



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월25일

(11) 등록번호 10-1588470

(24) 등록일자 2016년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/18 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7014617

(22) 출원일자(국제) 2008년12월01일

심사청구일자 2013년10월28일

(85) 번역문제출일자 2010년07월01일

(65) 공개번호 10-2010-0101625

(43) 공개일자 2010년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/085109

(87) 국제공개번호 WO 2009/073595

국제공개일자 2009년06월11일

(30) 우선권주장

12/323,593 2008년11월26일 미국(US)

61/005,444 2007년12월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004537601 A*

US03719698 A1*

JP2000063797 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미국 19805 멜라웨어주 월밍تون 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 채스트넛 런 플라자

(72) 발명자

헤르조그, 악셀, 한스-요아힘

미국 19380 웜실바니아주 웨스트 채스터 오웬 로
드 703

브라운, 제랄드, 오론드

미국 19809 멜라웨어주 월밍تون 프로스펙트 드라이
브 1323

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

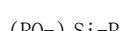
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 플루오로알킬 실란

(57) 요 약

플루오로알킬 실란은 다양한 산업적 목적에 있어서 유용한 화합물 계열이다. 예를 들어, 가수분해성 기를 갖는 플루오로알킬 실란(소위 가수분해성 플루오로알킬 실란)은, 내구력 있는 소수성 및 소유성 코팅물을 제공하는 표면 처리제로서 유용한 화합물이다. 일반적으로, 가수분해성 플루오로알킬 실란은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.



식 중, R 은 H 또는 알킬이고, R_T 는 퍼플루오로알킬기로 종결되는 1가 유기 화합물이다. 표면 코팅에 사용하는 경우, $(RO^-)_3$ 잔기는 표면의 다양한 화학적 기(예, 하이드록실, 아민 또는 다른 반응성 기)와 반응하여(가수분해를 통해) 플루오로알킬 실란을 표면에 결합시킨다. R_T 잔기는, 독특한 전자적 성질이 표면 코팅물에 바람직한 소수성 및 소유성을 부여하는, 불소 원자가 풍부한 종결기에 규소 원자를 연결시키는 2가 유기 연결기를 포함한다. R_T 잔기의 개질은 플루오로알킬 실란의 개조에 유용하다. 본 발명은 이제까지는 고려되지 않았던 R_T 잔기 를 갖는 플루오로알킬 실란을 제공한다.

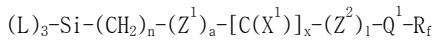
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지는 플루오로실란.

[화학식 1]



식 중,

각각의 n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고,

a, x 및 i은 각각 1이고,

L은 가수분해성 기인 OH 또는 OR(여기서, R은 알킬)로부터 독립적으로 선택되고;

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 임의로 교체될 수 있고/있거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 임의로 개재될 수 있고;

Q^1 은 $-S-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH_3)S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X^1 은 O 또는 S로부터 선택되고;

Z^1 및 Z^2 는 다음과 같이 선택됨:

a) Z^1 은 $-NH-$ 이고, Z^2 는 $-NH-$, $-O-$, $-S-$, $-NH-S(O)_2-$ 및 $-N[C(O)H]-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

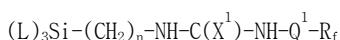
b) 상기 a)에서 Z^2 가 0인 경우, Q^1 은 $-S-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH_3)S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌임.

청구항 2

우레아 또는 티오우레아 플루오로실란인 제1항에 따른 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란으로서,

Z^1 및 Z^2 는 둘 다 $-NH-$ 이고;

상기 우레아 또는 티오우레아는 하기 화학식으로 나타내어지며:



식 중,

X^1 은 우레아를 형성하기 위하여 O이거나, X^1 은 티오우레아를 형성하기 위하여 S이고;

Q^1 은 적어도 하나의 $-S-$ 가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는,

아이소시아네이트 유도된 플루오로실란.

청구항 3

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 적어도 하나의 $-S-$ 가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 제2항에 따른 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란.

청구항 4

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되는, 제2항에 따른 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란.

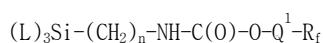
청구항 5

카르바메이트 플루오로실란인 제1항에 따른 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란으로서,

Z^1 은 $-NH-$ 이고 Z^2 는 $-O-$ 이며;

X^1 은 $0\circ$ 이고;

상기 카르바메이트는 하기 화학식으로 나타내어지며:



식 중,

Q^1 은 $-S-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH_3)-S(O)_2-$, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌인,

아이소시아네이트 유도된 플루오로실란.

청구항 6

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 적어도 하나의 $-S-$ 가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 제5항에 따른 카르바메이트 플루오로실란.

청구항 7

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되는, 제5항에 따른 카르바메이트 플루오로실란.

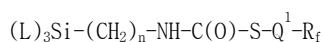
청구항 8

티올카르바메이트 플루오로실란인 제1항에 따른 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란으로서,

Z^1 은 $-NH-$ 이고 Z^2 는 $-S-$ 이며;

X^1 은 $0\circ$ 이고;

상기 티올카르바메이트 플루오로실란은 하기 화학식으로 나타내어지며:



식 중,

Q^1 은 $-S-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH_3)-S(O)_2-$, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는,

아이소시아네이트 유도된 플루오로실란.

청구항 9

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 적어도 하나의 $-S-$ 가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 제8항에 따른 티올카르바메이트 플루오로실란.

청구항 10

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되는, 제8항에 따른 티올카르바메이트 플루오로실란.

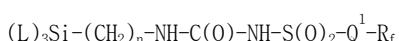
청구항 11

N -설폰 우레아 플루오로실란인 제1항에 따른 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란으로서,

Z^1 은 $-NH-$ 이고, Z^2 는 $-NH-S(O)_2-$ 이며;

X^1 은 0이고;

상기 N -설פון 우레아는 하기 화학식으로 나타내어지며:



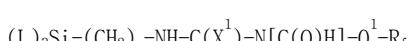
식 중,

Q^1 은 개재되지 않은 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는,

아이소시아네이트 유도된 플루오로실란.

청구항 12

하기 화학식으로 나타내어지는 플루오로실란.



식 중,

각각의 n 은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고,

L 은 가수분해성 기인 OH 또는 OR (여기서, R 은 알킬)로부터 독립적으로 선택되고;

R_f 는 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 임의로 교체될 수 있고/있거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 임의로 개재될 수 있고;

Q^1 은 적어도 하나의 $-S-$ 가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

X^1 은 0 또는 S로부터 선택됨.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

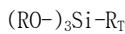
청구항 15

삭제

발명의 설명

배경기술

[0001] 플루오로알킬 실란은 다양한 산업적 목적에 있어서 유용한 화합물 계열이다. 예를 들어, 가수분해성 기를 갖는 플루오로알킬 실란(소위 가수분해성 플루오로알킬 실란)은 내구력 있는 소수성 및 소유성 코팅물을 제공하는 표면 처리제로서 유용한 화합물이다. 일반적으로, 가수분해성 플루오로알킬 실란은 하기식으로 나타낼 수 있다.



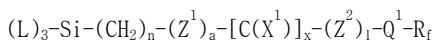
[0003] 식 중, R은 H 또는 알킬이고, R_f는 퍼플루오로알킬기로 종결된 1가 유기 화합물이다. 표면 코팅에 사용하는 경우, (RO⁻)₃ 잔기는 표면의 다양한 화학적 기(예, 하이드록실, 아민 또는 다른 반응성 기)와 반응하여(가수분해를 통해) 플루오로알킬 실란을 표면에 결합시킨다. R_f 잔기는, 독특한 전자적 성질이 표면 코팅물에 바람직한 소수성 및 소유성을 부여하는, 불소 원자가 풍부한 종결기에 규소 원자를 연결시키는 2가 유기 연결기를 포함한다.

[0004] 플루오로알킬 실란의 규소 원자에 연결되는 상이한 2가 유기 연결기를 갖는 R_f 잔기를 도입함으로써 플루오로알킬 실란을 개조하고자 하는 노력이 있어왔다. 이러한 2가 유기 연결기의 예에는, 제EP 0157218 A1호; 제JP 2002053805 A호; 제EP 0950662 A1호; 제EP 0640611 A1호; 제US 2006147645 A1호; 제US 2005136264 A1호; 제EP 864622 A2호, 및 또한 문현 [봄멜라에르, J. (Bommelaer, J.) 등 J. Fluorine Chem. 1991, 55(1), 79-83]; [보벤캄프, J. W. (Bovenkamp, J. W.) 등 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20(1), 130-133]; [호와터, J. (Howarter, J.) 등 Polym. Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) 2005, 46(2), 21-22)]에 논의된 바와 같은 에스테르, 셀론아미드, 아미드, 에테르, 티오에테르, 아릴렌, 우레탄 및 하이드린이 포함된다. 상기 참고문헌들이, R_f 잔기의 개질이 플루오로알킬 실란의 개조에 유용하다는 것의 근거가 된다. 본 발명은 이제까지는 고려되지 않았던 R_f 잔기를 갖는 플루오로알킬 실란을 제공한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0005] [화학식 1]



[0007] 식 중,

[0008] 각각의 n은 독립적으로 1 내지 12의 정수이고,

[0009] a, x 및 l은 -(Z¹)_a-[C(X¹)]_x-(Z²)_l-로 나타내어지는 화학식 1의 잔기가, 추가로 하기 잔기 중 적어도 하나를 나타내도록 선택되는 정수이고:

[0010] i) a=1, x=1 및 l=1인 제1 잔기, 및

[0011] ii) a=1, x=0 및 l=0인 제2 잔기;

[0012] L은 가수분해성 또는 비-가수분해성 1가기로부터 독립적으로 선택되고,

[0013] R_f는 C₂-C₁₂ 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 임의로 교체될 수 있고/있으며, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 임의로 개재될 수 있고; Q는 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0014] Q¹은 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C₂-C₁₂ 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0015] X^1 은 O 또는 S로부터 선택되고,

[0016] 제1 잔기는 Z^1 및 Z^2 가 다음과 같이 추가로 정의되며:

[0017] a) Z^1 은 $-\text{NH}-\text{O}$ 이고, Z^2 는 $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{N}[\text{C}(\text{O})\text{H}]-$, $-\text{[HC}(\text{COOH})(\text{R}^1)\text{]CH-S-}$ 및

[0018] $-(\text{R}^1)\text{CH-}[\text{HC}(\text{COOH})]-\text{S-}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0019] b) 대안적으로, Z^2 는 $-\text{NH}-\text{O}$ 이고, Z^1 은 $-\text{O}-$ 및 $-\text{S}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0020] c) Z^1 또는 Z^2 가 O인 경우, Q^1 에는 $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{NR}^1-\text{S}(\text{O})_2-$, $-\text{N}(\text{CH})_3\text{S}(\text{O})_2-$ 및 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재되고,

[0021] d) 각각의 R^1 은 수소, 페닐, 또는 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 로 임의로 종결된 1가 C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 H 또는 CH_3 으로부터 독립적으로 선택되고,

[0022] 제2 잔기는 다음과 같이 추가로 정의되며:

[0023] a) Z^1 은 $-\text{N}(-\text{Q}^3-\text{R}_f\text{O})$ 이고,

[0024] b) Q^1 및 Q^3 은 적어도 하나의 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 또는 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 가 개재되고 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 추가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0025] 본원에서 달리 지시하지 않는 한, L, n, Z^1 , X^1 , Z^2 , Q^1 , Q^3 , R^1 및 R_f 에 대해 본원에서 사용되는 정의는 상기 화학식 1에서 설명한 정의와 동일하다.

[0026] 바람직한 화학식 1의 플루오로실란은 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란인 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란이고,

[0027] 식 중, Z^1 및 Z^2 는 둘 다 $-\text{NH}-$ 이며;

[0028] 상기 우레아 또는 티오우레아는 하기 화학식으로 나타내어진다.

[0029] $(\text{L})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{C}(\text{X}^1)-\text{NH}-\text{Q}^1-\text{R}_f$

[0030] 식 중,

[0031] X^1 은 우레아 플루오로실란을 형성하기 위하여 O이거나, X^1 은 티오우레아 플루오로실란을 형성하기 위하여 S이고,

[0032] Q^1 은 $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$ 및 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0033] 바람직한 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$ 및 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이다. 바람직한 우레아 또는 티오우레아 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되고; Q는 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0034] 또 다른 바람직한 화학식 1의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 카르바메이트 플루오로실란이며:

[0035] 식 중, Z^1 은 $-\text{NH}-$ 이고 Z^2 는 $-\text{O}-$ 이거나, Z^1 은 $-\text{O}-$ 이고 Z^2 는 $-\text{NH}-$ 이며,

[0036] X^1 은 0이고;

[0037] 상기 카르바메이트는 하기 화학식으로 나타내어진다.

[0038] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$ 또는

[0039] $(L)_3Si-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0040] 식 중,

[0041] Q^1 은 $-NH-C(O)-NH-$, $-NH-C(S)-NH-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-(R^1)N-S(O)_2-$, 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌이다.

[0042] 바람직한 카르바메이트 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$ 및 $-O-C(O)-NH-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이다.

[0043] 바람직한 카르바메이트 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되고; Q 는 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0044] 또 다른 바람직한 화학식 1의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 티올카르바메이트 플루오로실란이며:

[0045] 식 중, Z^1 은 $-NH-$ 이고 Z^2 는 $-S-$ 이거나, Z^1 은 $-S-$ 이고 Z^2 는 $-NH-$ 이며,

[0046] X^1 은 0이고;

[0047] 상기 카르바메이트는 하기 화학식으로 나타내어진다.

[0048] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$ 또는

[0049] $(L)_3Si-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$

[0050] 식 중,

[0051] Q^1 은 $S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^1)-C(O)-$, $-C(O)-N(R^1)-$, $-(R^1)N-S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0052] 바람직한 티올카르바메이트 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되고, Q^1 은 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$ 및 $-O-C(O)-NH-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이다.

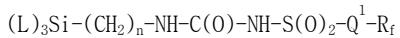
[0053] 바람직한 티올카르바메이트 플루오로실란은, R_f 가 C_2-C_{12} 퍼플루오로알킬로부터 선택되며, 단, i) 퍼플루오로알킬의 하나의 불소 원자는 수소로 교체되고/되거나, ii) 퍼플루오로알킬에는 적어도 하나의 산소, 메틸렌 또는 에틸렌이 개재되고; Q 는 적어도 하나의 2가 유기기가 임의로 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

[0054] 또 다른 바람직한 화학식 1의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 N-설폰 우레아 플루오로실란이며:

[0055] 식 중, Z^1 은 $-\text{NH}-$ 이고, Z^2 는 $-\text{NH}-\text{S}(\text{O})_2-$ 이며,

[0056] X^1 은 0 이고;

[0057] 상기 N-설폰 우레아는 하기 화학식으로 나타내어진다.



[0059] 식 중,

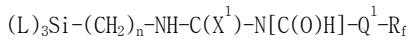
[0060] Q^1 은 개재되지 않은 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0061] 또 다른 바람직한 화학식 1의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 포르밀 우레아 플루오로실란이며:

[0062] 식 중, $a=1$, $x=1$ 및 $l=1$ 이며,

[0063] Z^1 은 $-\text{NH}-$ 이고, Z^2 는 $-\text{N}[\text{C}(\text{O})\text{H}]-$ 이고;

[0064] 상기 포르밀 우레아는 하기 화학식으로 나타내어진다.



[0066] 식 중,

[0067] Q^1 은 $-\text{S}-$ 및 $-\text{NH}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0068] 화학식 1의 또 다른 바람직한 플루오로실란은 티오에테르 숙신암산 플루오로실란이며:

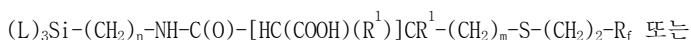
[0069] 식 중, $a=1$, $x=1$ 및 $l=1$ 이고,

[0070] Z^1 은 $-\text{NH}-$ 이고, Z^2 는 $-[\text{HC}(\text{COOH})(\text{R}^1)]\text{CH}-\text{S}-$ 또는



[0072] X^1 은 0 이고, Q^1 은 $-(\text{CH}_2)_2-$ 이며;

[0073] 상기 티오에테르 숙신암산은 하기 화학식으로 나타내어진다.



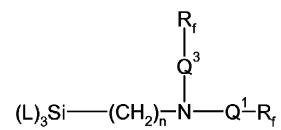
[0076] 식 중, m 은 1 또는 0, 바람직하게는 0이며, 여기서 각각의 R^1 은 메틸 또는 수소로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 H 이다.

[0077] 또 다른 바람직한 화학식 1의 플루오로실란은 3차 아민 플루오로실란이며:

[0078] 식 중, $a=1$, $x=0$ 및 $l=0$ 이며,

[0079] Z^1 은 $-\text{N}[-\text{Q}^3-(\text{R}_f)]-$ 이고;

[0080] 상기 3차 아민은 하기 화학식으로 나타내어진다.



[0082] 식 중, Q^1 및 Q^3 은 적어도 하나의 $-C(O)-O-$ 가 개재되고, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^1)-C(O)-$, $-C(O)-N(R^1)-$,

$-(R^1)N-S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 임의로 추가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, Q^1 및 Q^3 은 바람직하게는 본 발명의 바람직한 3차 아민 플루오로실란에서와 동일하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0083] 바람직한 화학식 1의 플루오로실란은 $(L)_3-Si-(CH_2)_n-Z^1-C(X^1)-Z^2-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란이며, 여기서 Z^1 은 $-NH-$ 이고, Z^2 는 $-NH-$, $-O-$, $-S-$ 및 $-NH-S(O)_2-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 대안적으로, Z^2 는 $-NH-$ 이고, Z^1 은 $-O-$ 및 $-S-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단, Z^1 및 Z^2 중 하나 또는 둘은 $-NH-$ 이고, 단, Z^1 또는 Z^2 가 $-O-$ 인 경우, Q^1 은 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-NH-S(O)_2-$, $-N(CH)_3S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌이다.

[0084] 본 발명의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은, 아이소시아네이트 또는 아이소티오시아네이트와 아민, 알코올 또는 티올 중 임의의 하나를 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-N=C=X^1$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란 또는 아이소티오시아네이트와 $HZ^2-Q^1-R_f$ (식 중, Z^2 는 $-NH-$, $-O-$, $-S-$ 또는 $-NH-S(O)_2-$ 임)로 나타내어지는 아민, 알코올, 티올 또는 세포아민으로 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-Z^1H$ (식 중, Z^1 은 $-NH-$, 0 또는 S임)로 나타내어지는, 아민, 알코올, 티올 또는 세포아민으로 종결된 실란과 $X^1=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 또는 아이소티오시아네이트로 종결된 플루오로알킬을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0085] 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 우레아 플루오로실란이며, 여기서 X^1 은 0이고, Z^1 및 Z^2 는 둘 다 $-NH-$ 이고, 상기 우레아 플루오로실란은 $(L)_3-Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내어진다. 본 발명의 우레아 플루오로실란은 아이소시아네이트와 아민을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0086] 예를 들어, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-N=C=0$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란과 $H_2N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아민 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내어지는 아민 종결된 실란을 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

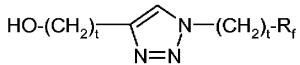
[0087] 또 다른 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 티오우레아 플루오로실란이며, 여기서 X^1 은 S이고, Z^1 및 Z^2 는 둘 다 $-NH-$ 이고, 상기 티오우레아 플루오로실란은 $(L)_3-Si-(CH_2)_n-NH-C(S)-NH-Q^1-R_f$ 로 나타내어진다. 본 발명의 티오우레아 플루오로실란은 아이소티오시아네이트와 아민을 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-N=C=S$ [합성은 예를 들어, 제US5616762호 참조]로 나타내어지는 아이소티오시아네이트 종결된 실란을 $H_2N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아민 종결된 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L)_3-Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내어지는 아민 종결된 실란과 $S=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소티오시아네이트 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다. 또 다른 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 카르바메이트 플루오로실란이며, 여기서 X^1 이 0이고, Z^1 은 $-NH-$ 이고 Z^2 는 $-O-$ 이거나, Z^1 은 $-O-$ 이고 Z^2 는 $-NH-$ 이고, 상기 카르바메이트 플루오로실란은 하기 화학식으로 나타내어진다:

$(L)_3-Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-O-Q^1-R_f$ 또는 $(L)_3-Si-(CH_2)_n-O-C(O)-NH-Q^1-R_f$.

[0089] 본 발명의 카르바메이트 플루오로실란은 아이소시아네이트와 알코올을 다이부틸주석 다이라우레이트, 철 트라이클로라이드 또는 테트라에톡시 타이타늄과 같은 촉매의 존재하에서 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, $(L)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란과 $HO-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 알코올 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다.

[0090] 반대로, $(L)_3Si-(CH_2)_n-OH$ 로 나타내어지는 알코올 종결된 실란과 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다.

[0091] 본 발명의 카르바메이트 플루오로실란은 Q^1 이 $-NH-C(O)-NH-$, $-NH-C(S)-NH-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-(R^1)N-$, $S(O)_2-$, 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 선택되도록 제조된다. 바람직하게는, 본 발명의 카르바메이트 플루오로실란은 $HO-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란과 셀폰아미도 알코올 및 알코올 종결된 트라이아졸의 군으로부터 선택되는 알코올 종결된 플루오로알킬을 반응시켜 제조된다. 바람직한 셀폰아미도 알코올에는 하기 식으로 나타내어지는 것이 포함된다: $HO-(CH_2)_t-NH-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$, $HO-(CH_2)_t-N(CH_3)-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$, $HO-(CH_2)_t-(CH_3-CH_2-)N-S(O)_2-(CH_2)_t-R_f$ 및 $HO-(CH_2)_t-(CH_3-CH_2-CH_2-)N-(CH_2)_t-R_f$. 식 중, t 는 독립적으로 1, 2 또는 3이다. 바람직한 알코올 종결된 트라이아졸에는 하기 식으로 나타내어지는 것이 포함된다.



[0092] [0093] 식 중, t 는 독립적으로 1, 2 또는 3이다.

[0094] 또 다른 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 티올카르바메이트 플루오로실란이고, 여기서 X^1 은 0이고, Z^1 은 $-NH-$ 이고 Z^2 는 $-S-$ 이거나, Z^1 은 $-S-$ 이고 Z^2 는 $-NH-$ 이며, 상기 티올카르바메이트 플루오로실란은 하기 화학식으로 나타내어진다: $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-S-Q^1-R_f$ 또는 $(L)_3Si-(CH_2)_n-S-C(O)-NH-Q^1-R_f$. 본 발명의 티올카르바메이트 플루오로실란은 아이소시아네이트와 티올을 다이부틸주석 다이라우레이트, 철 클로라이드 또는 테트라에톡시타이타늄과 같은 촉매의 존재하에서 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, $(L)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란과 $HS-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 티올 종결된 플루오로알킬을 반응시킬 수 있다. 반대로, $(L)_3Si-(CH_2)_n-SH$ 로 나타내어지는 티올 종결된 실란을 $O=C=N-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 플루오로알킬과 반응시킬 수 있다.

[0095] 또 다른 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-NH-S(O)_2-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 N-셀폰 우레아 플루오로실란이며, 여기서 Q^1 은 개재되지 않은 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 본 발명의 N-셀폰 우레아 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내어지는 아이소시아네이트 종결된 실란과 $NH_2-S(O)_2-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 셀폰아민 종결된 플루오로알킬을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0096] 또 다른 바람직한 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(X^1)-N[C(O)H]-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 포르밀 우레아 플루오로실란이며, 여기서, Q^1 은 $-S-$ 및 $-NH-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 개재된 C_2-C_{12} 하이드로카르빌렌이다.

[0097] 본 발명의 아이소시아네이트 유도된 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-N=C=O$ 로 나타내어지는 실란 종결된 아이소시아네이트와 $HN[C(O)H]-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 N-비닐포름아미드 플루오로알킬을 다이부틸주석 다이라우레이트,

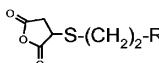
철 트라이클로라이드 또는 테트라에톡시 타이타늄과 같은 촉매의 존재하에서 반응시켜 제조할 수 있다.

[0098] 또 다른 바람직한 화학식 1의 플루오로실란은 하기 화학식으로 나타내어지는 티오에테르 숙신암산 플루오로실란이다.

[0099] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-[HC(COOH)(R^1)]CR^1-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$ 또는

[0100] $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH-C(O)-(R^1)CH-[CR^1(COOH)]-(CH_2)_m-S-(CH_2)_2-R_f$

[0101] 식 중, m 은 1 또는 0, 바람직하게는 0이고, 각각의 R^1 은 메틸 또는 수소로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 H이다. 본 발명의 티오에테르 숙신암산 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내어지는 아민 종결된

실란과 로 나타내어지는 숙신산 무수를 종결된 플루오로알킬을 반응시켜 제조함으로써, 상기 화학식으로 나타내어지는 티오에테르 숙신암산 플루오로실란의 이성질체 혼합물을 수득할 수 있다.

[0102] 화학식 $(L)_3Si-(CH_2)_n-N-Q^3-Q^1-R_f$ 로 나타내어지는 본 발명의 3차 아민 플루오로실란은 $(L)_3Si-(CH_2)_n-NH_2$ 로 나타내어지는 약 1 몰 당량의 아미노 실란과 Q^6-R_f 또는 Q^7-R_f 또는 이의 혼합물 (식 중, Q^6 및 Q^7 은 프로펜오일옥시기 ($CH_2=CH_2-C(O)-O-$)로 종결된 C_4-C_{10} 하이드로카르빌렌으로부터 독립적으로 선택되고, 상기 하이드로카르빌렌에는 $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R^1)-C(O)-$, $-C(O)-N(R^1)-$, $-(R^1)N-S(O)_2-$ 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 2가 잔기가 임의로 개재되고, 상기 R^1 은 수소, 페닐, 또는 $-C_6H_5$ 로 임의로 종결된 1가 C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 H 또는 CH_3 으로부터 선택됨)로부터 선택되는 약 2 몰 당량의 비닐 종결된 플루오로알킬의 마이클 반응에 의해 제조할 수 있다. Q^6-R_f 또는 Q^7-R_f 의 한 예는, $CH_2=CH_2-C(O)-O-(CH_2)_2-R_f$ 이다. 마이클 반응의 조건은 당업계에 널리 공지되어 있고, 본 발명에 따라 에탄올과 같은 용매 및 장시간 (예, 약 5시간) 동안 승온 (예, 약 60°C)에서의 교반을 포함할 수 있다.

0103] 실시예

[0104] 용어 "CAS#"는 미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 화학 적요 서비스 (Chemical Abstracts Service)에서 발행된 화학 화합물에 대한 유일한 숫자 식별 기호를 지칭한다.

[0105] 실시예 1 - 우레아 플루오로실란의 합성 (1-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설플라닐)-에틸]-3-(트라이에톡시실릴-프로필)-우레아)

[0106] 우레아 플루오로실란을, 하기한 바와 같이 아민 종결된 실란 (아미노프로필 트라이에톡시실란, APTES, CAS# 919-30-2)와 아이소시아네이트 종결된 플루오로알킬인 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-8-(2-아이소시아네이트-에틸설플라닐)-옥탄을 반응시켜 합성하였다.

[0107] $(CH_3CH_2-O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2 + O=C=N-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-C_6F_{13} \rightarrow (CH_3CH_2-O)_3Si-(CH_2)_3-NH-C(O)-NH-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-C_6F_{13}$

[0108] 툴루엔에 용해시킨 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-8-(2-아이소시아네이트-에틸설플라닐)-옥탄을 툴루엔에 용해시킨 1 당량의 APTES의 용액에 0°C에서 적가하였다. 혼합물을 주위 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0109] 1H NMR ($CDCl_3$): 0.57 (m, 2H, CH_2Si), 1.12 (t, 9H, CH_3), 1.53 (m, 2H, CH_2CH_2Si), 2.31 (m, 2H, CF_2CH_2),

2.64 (m, 2H, SCH₂), 2.69 (m, 2H, CH₂S), 3.08 (m, 2H, NHCH₂), 3.32 (m, 2H, CH₂NH), 3.76 (m, 6H, OCH₂), 5.26 (m, 1H, NHCH₂), 5.45 (m, 1H, CH₂NH).

[0110] ¹³C NMR (CDCl₃): 8.1 (s, CH₂Si), 18.5 (s, CH₃), 22.8 (s, CH₂CH₂Si), 23.9 (s, CH₂S), 32.3 (m, CF₂CH₂), 33.4 (s, SCH₂), 40.0 (s, NHCH₂), 42.9 (s, CH₂NH), 58.7 (s, OCH₂), 106 – 122 (m, CF₂ 및 CF₃), 159.0 (s, CO).

[0111] 본 실시양태에서 아이소시아네이트 종결된 플루오로알킬은 하기 공정에 따라 제조하였다. 무수 툴루엔 (350 mL) 중 1 당량의 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸아민 (0.1 mol) 및 1 당량의 트라이에틸 아민 (0.1 mol)의 용액을 0°C (빙냉조)로 냉각시켰다. 에틸 클로로포르메이트 (0.11 mol)를 20분 이내에 적가하였다. 혼합물을 교반하면서 실온으로 가온시켰다. 두 번째 1 당량의 트라이에틸 아민 (0.1 mol)을 첨가한 후 메틸 트라이클로로실란 (0.12 mol)을 30 – 40°C에서 적가하였다(첨가 시간은 약 20-30분). 그 후 혼합물을 100°C로 1시간 동안 가열하였다. 혼합물이 주위 온도로 냉각된 후 침전된 암모늄 염을 여과해내었다. N₂의 정상 (steady) 흐름하에서, 툴루엔 및 생성된 에톡시 메틸 다이클로로실란 모두를 26.67 kPa (200 mm Hg)에서 증류해내었다. 잔류물을 진공에서 건조시켜 표제 화합물을 95 % 수율로 연한 적갈색 액체로서 수득하였다.

[0112] 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸아민은, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-티올과 N-비닐아미드를 반응시켜 제조한 N-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸]-아세타미드의 산 촉매된 탈아실화에 의해 제조하였다.

실시예 2 – 우레아 플루오로실란의 합성

[0114] 우레아 플루오로실란을, 하기한 바와 같이 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 아민 종결된 플루오로알킬인 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸아민을 반응시켜 합성하였다.

[0115] (CH₃CH₂-O-)₃Si-(CH₂)₃-N=C=O + H₂N-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-C₆F₁₃ → (CH₃CH₂-O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(O)-NH-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-C₆F₁₃

[0116] 툴루엔에 용해시킨 1 당량의 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸아민을 툴루엔에 용해시킨 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 (CAS# 24801-88-5, 미국 펜실베니아주 19067 모리스빌 소재의 젤리스트 사 (Gelest Inc))의 용액에 0°C에서 적가하였다. 혼합물을 주위 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0117] ¹H NMR (CDCl₃): 0.57 (m, 2H, CH₂Si), 1.12 (t, 9H, CH₃), 1.53 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.31 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.64 (m, 2H, SCH₂), 2.69 (m, 2H, CH₂S), 3.08 (m, 2H, NHCH₂), 3.32 (m, 2H, CH₂NH), 3.76 (m, 6H, OCH₂), 5.26 (m, 1H, NHCH₂), 5.45 (m, 1H, CH₂NH).

[0118] ¹³C NMR (CDCl₃): 8.1 (s, CH₂Si), 18.5 (s, CH₂CH₃), 22.8 (s, CH₂CH₂Si), 23.9 (s, CH₂S), 32.3 (m, CF₂CH₂), 33.4 (s, SCH₂), 40.0 (s, NHCH₂), 42.9 (s, CH₂NH), 58.7 (s, OCH₂), 106 – 122 (m, CF₂ 및 CF₃), 159.0 (s, CO).

실시예 3 – 우레아 플루오로실란의 합성 (C4 VDF 티오에테르 아민으로부터)

[0120] 우레아 플루오로실란을, 하기한 바와 같이 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 아민 종결된 플루오로알킬인 2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸-암모늄 클로라이드를 반응시켜 합성하였다.

[0121] (CH₃CH₂-O-)₃Si-(CH₂)₃-N=C=O + H₂N-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-CF₂-CH₂-C₄F₉ → (CH₃CH₂-O-)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(O)-NH-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-CF₂-CH₂-C₄F₉

[0122] 다이-i-프로필 에틸 아민 (1 당량)을 무수 THF 중 2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸-암모늄 클로라이드 (1 당량) 및 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 (1 당량) (CAS# 24801-88-5, 미국

펜실베니아 19067 모리스빌 소재의 젤리스트 사)의 혼합물을 주위 온도에서 적가하였다. 혼합물을 60°C에서 1시간 동안 교반하였다. 용매를 진공하에서 제거하고 폐이스트형 잔류물을 톤휴엔 및 헥산 (1:2) 혼합물로 연화시키고 여과하였다. 여과물을 감압하에서 건조시켜 목적하는 실란을 정량적 수율로 호박색 오일로서 수득하였다.

[0123] ^1H NMR (CDCl₃): 0.56 (m, 2H, CH₂Si), 1.13 (t, 9H, CH₃), 1.52 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.24 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.67 (m, 4H, CH₂S 및 CF₂CH₂CF₂), 3.07 (m, 2H, SCH₂), 3.29 (m, 2H, NHCH₂), 3.58 (m, 2H, SCH₂CH₂NH), 3.74 (m, 6H, OCH₂), 5.42 (m, 1H, NHCH₂), 5.74 (m, 1H, CH₂NH).

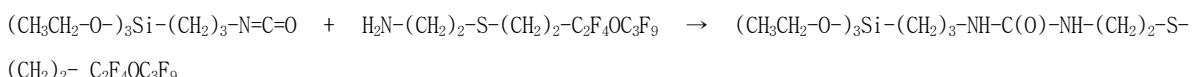
[0124] 2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸-암모늄 클로라이드를, 하기한 바와 같이 N-[2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸]-포름아미드의 탈아실화에 의해 제조하였다. 0°C에서 진한 염산 용액 (물 중 37.5 중량%, 5 내지 6배 물 과량)을 에탄올 중 1 당량의 아미드 중간체 #3의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 주위 온도로 가온시켰다. 초기 포말 형성이 멈춘 후, 반응 혼합물을 70°C에서 5시간 동안 교반하였다. 반응의 진행을 기체 크로마토그래피를 통해 모니터링 하였다. 감압하에서 모든 휘발성 물질을 스트리밍함으로써 2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸-암모늄 클로라이드를 정량적 수율로 단리하였다.

[0125] N-[2-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸설파닐)-에틸]-포름아미드를, 3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-티올과 N-비닐아미드를 반응시켜 제조하였다.

[0126] 3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-티올을 하기한 바와 같이 제조하였다. 질소 하에서, 칼륨 티오아세테이트 (1.1 당량)을 THF 중 1,1,1,2,2,3,3,4,4,6,6-운데카플루오로-8-아이오도-옥탄 (1 당량)의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 50°C에서 5시간 동안 교반하였다. THF를 감압하에서 제거하였다. 중류 잔류물을 메탄올 (25 mL/0.1 mol)에 용해시키고, 염산 (물 중 37 중량%, 3배 과량)으로 처리하였다. 부가적인 털기된 물을 혼합물에 첨가하였다. 3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-티올을 불소함유 하부층으로 수집하고 중류 정제하였다.

[0127] 실시예 4 - 우레아 플루오로실란 1-[2-(3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부틸설파닐)-에틸]-3-(트라이에톡시실릴-프로필)-우레아의 합성 (PPVE 티오에테르 아민으로부터)

[0128] 우레아 플루오로실란을, 하기한 바와 같이 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 아민 종결된 플루오로알킬인 2-(3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부틸설파닐)-에틸아민을 반응시켜 합성하였다.



[0130] 1 당량의 2-(3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부틸설파닐)-에틸아민을 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란의 용액에 적가하였다. 발열 반응으로 인해 반응 온도가 65°C로 증가하였다. 반응 혼합물을 65°C에서 추가 1시간 동안 교반하여 목적하는 실란을 정량적 수율로 호박색 오일로서 수득하였다.

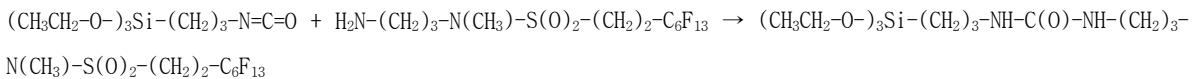
[0131] ^1H NMR (CDCl₃): 0.65 (m, 2H, CH₂Si), 1.23 (t, 9H, CH₃), 1.62 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.31 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.71 (m, 2H, SCH₂), 2.75 (m, 2H, CH₂S), 3.15 (m, 2H, NHCH₂), 3.40 (m, 2H, CH₂NH), 3.82 (m, 6H, OCH₂), 5.00 (m, 1H, NHCH₂), 5.17 (m, 1H, CH₂NH).

[0132] 본 실시예에서 아민 종결된 플루오로알킬인 2-(3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부틸설파닐)-에틸아민을, 3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부탄-1-티올과 N-비닐포름아미드를 반응시켜 제조한 N-[2-(3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로프로필옥시-부틸설파닐)-에틸]-포름아미드의 산 촉매된 탈아실화로부터 제조하였다.

[0133] 실시예 5 - 우레아 플루오로실란의 합성 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산-N-메틸-{3-[3-(트라이에톡시실릴-프로필)-우레이도]-프로필}-아미드 (C6-설폰아미도 아민으로부터)

[0134] 우레아 플루오로실란을, 하기한 바와 같이 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에

톡시실란)과 아민 종결된 플루오로알킬인 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 (3-아미노-프로필)-N-메틸-아미드를 반응시켜 합성하였다.



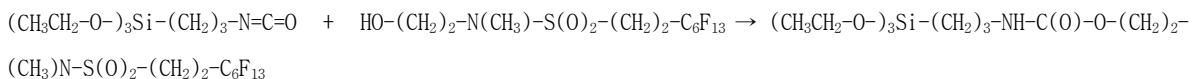
[0136] 문현[라두론, F. (Laduron, F.) 등 Org. Proc. Dev. 2005, 9, 104-105]에 따라, 딘-스탁 트랩 및 응축기가 설치된 플라스크 (500 mL)에 N-메틸-1,2-프로판다이아민 (73.0 g; 0.83 mol, 88.2 g/mol) 및 MIBK (230 mL) 혼합물을 충전하여, N-(1,3-다이메틸-부틸리덴)-N'-메틸-프로판-1,3-다이아민을 제자리에서 생성하였다. 물 (15 mL, 0.83 mol)이 더이상 생성되지 않을 때까지 (6시간) 혼합물을 질소하에서 환류 가열하였다. 트라이에틸 아민 (91 mL, 0.9 mol)을 케티민의 MIBK 용액에 첨가하였다. 혼합물을 0°C로 냉각시켰다. 그 후, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥타닐-1-설포닐클로라이드의 툴루엔 용액 (529.5 g의 70 중량% 용액, 370.7 g 활성 성분; 0.83 mol, 캡스톤 (Capstone)™ BL67로 듀폰 (DuPont) 사에서 시판됨)을 플라스크에 적가하였다. 실온에서 5시간 동안 교반하고 추가 1시간 동안 50°C에서 교반한 후 혼탁액을 여과하고 용매를 여과물로부터 간접하에서 제거하였다. 회백색 고체 잔류물을 물 (300 mL) 및 2-프로판올 (100 mL) 중에 재현탁하고, 가수분해가 완결될 때까지 (GC) 혼합물을 65°C까지 가열하였다. 용매를 간접하에서 중류 제거하여 조질 유리 1차 아민을 수득하였다. 에테르 및 툴루엔의 2:1 혼합물로부터 재결정화하여 135°C의 용융점을 갖는 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 (3-아미노-프로필)-메틸-아미드를 49% 수율 (202 g, 0.41 mol)로 수득하였다 [^1H -NMR (CDCl_3): 1.53 (br, 2H, NH_2), 1.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 2.63 (m, 2H, CF_2CH_2), 2.79 (m, 2H, NCH_3CH_2), 2.90 (s, 3H, NCH_3), 3.17 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}$), 3.33 (m, 2H, NCH_2)].

[0137] 테트라하이드로푸란 (THF)에 용해된 1 당량의 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 (3-아미노-프로필)-N-메틸-아미드를 THF 중 1 당량의 3-아이소시아네이트프로필 트라이에톡시실란의 용액에 0°C에서 적가하였다. 반응 혼합물을 주위 온도로 가온시킨 후 50°C에서 추가 1시간 동안 교반하였다. 용매를 진공에서 제거하여 목적하는 실란을 정량적 수율로 회백색 고체로서 수득하였다.

[0138] ^1H NMR (CDCl_3): 0.63 (m, 2H, CH_2Si), 1.21 (t, 9H, CH_3), 1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$), 2.59 (m, 2H, CF_2CH_2), 2.88 (s, 3H, NCH_3), 3.16 (m, 4H, CH_2NH 및 CH_2SO_2), 3.24 (m, 4H, NHCH_2 및 CH_3NCH_2), 3.82 (m, 6H, OCH_2).

실시예 6 - 설폰아미드 알코올 (FORAFAC 1051 알코올)로부터의 카르바메이트 플루오로실란

[0140] 카르바메이트 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이트프로필 트라이에톡시실란)과 설폰아미도 알코올, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 (3-하이드록시-에틸)-메틸-아미드 (FORAFAC® 1051 알코올로서 듀폰 사에서 시판됨)을 촉매 (다이부틸주석 다이라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.



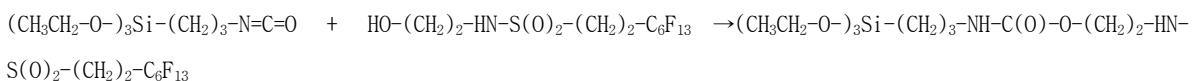
[0142] 각각 1 당량의 3-아이소시아네이트프로필 트라이에톡시실란 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 (3-하이드록시-에틸)-메틸-아미드 및 또한 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 THF 중 50°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0143] ^1H NMR (CDCl_3): 0.54 (m, 2H, CH_2Si), 1.14 (t, 9H, CH_3), 1.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.55 (m, 2H, CF_2CH_2), 2.91 (s, 3H, NCH_3), 3.10 (m, 4H, CH_2NH 및 CH_2SO_2), 3.41 (m, 2H, CH_3NCH_2), 3.73 (m, 6H, OCH_2), 4.15 (m, 2H, CH_2OCO), 5.03 (s, br, 1H, NH).

[0144] ^{13}C NMR (CDCl_3): 7.8 (s, CH_2Si), 18.3 (s, CH_2CH_3), 23.3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 26.4 (m, CF_2CH_2), 35.1 (s, NCH_3), 42.5 (s, CH_3NCH_2), 43.6 (s, NHCH_2), 49.4 (s, CH_2SO_2), 58.6 (s, OCH_2), 61.8 (s, CH_2OCO), 106 - 122 (m, CF_2 및 CF_3), 156.0 (s, CO).

[0145] 실시예 7 - 셀폰아미도 알코올로부터의 카르바메이트 플루오로실란, [3-(트라이에톡시실릴)-프로필]-카르밥산 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-셀포닐아미도)-에틸 에스테르

[0146] 카르바메이트 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 셀폰아미도 알코올, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-셀폰산 (2-하이드록시-에틸)-아미드를 촉매 (다이부틸주석 다이라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.



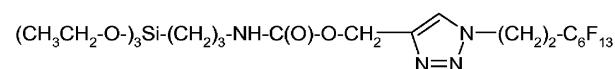
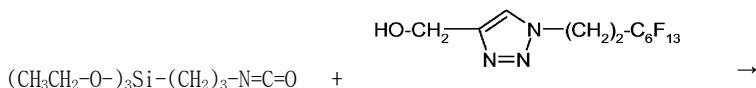
[0148] 각각 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-셀폰산 (2-하이드록시-에틸)-아미드 (본원에 참고문헌으로 도입되는 영국 특허 제GB1298291A호에 따름) 및 또한 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 THF 중 50°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0149] ^1H NMR (CDCl_3): 0.60 (m, 2H, CH_2Si), 1.18 (t, 9H, CH_3), 1.59 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.60 (m, 2H, CF_2CH_2), 3.12 (m, 2H, CH_2NH), 3.26 (m, 2H, CH_2SO_2), 3.36 (m, 2H, HNCH_2), 3.77 (m, 6H, OCH_2), 4.15 (m, 2H, CH_2OCO), 5.20 (s, br, 1H, CONH), 5.58 (s, br, 1H, SO_2NH).

[0150] ^{13}C NMR (CDCl_3): 6.6 (s, CH_2Si), 17.4 (s, CH_2CH_3), 22.3 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 24.9 (m, CF_2CH_2), 42.5 (s, SO_2NCH_2), 43.3 (s, NHCH_2), 45.4 (s, CH_2SO_2), 57.5 (s, OCH_2), 62.7 (s, CH_2OCO), 106 – 122 (m, CF_2 및 CF_3), 155.5 (s, CO).

[0151] 실시예 8 - 알코올 종결된 트라이아졸로부터의 카르바메이트 플루오로실란, [2-(트라이에톡시실릴-프로필]-카르밥산 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸)-1H-[1,2,3]-트라이아졸-4-일 메틸 에스테르

[0152] 카르바메이트 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 알코올 종결된 트라이아졸인 [1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸)-1H-[1,2,3]트라이아졸-4-일]-메탄올을 촉매 (다이부틸주석 다이라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.

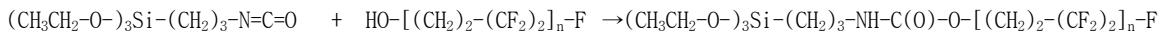


[0155] 각각 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 [1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸)-1H-[1,2,3]트라이아졸-4-일]-메탄올 (E. J. 아코스타 (E. J. Acosta) 등, 미국 특허 출원 제US2007066762A1호, 2007) 및 또한 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 THF 중 50°C에서 5시간 동안 반응시켰다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 정량적 수율로 호박색 오일로서 수득하였다.

[0156] ^1H NMR (CDCl_3): 0.57 (m, 2H, CH_2Si), 1.17 (t, 9H, CH_3), 1.58 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.78 (m, 2H, CF_2CH_2), 3.12 (m, 2H, CH_2NH), 4.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.05 (s, br, 1H, CONH), 5.15 (s, 2H, CH_2OCO), 7.66 (NCH).

[0157] ^{13}C NMR (CDCl_3): 7.9 (s, CH_2Si), 18.4 (s, CH_2CH_3), 23.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 32.0 (m, CF_2CH_2), 42.4 (s, CH_2N), 43.7 (s, NHCH_2), 57.5 (s, CH_2OCO), 58.7 (s, OCH_2), 108 – 118 (m, CF_2 및 CF_3), 124.5 (s, CHN), 144.4 (s, CN), 156.5 (s, CO).

[0158] 실시예 9 - ETFE-알코올 (α -플루오로- ω -2-하이드록시에틸 종결된 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체)로부터의 카르바메이트 플루오로실란 {3-(4,4,4-트라이에톡시실릴-프로필)-카르밥산-3,3,4,4,7,7,8,8,11,11,12,12,12-트라이데카플루오로-도데실 에스테르}



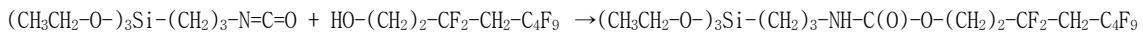
[0160] (n ~ 3)

[0161] 무수 MIBK (메틸 아이소부틸 케톤) 중 3,3,3,4,4,7,7,8,8,11,11,12,12,12-트라이데카플루오로-도데칸-1-올 (평균 분자량 420.0 g/mol, 25.0 g, 61.0 mmol), 3-아이소시아네이토-프로필-트라이에톡시실란 (15.1 g, 61.0 mmol) 및 철 트라이클로라이드 (4 mg, 2.4 μmol)의 용액을 환류 온도에서 3시간 동안 가열하였다. 용매를 진공에서 제거하여 표제 실란을 정량적 수율로 연한 황색 오일로 수득하였다.

[0162] 1H NMR (CDCl₃): 0.64 (m, 2H, CH₂Si), 1.22 (t, 9H, CH₃), 1.63 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.33 (m, 10H, CF₂CH₂), 3.18 (m, 2H, CH₂NH), 3.82 (q, 6H, OCH₂), 4.34 (m, 2H, CH₂OCO), 5.08 (s, br, 1H, NH).

[0163] HO-[(CH₂)₂-(CF₂)₂]_n-F를, 본원에 참고문헌으로 도입되는 미국 특허 출원 제12/152,312호 (2008년 5월 14일 출원됨)에 기재된 공정에 따라 제조하였다.

[0164] 실시예 10 - C4-VDF-알코올로부터의 카르바메이트 플루오로실란 {3-(4,4,4-트라이에톡시실릴-프로필)-카르bam산-3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸 에스테르}



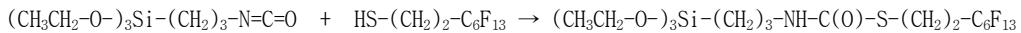
[0166] 3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-올 (20.0 g, 61.0 mmol) 및 3-아이소시아네이토-프로필-트라이에톡시실란 (15.1 g, 61.0 mmol)의 순수한 혼합물을 60°C로 가열시켰다. MIBK (메틸 아이소부틸 케톤, 1 mL)에 용해된 철 트라이클로라이드 (4 mg, 2.4 μmol)를 첨가하였다. 반응 온도를 즉시 110°C로 증가시켰다. 발열 반응이 멈춘 후, 반응 혼합물을 85°C로 3시간 동안 가열하였다. 네거티브 아이소시아네이트 시험으로 반응의 완결을 확인하였다. 혼합물을 진공하에서 건조시켜 표제 화합물을 정량적 수율로 호박색 오일로서 수득하였다.

[0167] 1H NMR (CDCl₃): 0.59 (m, 2H, CH₂Si), 1.18 (t, 9H, CH₃), 1.60 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.34 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.34 (m, 2H, CF₂CH₂CF₂), 3.15 (m, 2H, CH₂NH), 3.79 (q, 6H, OCH₂), 4.26 (m, 2H, CH₂OCO), 5.00 (s, br, 1H, NH).

[0168] HO-(CH₂)₂-CF₂-CH₂-C₄F₉를 제US3916009호 (시바-가이기 아게 (CIBA-GEIGY AG), 1975)에 따라 합성하였다.

[0169] 실시예 11 - 티올카르바메이트 플루오로실란 [3-(트라이에톡시실릴-프로필)-티오카르bam산-S-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸) 에스테르]

[0170] 티올카르바메이트 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 티올 (1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸-1-티올)을 촉매 (다이부틸주석 디아라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.



[0172] 각각 1 등량의 아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸-1-티올 (CAS# 34451-26-8) 및 또한 0.02 등량의 다이부틸주석 디아라우레이트를 MIBK (메틸 아이소부틸 케톤) 중에서 3시간 동안 환류 가열하였다. 용매를 진공하에서 증류하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0173] 1H NMR (CDCl₃): 0.62 (m, 2H, CH₂Si), 1.22 (t, 9H, CH₃), 1.65 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.44 (m, 2H, CF₂CH₂), 3.08 (m, 2H, CH₂S), 3.29 (m, 2H, CH₂N), 3.81 (q, 6H, OCH₂), 5.91 (s, br, 1H, NH).

[0174] 실시예 12 - C4 VDF 티올로부터의 티올카르바메이트 플루오로실란 [3-(트라이에톡시실릴-프로필)-티오카르bam산-S-(3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸) 에스테르]

[0175] 티올카르바메이트 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 티올 (3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-티올)을 촉매 (다이부틸주석 디아라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.

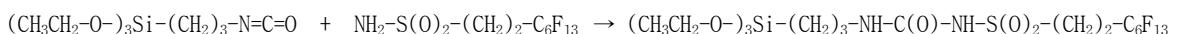


[0177] 각각 1 당량의 아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥탄-1-티올 (CH3213) 및 또한 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 70°C에서 12시간 동안 가열하여 목적하는 실란을 정량적 수율로 호박색 오일로서 수득하였다.

[0178] ^1H NMR (CDCl₃): 0.63 (m, 2H, CH₂Si), 1.24 (t, 9H, CH₃), 1.67 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.34 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.74 (m, 2H, CF₂CH₂CF₂), 3.06 (m, 2H, CH₂S), 3.32 (m, 2H, NCH₂), 3.84 (q, 6H, OCH₂), 5.93 (s, br, 1H, NH).

[0179] 실시예 13 - N-설폰 우레아 플루오로실란 [3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐 우레이도-N-(3-트라이에톡시실릴-프로판]

[0180] N-설폰 우레아 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 설폰아미드 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 아미드)를 촉매 (다이부틸주석 다이라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.

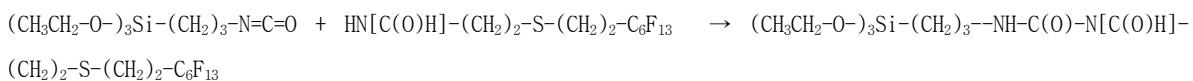


[0181] 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 1 당량의 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-설폰산 아미드의 THF 용액 (E2001100-00087, P. 부벳 (P. Bouvet) 등, 제DE2002460A1호, 1970에 따라 제조함) 및 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 65°C에서 8시간 동안 교반하였다 (반응은 또한 동일한 반응 조건하에서 촉매를 사용하지 않고도 진행됨). 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 회백색 고체 (Mp 78°C)로서 수득하였다.

[0183] ^1H NMR (MeOH-d₄): 0.62 (m, 2H, CH₂Si), 1.18 (t, 9H, CH₃), 1.57 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.72 (m, 2H, CF₂CH₂), 3.07 (m, 2H, CH₂N), 3.34 (m, 2H, CH₂S), 3.61 (q, 6H, OCH₂), 우레아-NH는 검출되지 않음.

[0184] 실시예 14 - 포르밀 우레아 플루오로실란의 합성 {1-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐)-에틸]-3-(트라이에톡시실릴-프로필)-12(N)-포르밀-우레아}

[0185] 포르밀 우레아 플루오로실란을, 하기 반응식에 따라 아이소시아네이트 종결된 실란 (3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란)과 N-비닐포름아미드 플루오로알킬 {N-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐)-에틸]-포름아미드를 촉매 (다이부틸주석 다이라우레이트)의 존재하에서 반응시켜 합성하였다.



[0187] 1 당량의 3-아이소시아네이토프로필 트라이에톡시실란 및 1 당량의 N-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐)-에틸]-포름아미드의 THF (테트라하이드로푸란)의 용액 및 0.02 당량의 다이부틸주석 다이라우레이트를 65°C에서 8시간 동안 교반하였다. 용매를 진공하에서 제거하여 목적하는 실란을 호박색 오일로 수득하였다.

[0188] ^1H NMR (CDCl₃): 0.61 (m, 2H, CH₂Si), 1.15 (t, 9H, CH₃), 1.66 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.31 (m, 2H, CF₂CH₂), 2.68 (m, 4H, CH₂SCH₂), 3.22 (m, 2H, CH₂NCOH), 3.42 (m, 2H, NHCH₂), 6.43 (s, br, 1H, NH), 8.11 (s, 1H, COH).

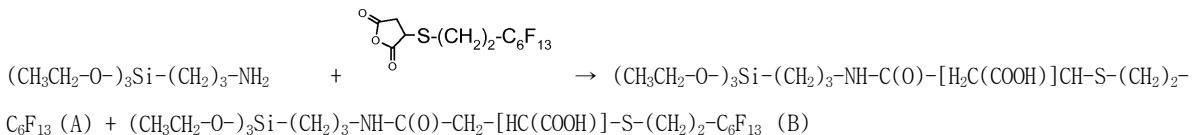
[0189] N-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐)-에틸]-포름아미드를, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-티올과 N-비닐포름아미드를 반응시켜 제조하였다. 모든 휘발성 물질을 감압하에 제거하여 N-[2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설피닐)-에틸]-포름아미드를 회백색 고체로서 수득하였다.

[0190] 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥탄-1-티올을 하기한 바와 같이 제조하였다. 질소하에서, 티오우레아 (1.1 당량) 및 1-아이오도-2-페플루오로헥실에탄 (1 당량)을 다이메톡시에탄 (DME, 9 부) 및 물 (1 부)의 탈기된 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 온도에서 8시간 동안 유지시켰다. 대부분의 DME를 증류 제거하고, 증류 잔류물을 주위 온도로 냉각시켰다. 교반하에서 메탄올 중 나트륨 메톡사이드의 용액 (1 mol, 1.1 당량)을 혼탁액에 첨가하였다. 탈기된 물을 혼합물에 첨가하였다. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라

이 테카플루오로-옥탄-1-티올을 정량적으로 불소함유 하부층으로서 수집하였다.

[0191] 실시예 15 - 티오에테르 숙신암산 플루오로실란

티오에테르 숙신암산 플루오로실란 {3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-N-(3-트라이에톡시실릴-프로필)-숙신암산 (A) & 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-N-(3-트라이에톡시실릴-프로필)-숙신암산 (B)}을, 하기 반응식에 따라 아민 종결된 실란 (아미노프로필 트라이에톡시실란)과 숙신산 무수물 종결된 플루오로알킬 {3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-다이하이드로-푸란-2,5-다이온}을 반응시켜 제조하였다.



[0194]

새로 제조한, 툴루엔 중 3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸설파닐)-다이하이드로-푸란-2,5-다이온의 혼탁액 (본원에 참고문헌으로 도입되는 제US4171282호에 따라 제조됨)에 툴루엔에 용해시킨 1 당량의 APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2)를 0°C에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 주위 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 모든 휘발성 물질을 제거한 후, 목적하는 실란을 이성질체 A 및 B의 2:1 혼합물로서 진한 호박색 오일로서 수득하였다.

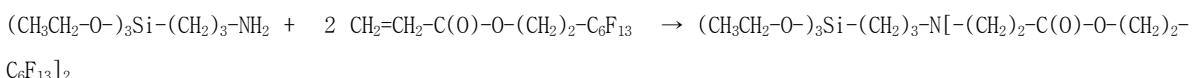
[0195]

¹H NMR (CDCl₃): 0.64 (m, br, 2H, CH₂Si), 1.24 (t, 9H, CH₃), 1.63 (m, br, 2H, CH₂CH₂Si), 2.47 (m, br, 3H, CF₂CH₂ 및 CH₂COO), 2.85 및 2.92 (2 x m, 2H, 2.68, CH₂S), 3.13 (m, 0.5H, CH₂COO), 3.19 (m, br, 2H, NHCH₂), 3.30 (m, br, 1H, CH₂COO), 3.52 (m, 1H, SCHCON), 3.64 (m, 1H, CH₂CONH), 3.82 (q, 6H, OCH₂), 6.43 (s, br, 1H, NH), 10.65 (s, 1H, COOH).

[0196]

¹³C NMR (CDCl₃): 7.8 (s, CH₂Si), 18.3 (s, CH₂CH₃), 23.4 (s, CH₂CH₂Si), 31.9 (m, CF₂CH₂), 35.7 (s, CH₂CONH), 39.4 및 39.8 (s, CH₂S), 41.4 및 42.5 (s, CH₂NH), 45.8 (s, SCH), 46.4 (s, SCH₂), 58.7 (s, OCH₂), 108 - 118 (m, CF₂ 및 CF₃), 171.0 및 171.8 (s, CONH), 176.1 및 176.8 (s, COOH).

[0197] 실시예 16 - C₆ 아크릴레이트로부터의 3차 아민 플루오로실란



[0199]

무수 에탄올 중 1 당량의 APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2) 및 2 당량의 아크릴산 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로-옥틸 에스테르 (CAS# 17527-29-6)의 용액을 60°C에서 5시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 증류하여 목적하는 트윈-테일 실란 (3차 아민 플루오로실란)을 정량적으로 호박색 오일로서 수득하였다.

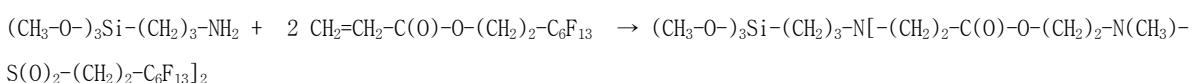
[0200]

1H NMR (THF-d8): 0.68 (m, 2H, CH₂Si), 1.63 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.56 (m, br, 6H, CH₂COO 및 NCH₂), 2.70 (m, 4H, CF₂CH₂), 2.86 (t, 4H, OOCCH₂CH₂N), 3.63 (s, 9H, OCH₃), 4.48 (m, 4H, CH₂OOC).

[0201]

¹³C NMR (THF-d8): 7.8 (s, CH₂Si), 21.9 (s, CH₂CH₂Si), 31.8 (m, CF₂CH₂), 33.9 (s, CH₂COO), 49.7 (s, OCH₃), 57.3 (OOCCH₂CH₂N), 58.0 (s, NCH₂), 61.5 (s, CH₂OOC), 109 - 121 (m, CF₂ 및 CF₃), 172.8 (s, COO).

[0202] 실시예 17 - 아크릴레이트로부터의 3차 아민 플루오로실란



[0204]

1 당량의 3-아미노프로필 트라이에톡시실란 (독일의 에보닉 데구사 계엠베하 (Evonik Degussa GmbH)에서 다이나 실란 암모 (DYNASYLAN AMMO)로 시판됨) 및 2 당량의 아크릴산-2-[N-메틸[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트라이데카플루오로옥틸)-1-설포닐아미노]-에틸 에스테르 (본원에 참고문헌으로 도입되는 미국 특허 제5439998호에 따라

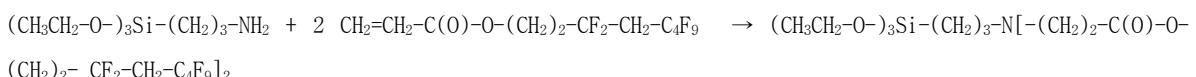
제조됨)의 혼합물을 70°C에서 5시간 동안 교반하여 목적하는 트윈-테일 실란을 정량적으로 호박색 오일로서 수득하였다.

[0205] ^1H NMR (THF-d8): 0.67 (m, 2H, CH_2Si), 1.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.54 (2xm, 6H, CH_2COO 및 NCH_2), 2.79 (m, 4H, CF_2CH_2), 2.86 (t, 4H, $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.08 (s, 6H, NCH_3), 3.41 (m, 4H, CH_2SO_2), 3.60 (m, 4H, CH_3NCH_2), 3.63 (s, 9H, OCH_3), 4.33 (m, 4H, CH_2OCO).

[0206] ^{13}C NMR (THF-d8): 7.7 (s, CH_2Si), 21.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 27.0 (m, CF_2CH_2), 33.7 (s, NCH_3), 36.7 (s, CH_2COO), 42.4 (s, OCH_3), 49.7 (s, CH_3NCH_2), 50.4 (s, $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 50.8 (s, CH_2SO_2), 57.7 (s, $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_4$), 62.8 (s, CH_2OOC), 109 – 121 (m, CF_2 및 CF_3), 172.8 (s, COO).

실시예 18 – C_4 VDF 아크릴레이트로부터의 3차 아민 플루오로실란

에스테르 및 3차 아민 테터 (tether) 잔기를 갖는 비스-플루오로알킬 (트윈-테일) 실란을 하기 반응식에 따라 합성하였다.



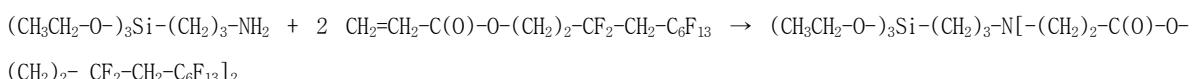
[0210] 무수 에탄올 중 1 당량의 APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2) 및 2 당량의 아크릴산 3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,8-운데카플루오로-옥틸 에스테르 (제US3916009호, 시바-가이기 아게, 1975에 따라 합성됨)의 용액을 60°C에서 5시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 증류하여 목적하는 트윈-테일 실란 (3차 아민 플루오로실란)을 정량적으로 무색 오일로서 수득하였다.

[0211] ^1H NMR (MeOH-d4): 0.60 (m, 2H, CH_2Si), 1.18 (t, 9H, CH_3), 1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.47 (m, br, 10H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 및 OOCCH_2 및 $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_4$), 2.77 (m, br, 4H, CH_2N), 3.04 (m, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 3.60 (s, 9H, OCH_3), 4.31 (m, 4H, CH_2OOC).

[0212] ^{13}C NMR (MeOH-d4): 7.4 (s, CH_2Si), 14.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 18.7 (s, CH_3), 21.4 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.4 (m, CH_2COO), 37.7 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), 50.3 (s, NCH_2), 57.5 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 58.9 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 59.4 (s, OCH_2), 61.5 (s, CH_2OOC), 115.5, 117.5, 119.9, 124.1 (4xm, C_2F_9), 173.7 (s, COO).

실시예 19 – C_6 VDF 아크릴레이트로부터의 3차 아민 플루오로실란

에스테르 및 3차 아민 테터 잔기를 갖는 비스-플루오로알킬 (트윈-테일) 실란을 하기 반응식에 따라 합성하였다.



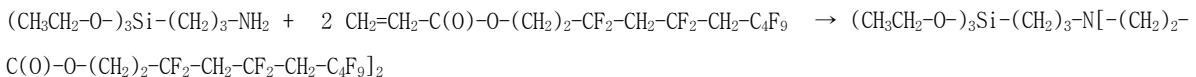
[0216] 무수 에탄올 중 1 당량의 APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2) 및 2 당량의 아크릴산 3,3,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-펜트데카플루오로-데실 에스테르 (제US3916009호, 시바-가이기 아게, 1975에 따라 합성함)의 용액을 60°C에서 5시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 증류하여 목적하는 트윈-테일 실란 (3차 아민 플루오로실란)을 정량적으로 무색 오일로서 수득하였다.

[0217] ^1H NMR (MeOH-d4): 0.60 (m, 2H, CH_2Si), 1.18 (t, 9H, CH_3), 1.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.47 (m, br, 10H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 및 OOCCH_2 및 $\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_4$), 2.77 (m, br, 4H, CH_2N), 3.04 (m, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 3.60 (s, 9H, OCH_2), 4.31 (m, 4H, CH_2OOC).

[0218] ^{13}C NMR (MeOH-d4): 7.4 (s, CH_2Si), 14.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 18.7 (s, CH_3), 21.4 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.4 (m, CH_2COO), 37.7 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$), 50.3 (s, CH_2N), 57.6 ($\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 58.9 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 59.4 (s, OCH_2), 61.5 (s, CH_2OOC), 109 – 124.1 (6xm, C_2F_9), 173.7 (s, COO).

실시예 20 - 3차 아민 플루오로실란 (C4,2 VDF 아크릴레이트로부터; 마이클 부가반응)

에스테르 및 3차 아민 테터 잔기를 갖는 비스-플루오로알킬 (트윈-테일) 실란을 하기 반응식에 따라 합성하였다.



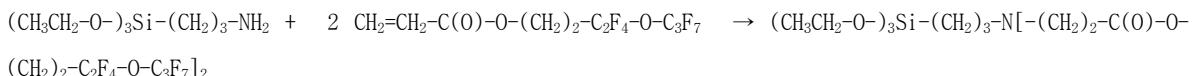
무수 에탄올 중 1 당량의 APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2) 및 2 당량의 아크릴산 3,3,5,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-트라이데카플루오로-데실 에스테르 (제US3916009호, 시바-가이기 아게, 1975에 따라 합성함)의 용액을 60°C에서 5시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 중류하여 목적하는 트윈-테일 실란 (3차 아민 플루오로실란)을 정량적으로 무색 오일로서 수득하였다.

¹H NMR (MeOH-d4): 0.58 (m, 2H, CH₂Si), 1.20 (t, 9H, CH₃), 1.54 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.38 및 2.47 (2x m, 10H, CF₂CH₂CH₂ 및 OOCCH₂ 및 NCH₂C₂H₄), 2.77 (m, br, 4H, CH₂N), 2.85 (m, 4H, C₄F₉CH₂), 3.04 (m, 4H, CF₂CH₂CF₂), 3.60 (s, 9H, OCH₂), 4.30 (m, 4H, CH₂OOC).

¹³C NMR (MeOH-d4): 8.6 (s, CH₂Si), 14.6 (s, CH₂CH₂Si), 18.7 (s, CH₃), 21.4 (m, CF₂CH₂CH₂), 33.4 (m, CH₂COO), 37.7 (m, CH₂CF₂CH₂), 44.3 (m, C₄F₉CH₂CF₂), 50.3 (m, CH₂N), 56.5 (m, CF₂CH₂CF₂), 57.5 (s, NCH₂CH₂COO), 59.1 (m, CF₂CH₂CF₂), 59.5 (s, OCH₂), 61.5 (s, CH₂OOC), 115.5, 117.5, 119.9, 124.1 (4x m, C₂F₉), 173.9 (s, COO).

실시예 21 - 3차 아민 플루오로실란 (PPVE 아크릴레이트로부터; 마이클 부가반응)

에스테르 및 3차 아민 테터 잔기를 갖는 비스-플루오로알킬 (트윈-테일) 실란을 하기 반응식에 따라 합성하였다.



아크릴산을 촉매량의 p-톨루엔 설폰산의 존재하에서 2-[2-(헵타플루오로프로록시)-테트라플루오로에틸]-에틸 알코올로 에스테르화하여 (제US 2008113199 A1) 아크릴산 3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로필옥시-부틸 에스테르를 정량적으로 수득하였다. 에스테르를 물로 세정하고 중류한 후, APTES (아미노프로필 트라이에톡시실란, CAS# 919-30-2)와 반응시켰다. 무수 에탄올 중 1 당량의 APTES 및 2 당량의 아크릴산 3,3,4,4-테트라플루오로-4-헵타플루오로필옥시-부틸의 용액을 60°C에서 5시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 중류하여 목적하는 트윈-테일 실란 (3차 아민 플루오로실란)을 정량적으로 무색 오일로서 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃): 0.58 (m, 2H, CH₂Si), 1.21 (t, 9H, CH₃), 1.54 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.46 및 2.52 (2x m, 10H, CF₂CH₂ 및 NCH₂C₂H₄ 및 OOCCH₂), 2.76 (m, 4H, CH₂N), 3.62 (m, 6H, OCH₂), 4.36 (m, 1H, CH₂OOC).

¹³C NMR (MeOH-d4): 8.6 (s, CH₂Si), 14.5 (s, CH₂CH₂Si), 18.7 (s, CH₃), 21.5 (m, CF₂CH₂CH₂), 31.4 (t, CF₂CH₂), 50.3 (m, CH₂N), 59.1 (s, NCH₂), 57.4 (OOCCH₂CH₂N), 59.4 (s, CH₂OOC), 61.5 (s, CH₂OOC), 115.5, 117.5, 119.9, (3x m, CF), 173.6 (s, COO).

실시예 22 - C4-옥시란으로부터의 3차 아민의 합성

THF 중에 용해된 1 당량의 APTES 및 2 당량의 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-트라이데카플루오로-헵틸)-옥시란의 혼합물을 (문헌 [시르크바, V. (Сиркба V.) 등 J Fluorine Chem. 1997, 83, 151-158]) 50°C에서 5시간 동안 교반하여, 감압하에서 용매를 제거함으로써 목적하는 트윈-테일 실란을 정량적으로 호박색 오일로서 수득하였다.

¹H NMR (THF-d8): 0.69 (m, 2H, CH₂Si), 1.29 (m, CH₃), 1.56 (m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.31 (2 x m, 4H, CF₂CH₂), 2.50 - 2.80 (m, 6H, CH₂N), 3.81 (m, 6H, OCH₂), 4.08, 4.15 (2 x s, br, 2H, CHO).

[0234]

^{13}C NMR (CDCl_3): 8.0 (s, CH_2Si), 18.6 (s, CH_2CH_3), 23.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 36.4 (m, CF_2CH_2), 52.3 (s, NCH_2), 55.1 (s, CH_2N), 58.7 (s, OCH_2), 63.3 (m, HOCHCH_2N), 108, 110, 116, 118 (m, CF_2 및 CF_3).