었다. 이후 혼합물을 16 시간 동안 90°C에서 후속 교반하고, N₂로 플러싱하고 70°C로 냉각한 후, 반응기를 비웠다. 기본 미정제 생성물을 표준 시판되는 Mg 실리케이트를 사용하여 중화하고, 이후 여과하여 제거하였다. 이로써 OH 가 105.9 mg/g를 갖는 중간체 263g을 얻었다. 제2 단계에서, 이 방식으로 얻은 중간체 239 g을 칼륨 tert-부틸레이트 (1.5 g)와 2 l 오토클레이브에서 혼합하였다. 이 시스템을 N₂로 3회 플러싱하고, N₂의 예비 압력 ca. 1.3 bar를 설정하고 온도를 119 내지 121°C로 상승시켰다. 온도가 119 내지 130°C로 유지되도록 에틸렌 옥사이드 (231 g)를 계량하여 넣었다. 이후 혼합물을 16 시간 동안 100°C에서 후속 교반하고, N₂로 플러싱하고 70°C로 냉각한 후, 반응기를 비웠다. 기본 미정제 생성물은 표준 시판되는 Mg 실리케이트를 사용하여 중화하고, 이후 여과하여 제거하였다. 이로써 표적 화합물 307 g을 얻었다. OH 가: 87.5 mg/g. 물질의 TAI-¹H-NMR(문헌[J. Loccufer, M. van Bos, E. Schacht, Polymer Bulletin, 1991, 27, 201])은 페놀성 OH 기당 11 개의 에틸렌 옥사이드 단위의 에톡시화의 평균 정도를 나타내었다.

[0113] **합성 실시예 3:**

[0114] **황산화에 의한 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]의 합성**

[0115] 실시예 2에서 합성된 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃ 생성물을 디클로로메탄 (45 g)에 용해시키고 5 내지 10°C로 냉각하였다. 이후, 온도가 10°C를 초과하지 않도록 클로로수용액 (2.12 g)을 적가하였다. 혼합물을 1 시간 동안 10°C에서 교반하고, 실온에서 하룻밤 동안 교반한 후 상기 반응 혼합물을 최대 10°C에서 NaOH 수용액 (50%, 1.98 g)에 적가하였다. 디클로로메탄을 30 내지 45°C의 회전 증발기에서 조심스러운 진공 하에 제거하였다. 생성물은 ¹H-NMR로 특성화하고 용액의 물 함량을 측정하였다(ca. 60%).

- [0116] **합성 실시예 4:**
- [0117] 33개의 EO 단위를 사용한 TRIS 에톡시화 및 후속 완전 황산화에 의한 $\text{TRIS}[(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{11}\text{-SO}_3\text{Y}]_3$ ($\text{Y} = \text{Na}^+$, NH_4^+)의 합성
- [0118] 합성 실시예 2의 생성물 (30 g), 아미노술포산 (CAS 5329-14-6; 5.0 g) 및 요소 촉매량 (17 mg)을 7 시간 동안 85°C에서 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 물 35 g을 첨가하고 이러한 방식으로 얻어진 용액의 pH를 50% 세기 수산화 나트륨 용액에 의해 pH = 9로 보정하였다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 로 특성화하고 용액의 물 함량을 측정하였다 (ca. 47%).
- [0119] **합성 실시예 5:**
- [0120] 9 개의 PO 단위를 사용한 TRIS 프로폭시화 및 39 개의 EO 단위를 사용한 후속 에톡시화에 의한 $\text{TRIS}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_3\text{-}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{13}\text{H}]_3$ 의 합성
- [0121] 오토클레이브에서, TRIS (27.7 g)을 톨루엔 (49 g)에 현탁시키고 칼륨 tert-부틸레이트 (0.92 g)와 혼합하였다. 이 시스템을 N_2 로 3회 플러싱하고, N_2 의 예비 압력 ca. 1.3 bar를 설정하고 온도를 135°C로 상승시켰다. 온도가 135°C로 유지되도록 프로필렌 옥사이드 (231 g)를 계량하여 넣었다. 이후 혼합물을 16 시간 동안 135°C에서 후속 교반하고, N_2 로 플러싱하고 70°C로 냉각한 후, 반응기를 비웠다. 기본 미정제 생성물을 표준 시판되는 Mg 실리케이트를 사용하여 중화하고, 이후 여과하여 제거하였다. 이로써 중간체 85g을 얻었다. 제2 단계에서, 이 방식으로 얻은 중간체 34 g을 오토클레이브에서 톨루엔 (70 ml)에 용해시키고 칼륨 tert-부틸레이트 (1.0 g)와 혼합하였다. 이 시스템을 N_2 로 3회 플러싱하고, N_2 의 예비 압력 ca. 1.3 bar를 설정하고 온도를 130°C로 상승시켰다. 온도가 130°C로 유지되도록 에틸렌 옥사이드 (60 g)를 계량하여 넣었다. 이후 혼합물을 16 시간 동안 80°C에서 후속 교반하고, N_2 로 플러싱하고 70°C로 냉각한 후, 반응기를 비웠다. 기본 미정제 생성물을 표준 시판되는 Mg 실리케이트를 사용하여 중화하고, 이후 여과하여 제거하였다. 이로써 표적 화합물 75 g을 얻었다. OH 가: 67.6 mg/g. 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 표적화하였다.
- [0122] **합성 실시예 6:**
- [0123] 24 개의 글리시돌 단위 및 9 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 사용한 TRIS의 알콕시화
- [0124] 오토클레이브에서, TRIS (50 g)을 톨루엔 (100 g)에 현탁하고 칼륨 tert-부틸레이트 (1.7 g) 및 크라운 에테르 [18]크라운-6 (4 g)와 혼합하였다. 이 시스템을 N_2 로 3회 플러싱하고, N_2 의 예비 압력 ca. 1.3 bar를 설정하고 온도를 120°C로 상승시켰다. 온도가 120°C로 유지되도록 8 h의 t1간에 걸쳐 글리시돌 (142 g) 및 에틸렌 옥사이드 (31.5 g)의 혼합물을 계량하여 넣었다. 이후 혼합물을 16 시간 동안 80°C에서 후속 교반하고, N_2 로 플러싱하고 70°C로 냉각한 후, 반응기를 비웠다. 기본 미정제 생성물은 표준 시판되는 Mg 실리케이트를 사용하여 중화하고, 이후 여과하여 제거하였다. 이로써 표적 화합물 200 g을 생성하였다. 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 특성화하였다.
- [0125] II) 물리화학적 연구
- [0126] IIa) 적용된 방법:
- [0127] **유동학:**
- [0128] 진동 전단 실험으로, 액체의 유동학적 특성을 측정할 수 있다. 저장 탄성률 G'는 물질의 탄성적 특성을 특성화하고, G''는 점성적 특성을 특성화한다.
- [0129] **계면 활성:**
- [0130] 드 노이 고리(Du Nouy ring) 방법(DIN EN 14210)을 사용하여, 수용액 내 계면활성제의 표면 장력을 장력계 (tensiometer)를 사용하여 측정하였다. 임계 미셀 농도(cmc)는 계면활성제 농도의 함수로서 표면 장력의 과정으로부터 측정하였다.
- [0131] 오일상으로서 헥사데칸에 대한 계면활성제 수용액의 계면 장력은 현적법(hanging drop method)에 따라 측정하였

다.

- [0132] 최대 기포 압력법(maximum bubble pressure method)은 분자의 역학 및 미셀을 안정성에 대한 정보를 주었다.
- [0133] **유동학적 연구**
- [0134] **연구 시리즈 1:**
- [0135] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 연구**
- [0136] TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 0.25% 세기 수용액의 유동학적 특성은 (합성 실시예 2에서와 같이) 25℃에서 측정하였다. 결과는 도 1 및 2에 요약하였다. 그것은 샘플의 점탄성 특성(저장 탄성률 및 손실 탄성률)을 첫째 변형의 함수로서 및 둘째 진동 변형의 주파수의 함수로서 특성화하였다.
- [0137] 더 나아가, TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃ 수용액의 점도에 미치는 전해질 농도 및 온도의 영향은 일정한 전단속도 100 s⁻¹에서 측정하였다. 이를 위하여, NaCl 93 g/l 용액에서 및 NaCl 185 g/l 용액에서, 각 경우 염의 첨가 없이 수중의 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 1% 용액을 다양한 온도에서 연구하였다. 결과는 도 3에 요약하였고 연구된 분자의 점도가 염 함유 물 및 온도에 대하여 강경(robust)함을 나타내었다.
- [0138] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 계면 활성**
- [0139] 표면 장력은 32 mN/m (1 g/l, 25℃)이었다.
- [0140] 완전 탈염수(demineralized water)의 임계 미셀 농도는 0.03 g/l (T = 25℃)이었다.
- [0141] 완전 탈염수와 헥사데칸 사이의 계면 장력은 4.7 mN/m (c = 1 g/l; t = 10 min, T = 25℃)이었다.
- [0142] **역학에 관한 연구**
- [0143] 동적 표면 장력의 측정은 시판 계면활성제, 예컨대 10 내지 15 개의 탄소 원자의 알킬쇄 길이 및 5 내지 15 개의 EO의 에톡시화 정도를 지닌 알코올 에톡실레이트에 비하여 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃가 거의 동적이지 않다는 것을 나타낸다. 이것은 더 정확하게는 분명한 계면 활성이 단지 2 초 후에야 시작되며, 이로써 미셀이 매우 안정하다는 결론을 이끌어낼 수 있음을 의미한다. 이는 또한 점탄성 계면활성제의 특색이다.
- [0144] **연구 시리즈 2:**
- [0145] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]의 연구**
- [0146] TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]에 대한 유동학적 연구의 결과는 도 4 및 도 5에 요약되었다. 이는 샘플의 점탄성 특성(저장 탄성률 및 손실 탄성률)을 한 편으로는 변형의 함수로서 다른 한 편으로는 진동 변형의 주파수의 함수로서 특성화하였다.
- [0147] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]의 계면 활성**
- [0148] 완전 탈염수의 표면 장력은 32.3 mN/m (1 g/l, 25℃)이었다.
- [0149] 완전 탈염수와 헥사데칸 사이의 계면 장력은 6.9 mN/m (c = 1 g/l; t = 10 분, T = 25℃)이었다. 안정한 미셀은 낮은 역학으로부터 추론할 수 있었다.
- [0150] **연구 시리즈 3:**
- [0151] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₄H]₃의 연구**
- [0152] (합성 실시예 2와 유사하게 합성된, 33 개의 EO 단위 대신 42 개의 EO 단위만을 지닌) TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₄H]₃에 대한 유동학적 연구의 결과는, 도 6에 나타내었다. 샘플의 점성적 특성은 염 및 온도의 영향의 결과로서 부분적으로 증가한 것을 볼 수 있었다.
- [0153] **TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₄H]₃의 계면 활성**
- [0154] 완전 탈염수의 표면장력은 34.8 mN/m (1 g/l, 25℃)이었다.

[0155] 완전 탈염수와 헥사데칸 사이의 계면 장력은 6.4 mN/m ($t = 10$ 분, $T = 25^\circ\text{C}$)이었다. 안정한 미셀은 낮은 역학으로부터 추론할 수 있었다(동적 표면 장력의 측정).

[0156] 연구 시리즈 4:

[0157] 방향족 상의 치환 패턴의 연구

[0158] 페닐 고리 상에 상이한 치환 패턴을 지닌 본 발명에 따른 화합물, 구체적으로는 하기 화합물의 0.1 중량% 세기 수용액의 헥사데칸에 대한 표면 장력 및 계면 장력을 연구하였다:

[0159] A: $\text{TRIS}[(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{11}\text{H}]_3$

[0160] B: $\text{TRIS}[(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{14}\text{H}]_3$

[0161] C $\text{TRIS}[(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{11}\text{H}]_2[(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_{11}\text{-SO}_3\text{Na}]$

[0162] 상이한 치환기 R^3 및 R^4 및 그 결과는 또한 표 4에 요약하였다. R^1 은 항상 H이었다.

표 4

종류	R^3	R^4	표면 장력 [mN/m]		헥사데칸/ 물의 계면 장력 [mN/m]
			드 노이 고리	역학 (1 s)	
A	H	H	57	62	19.6
A	메틸	메틸	48	62	12.8
A	t-부틸	t-부틸	33	60	5.4
B	t-부틸	t-부틸	35	58	6.4
C	t-부틸	t-부틸	32	68	6.9

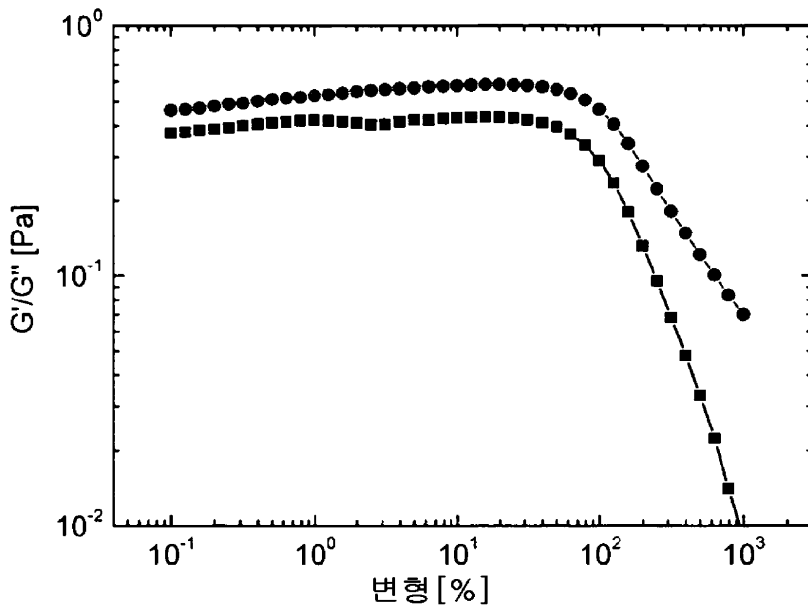
[0164] 상기 결과는 페닐 고리 상의 치환 패턴이 본 발명에 따른 화합물의 계면활성제 특성 및 점탄성에 큰 영향을 미친다는 것을 보여주었다.

[0165] 방향족 상에서 비치환된 분자는 극히 낮은 계면 활성만을 보유하였다. 메틸 기로 치환된 화합물은 낮은 계면 활성을 보유한 반면에 t-부틸 기로 치환된 생성물은 높은 계면 활성을 보유하였다.

[0166] 따라서 본 발명의 화합물에서 계면 활성은 간단한 방식으로 조정할 수 있다.

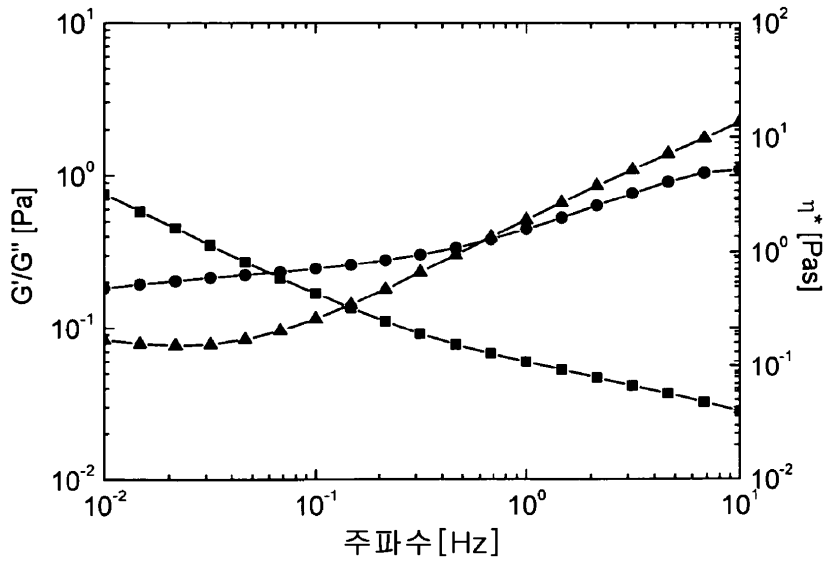
도면

도면1



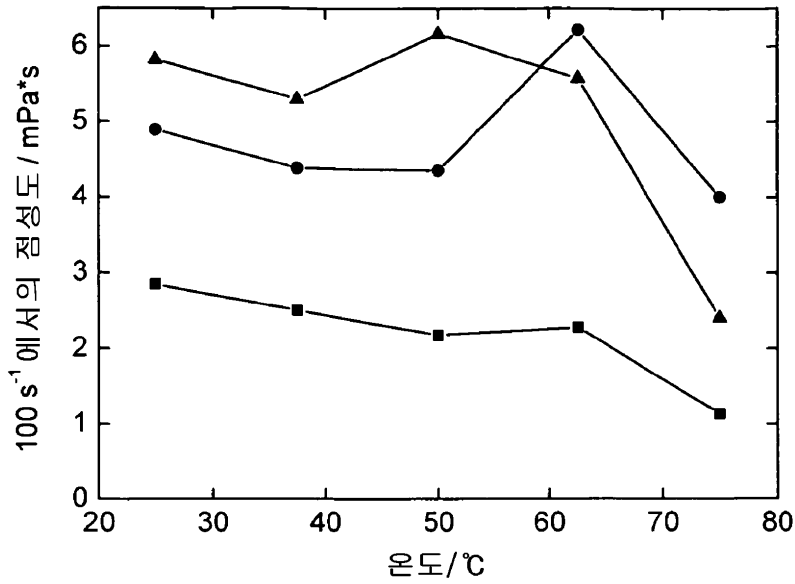
10 rad s⁻¹의 각 주파수(radian frequency)에서 변형의 함수로서 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H₃]의 염수(saline water) 185 g/l 중의 0.25% 세기 용액의 저장 탄성률 G' (■-) 및 손실 탄성률 G'' (-●-).

도면2



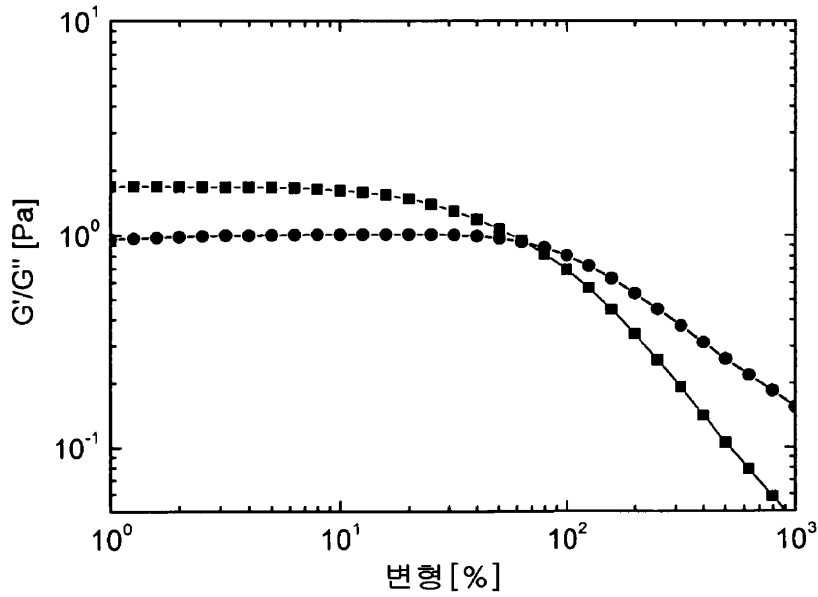
10%의 일정한 변형에서 주파수의 함수로서 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 염수 185 g/l 중의 0.25% 세기 용액의 저장 탄성률 G' (●), 손실 탄성률 G'' (▲) 및 착물 점성도 η* (■).

도면3



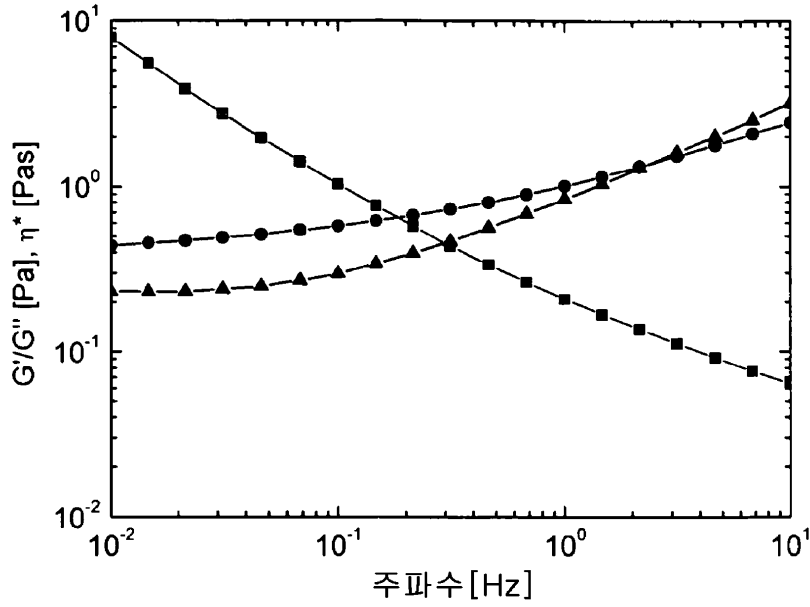
탈염수 중의(-■-), 용해된 염 93 g/l을 지닌 수중의(-●-), 용해된 염 185 g/l을 지닌 수중의(-▲-) TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₃의 1% 세기 용액의 온도의 함수로서 점성도 (전단속도 = 10 s⁻¹).

도면4



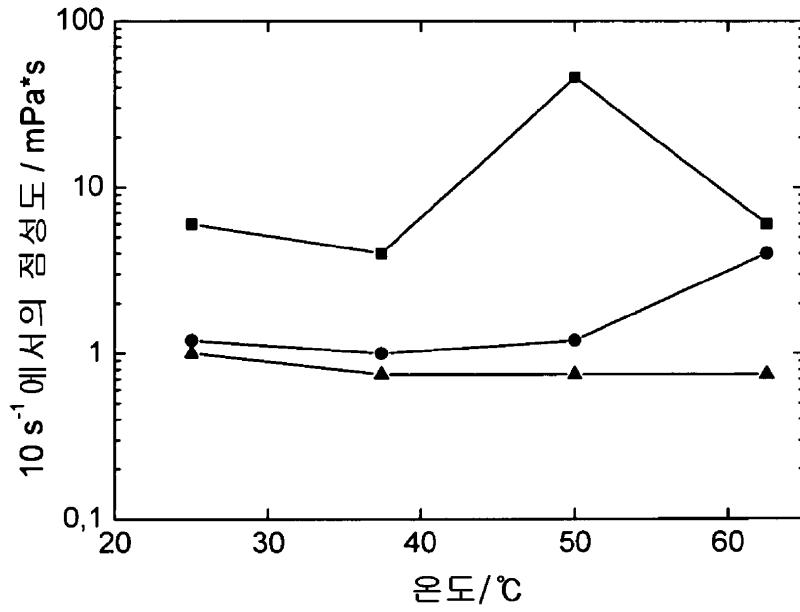
10 rad s⁻¹의 각 주파수에서 변형의 함수로서 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]의 NaCl 수 100 g/l 중의 1% 세기 용액의 저장 탄성률 G' (-■-) 및 손실 탄성률 G'' (-●-).

도면5



5%의 일정한 변형에서 주파수의 함수로서 TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₁H]₂[(-CH₂-CH₂-O)₁₁-SO₃Na]의 NaCl 수 100 g/l 중의 1% 세기 용액의 저장 탄성률 G' (●), 손실 탄성률 G'' (▲) 및 착물 점성도 η* (■).

도면6



탈염수 중의(-▲-), 용해된 염 93 g/l을 지닌 수중의(-●-), 용해된 염 185 g/l을 지닌 수중의(-■-) TRIS[(-CH₂-CH₂-O)₁₄H]₃의 1% 세기 용액의 온도의 함수로서의 점성도 (전단속도 = 10 s⁻¹).