


| | |
|--|---|
|  (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2010-0049636 (43) 공개일자 2010년05월12일 |
| <p>(51) Int. Cl. C07C 43/12 (2006.01) C11D 1/00 (2006.01) C09D 7/06 (2006.01) C08L 21/02 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7004935</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월04일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년03월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072084</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/020907 국제공개일자 2009년02월12일</p> <p>(30) 우선권주장 11/890,375 2007년08월06일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자 머피, 피터, 마이클 미국 19317 펜실베이니아주 채즈 포트 몬트바드 드 라이브 16 페어링, 앤듀, 에드워드 미국 19807 텔라웨어주 월밍톤 부크릿지 드라이브 7 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 김영, 양영준, 양영환</p> |

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 플루오르화 비이온성 계면활성제

(57) 요약

하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 화합물, 또는 그 혼합물:

[화학식 I]



(여기서,

R_f 는 C_nF_{2n+1} 이고,

n 은 1 내지 약 6이고,

x 는 양의 정수들의 혼합이고 4 이상이며,

y 는 0 내지 약 4이고, 단, y 대 x 의 비가 0.25 이하이며,

A 는 $R_fOCH_2CF_2$ 또는 C_mH_{2m+1} 이며,

m 은 0 내지 약 24임), 및

표면 장력을 낮추고 개선된 표면 효과를 부여하는 데 있어서의 그의 용도가 개시된다.

(72) 발명자

맥레인, 스테판, 제임스

미국 19802 델라웨어주 윌밍톤 에머슨 로드 4405

싱스, 제시카

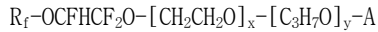
미국 19702 델라웨어주 뉴와크 애쉬커크 드라이브
2609

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 화합물, 또는 그 혼합물:

[화학식 I]



(여기서,

R_f 는 C_nF_{2n+1} 이고,

n 은 1 내지 약 6이고,

x 는 양의 정수들의 혼합이고 4 이상이며,

y 는 0 내지 약 4이고, 단, y 대 x 의 비가 0.25 이하이며,

A 는 $R_fOCHFCF_2$ 또는 C_mH_{2m+1} 이며,

m 은 0 내지 약 24임).

청구항 2

제1항에 있어서, x 는 약 9 내지 약 25의 양의 정수들의 혼합인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_f 는 C_3F_7 이고, x 는 약 12 내지 약 18이고, y 는 0이며, A 는 $R_fOCHFCF_2$ 또는 C_mH_{2m+1} (여기서, m 은 0임)인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 물 중 0.1 중량%의 농도에서 표면 장력이 약 25 mN/M 미만인 화합물, 또는 그 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 비-플루오르화 계면활성제 또는 플루오르화 계면활성제를 추가로 포함하는 화합물, 또는 그 혼합물.

청구항 6

제1항의 화합물 또는 그 혼합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하는, 액체의 표면 거동을 변경시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 표면 거동의 변경은 표면 장력을 낮추는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 표면 거동은 습윤, 침투, 확산(spreading), 레벨링(leveling), 유동, 유화, 분산, 반발(repelling), 이형(releasing), 윤활, 에칭, 접합, 및 안정화로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 액체는 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 필름 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행균 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 마감제, 또는 접합제인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 액체는 코팅 조성물이고, 표면 거동은 건조 후 상기 코팅 조성물에서의 내블로킹성(resistance to blocking)이거나, 표면 거동은 표면에의 코팅 조성물의 적용 동안의 습윤 및 레벨링인 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 장력을 낮추고, 개선된 표면 효과를 부여하는 데 유용한, 플루오르화 비이온성 계면활성제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대부분의 구매가능한 플루오르화 계면활성제는 전기화학적 플루오르화, 텔로머화(telomerization), 및 올리고머화(oligomerization)를 통하여 생산된다. 전기화학적 플루오르화는 불소 공급원으로서 무수 플루오르화수소산을 이용한다. 그러나, 산업적으로 생산되는 플루오르화수소산은 불순물을 함유하며, 이는 이러한 불순물을 제거하기 위하여 추가의 복잡한 방법을 필요로 한다.

[0003] 텔로머화 방법 또는 올리고머화 방법은 출발 물질로서 테트라플루오로에틸렌을 사용한다. 그러나, 이용가능한 테트라플루오로에틸렌의 공급원은 제한된다. 텔로머화 방법으로 얻어진 생성물은 통상적으로, 상이한 탄소 사슬 길이를 가지고 있어 탄소 사슬 길이들의 소정 분포를 갖는 텔로머를 초래하는 동족체들의 혼합물을 함유한다. 따라서, 문헌[Erik Kissa in "Fluorinated Surfactants, Synthesis-Properties-Applications" Surfactant Science Series, Vol. 50, Marcel Dekker, New York, (1994)]에 개시된 바와 같이, 고정된 길이의 플루오르화 탄소 사슬을 함유한 플루오로계면활성제를 생산하기 위해서는 텔로머화 생성물들의 순차적인 분리가 필요하다.

[0004] 미국 특허 출원 공개 제20050127322호는 하기 화학식: $R_f-O-R_h-O R_f'$ (여기서, R_h 는 독립적으로 2 내지 약 8개의 탄소 원자 및 적어도 4개의 수소 원자를 갖는 알킬렌 기임)으로 표시되는 하이드로플루오로에테르 열전달 유체를 개시한다. 상기 특허 출원의 실시예에 개시된 합성은 이러한 물질들이 수-불용성임을 나타내며; 따라서, 이들은 계면활성제로서 적합하지 않다.

[0005] 테트라플루오로에틸렌 이외의 출발 물질로부터 생성될 수 있는 플루오르화 계면활성제를 포함하는 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 매우 낮은 농도의 계면활성제를 사용하여 표면 장력을 낮추는 방법을 갖는 것과, 표면 효과를 제공하는 것이 바람직하다. 본 발명은 플루오로알킬 비닐 에테르를 폴리에틸렌 글리콜과 반응시키는 것으로부터 생성되는 플루오르화 비이온성 계면활성제를 포함하는 그러한 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 다양한 액체에 표면 효과를 제공하는 방법을 제공한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 화합물, 또는 그 혼합물을 포함한다:

[0007] [화학식 I]

[0008] $R_f-OCFHCf_2O-[CH_2CH_2O]_x-[C_3H_7O]_y-A$

[0009] (여기서,

[0010] R_f 는 C_nF_{2n+1} 이고,

[0011] n 은 1 내지 약 6이고,

[0012] x 는 양의 정수들의 혼합이고 4 이상이며,

[0013] y 는 0 내지 약 4이고, 단, y 대 x 의 비가 0.25 이하이며,

[0014] A 는 $R_fOCHFCF_2$ 또는 C_mH_{2m+1} 이며,

[0015] m 은 0 내지 약 24임).

- [0016] 본 발명은 전술된 화학식 I의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하는, 액체의 표면 거동을 변경시키는 방법을 추가로 포함한다.
- [0017] 본 발명은 전술된 화학식 I의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하는, 액체의 표면 장력을 낮추는 방법을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 모든 상표명은 본 명세서에서 대문자로 나타낸다. 본 명세서에 인용된 모든 특허 및 특허 출원은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0019] 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 화합물, 또는 그 혼합물을 포함한다:
- [0020] [화학식 I]
- [0021] $R_f\text{-OCFHCF}_2\text{O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-}[\text{C}_m\text{H}_{2m+1}]_y\text{-A}$
- [0022] (여기서,
- [0023] R_f 는 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 이고,
- [0024] n 은 1 내지 약 6이고,
- [0025] x 는 양의 정수들의 혼합이고 4 이상이며,
- [0026] y 는 0 내지 약 4이고, 단, y 대 x 의 비가 0.25 이하이며,
- [0027] A 는 $R_f\text{-OCHFCF}_2$ 또는 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 이며,
- [0028] m 은 0 내지 약 24임).
- [0029] 화학식 I에서, R_f 는 1 내지 약 6개의 탄소 원자를 갖는, 바람직하게는 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 갖는 직선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 기이다. 화학식 I에서, x 는 양의 정수, 또는 그 혼합이며, 약 4 이상이다. 바람직하게는 x 는 약 4 내지 약 45의 혼합, 더 바람직하게는 약 9 내지 약 25의 혼합이다. 바람직하게는 m 은 0 내지 약 12, 더 바람직하게는 m 은 0이다.
- [0030] 화학식 I의 바람직한 실시 형태는 R_f 가 C_3F_7 이고, x 가 약 12 내지 약 18이고, y 가 0이며, A 가 $R_f\text{-OCHFCF}_2$ 인 것이다. 화학식 I의 추가의 바람직한 실시 형태는 R_f 가 C_3F_7 이고, x 가 약 12 내지 약 18이고, y 가 0이며, A 가 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (여기서, m 은 0임)인 것이다.
- [0031] 화학식 I의 화합물은 약 5% 미만, 바람직하게는 약 1% 미만, 더 바람직하게는 약 0.1% 미만의 매우 낮은 농도의 계면활성제를 사용하여 표면 장력을 낮추는 플루오르화 비이온성 계면활성제이다. 화학식 I의 화합물은 물 중 약 0.1 중량%의 농도에서, 약 25 mN/M 미만, 바람직하게는 약 20 mN/M 미만의 표면 장력을 얻는 데 사용될 수 있다. 계면활성제는 계면 상에서의 선택적인 흡착 - 이는 계면활성제의 양친매성에 의해 결정됨 - 에 의해 낮은 농도에서 표면 장력을 낮추는 데 있어서의 그의 효율을 특징으로 한다. "양친매성"이라는 용어는 상이한 2종 매질에 대한 인력을 의미한다. 계면활성제는 수용성의 친수성 부분과 수불용성의 소수성 부분을 포함한다.
- [0032] 화학식 I의 본 발명의 화합물은 R_f 퍼플루오로알킬 기를 함유하는 적어도 하나의 소수성 부분을 포함한다. 화학식 I의 본 발명의 화합물은, R_f 퍼플루오로알킬 기, 또는 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (여기서, m 은 1 내지 약 24임)으로 표시되는 비플루오르화 알킬 기인 부분 A로 표시되는 하나의 소수성 부분을 추가로 포함한다. 그 결과, 본 발명의 화학식 I의 화합물은 매우 낮은 농도에서 표면 장력을 낮출 수 있다. 소수성 부분들 중 하나 또는 둘 모두를 R_f 퍼플루오로알킬 기(들)로서 가질 경우, 본 발명의 화학식 I의 화합물은 다양한 수준의 소수성 특성 및 소수성(oleophobic) 특성을 나타낸다. 따라서, 화학식 I의 화합물은 내블로킹성(blocking resistance), 향상된 은폐력(레벨링(leveling)), 확산(spreading), 습윤성, 침투성, 폼 억제 및 분산성을 포함한 개선된 표면 효과를 제공하기에 적합하다. 본 발명의 화합물에 의한 개선된 표면 효과는 수성 코팅, 예를 들어 잉크, 페인트, 바니시 등을 포함한 많은 산업적 응용에 적합하다.

- [0033] 화학식 I의 화합물은 또한 적어도 10개의 탄소 원자를 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 함유한 친수성 부분을 포함한다. 부분 A가 C_mH_{2m+1} 이고 m이 0일 때, 하이드록실 말단 기는 또한 친수성 기로서 역할한다. 친수성 부분은 물 매질에서의 효과적인 수용해도를 제공하며, 따라서 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은 계면활성제 특성을 나타낸다. 화학식 I의 화합물의 친수성 부분은 선택적으로 폴리프로필렌 글리콜을 함유한다. 화학식 I의 화합물은 비이온성 플루오르화 계면활성제이다.
- [0034] 화학식 I의 화합물은 플루오르화 비닐 에테르를 폴리에틸렌 글리콜과 반응시킴으로써 제조된다. 전형적으로, 플루오르화 비닐 에테르는 상기 글리콜에 약 1:1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 2:1의 몰비로 서서히 첨가된다. 이 반응은 상기 글리콜로부터 평형량의 알콕사이드 음이온을 발생시키기에 충분히 염기성인 촉매인 NaH의 존재 하에서 수행된다. 다른 적합한 염기 촉매에는 KH, 소듐 아마이드, 리튬 아마이드, 포타슘 tert-부톡사이드, 및 KOH가 포함된다. 이 반응은 불활성 분위기, 예를 들어 질소 가스 하에서 수행된다. 적합한 용매에는 다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드, 아세트ونی트릴, 테트라하이드로푸란, 및 다이옥산이 포함된다. 다이메틸포름아미드가 바람직하다. 약 0℃ 내지 약 30℃에서 반응 온도를 유지하기 위해서 냉각이 채용된다. 이 반응은 통상적으로 1 내지 약 18시간 수행된다. 그리고 나서, 종래의 기술, 예를 들어 회전 증발기에서 진공 상태에서의 증발을 사용하거나, 생성물이 수용용성이고 용매가 수용성인 경우에, 과잉의 물에 혼합물을 첨가하고 이후에 층들을 분리함으로써, 용매가 제거된다.
- [0035] 폴리에틸렌 글리콜과의 퍼플루오로프로필 비닐 에테르의 반응은 항상 완결될 때까지 진행되는 것은 아니다. 폴리에틸렌 글리콜 하이드록실 기의 평균 전환도는 1H NMR 분광법에 의해 결정될 수 있다. 전형적으로, 미반응된 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜의 일 말단에 부가되는 플루오르화 비닐 에테르의 생성물(예를 들어, 하기의 구조 B), 및 폴리에틸렌 글리콜의 양 말단에 부가되는 플루오르화 비닐 에테르의 생성물(예를 들어, 하기의 구조 A)의 혼합물이 얻어질 수 있다. 이 혼합물의 성분들의 상대적인 양은 반응물들의 비, 반응 조건, 및 생성물이 분리되는 방식에 의해 영향을 받는다. 비닐 에테르 대 글리콜의 높은 비 및 오랜 반응 시간은 하기에 나타난 구조 A에 유리한 경향이 있다. 비닐 에테르 대 글리콜의 보다 낮은 비 및 보다 짧은 반응 시간은 하기에 나타난 구조 B, 및 미반응된 폴리에틸렌 글리콜의 증가된 양을 제공한다. 본 명세서의 실시예에서 예시되는 바와 같이, 때로는, 구조 A 및 구조 B와 글리콜 출발 물질 사이의 용해도 차를 이용하여, 혼합물의 선택적 용매 추출을 행하여 구조 A 또는 구조 B가 매우 풍부한 샘플을 얻을 수 있다. 일부 경우에, 혼합물은 구조 A를 주로 함유한다. 다른 경우에, 혼합물은 1H NMR에 의해 결정된 평균 전환도에 기초하여, 그리고 워크업(workup) 방법에 의해 구조 B를 주로 함유한다.
- [0036] $R_fOCFHCf_2O-[CH_2CH_2O]_x-CF_2CHFOR_f$ (구조 A)
- [0037] $R_fOCFHCf_2O-[CH_2CH_2O]_xH$ (구조 B)
- [0038] 본 발명에서의 사용에 적합한 폴리에틸렌 글리콜은 폴리에틸렌 글리콜의 개개의 올리고머, 또는 폴리에틸렌 글리콜의 개개의 올리고머들의 소정 분포의 혼합물을 함유하며, 이는 적어도 약 10개의 탄소 원자(화학식 I에서의 x가 적어도 약 4임)를 함유하며 평균 분자량이 약 200 내지 약 3000이다. 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜은 약 10개의 탄소 원자 내지 약 90개의 탄소 원자(화학식 I에서의 x가 약 5 내지 약 45임)를 함유하며 평균 분자량이 약 200 내지 약 2000이다. 더 바람직하게는, 폴리에틸렌 글리콜은 약 10개의 탄소 원자 내지 약 60개의 탄소 원자(화학식 I에서의 x가 약 5 내지 약 30임)를 함유하며 평균 분자량이 약 200 내지 약 1500이다. 전술된 본 발명에서의 사용에 적합한 폴리에틸렌 글리콜은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치로부터 구매가능하다.
- [0039] 상기 반응에 사용되는 플루오르화 비닐 에테르는 다양한 방법에 의해 제조된다. 이러한 방법에는 금속 탄산염의 정지층(stationary bed); 건조된 금속 탄산염으로 충전되고, 튜브를 통하여 이동하는 스크루 블레이드(screw blade)가 구비된 관형 반응기; 또는 금속 탄산염의 유동층(fluidized bed)에서 2-알콕시프로피오닐 플루오라이드를 반응시킴으로써 플루오르화 비닐 에테르를 제조하는 것이 포함된다. 미국 특허 출원 공개 제2007/0004938호는, 중간체인 카르복실레이트의 탈카르복실화 온도를 초과하는 온도에서 교반층(stirred bed) 반응기에서 무수 조건 하에 2-알콕시프로피오닐 플루오라이드를 금속 탄산염과 반응시킴으로써 플루오르화 비닐 에테르를 생성하는, 플루오르화 비닐 에테르를 생성하는 방법을 개시한다. 본 발명에서의 사용에 적합한 플루오르화 비닐 에테르의 예에는 $CF_3-O-CF=CF_2$, $CF_3CF_2-O-CF=CF_2$, $CF_3CF_2CF_2-O-CF=CF_2$, 및 $CF_3CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 가 포함되며, 이들은 각각은 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and

Company)로부터 구매가능하다.

- [0040] 본 발명은 전술된 화학식 I의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하는, 액체의 표면 장력을 낮추는 방법을 추가로 포함한다. 본 발명의 화학식 I의 계면활성제는 매우 다양한 매질의 표면 장력을 낮추는 데 있어서 효과적이다. 적합한 매질의 예에는, 예를 들어 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 필름 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행금 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 또는 접합제가 포함된다. 매질에 본 발명의 조성물의 첨가는 본 발명의 조성물의 계면활성제 특성으로 인하여 매질의 표면 장력을 낮추게 된다. 본 발명의 조성물은 전형적으로 매질과 간단히 블렌딩되거나 매질에 첨가된다. 이들 계면활성제는 물, 수성 용액, 및 수성 에멀전의 표면 장력을 낮추는 데 특히 적합하다. 액체에서의 화학식 I의 화합물의 약 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.01 중량% 미만의 낮은 농도가 효과적이다.
- [0041] 본 발명은 위에서 정의된 화학식 I의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하는, 액체의 표면 거동을 변경시키는 방법을 추가로 포함한다. 매우 다양한 표면 거동들이 포함된다. 예는 습윤 액체에서의 습윤, 침투, 확산, 레벨링, 유동 유화, 안정화 및 분산이다. 다른 예에는 처리된 기재(substrate) 상의 건조된 코팅 조성물에서의 블로킹 방지(antiblocking), 반발성 및 이형(releasing)이 포함된다. 결과적으로, 화학식 I의 계면활성제는 매우 다양한 최종 사용 응용에 유용하다.
- [0042] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 코팅, 페인트, 안료, 바니시, 마감제, 바닥 왁스, 잉크 및 염료에서의 사용에 적합하다. 제공되는 표면 효과에는 향상된 은폐력, 레벨링, 블로킹 방지, 크레이터 방지(anticratering), 오염(soiling) 조절, 발수성 및 발유성, 습윤, 분산, 내블로킹성, 발색(color development), 및 안료 부유 문제에서의 대처가 포함된다.
- [0043] 본 발명의 계면활성제와 함께 사용하기에 적합한 특정 코팅 조성물 - 본 명세서에서는 "코팅 베이스"라는 용어로 언급됨 - 예는 알키드 코팅, 타입(Type) I 우레탄 코팅, 불포화 폴리에스테르 코팅, 또는 수-분산된 코팅의 조성물 - 전형적으로는 액체 제형임 - 이 포함되며, 기재 표면 상에 지속적인 필름을 생성할 목적으로 기재에 적용된다. 이들은 종래의 페인트, 착색제(stain), 및 유사한 코팅 조성물이다.
- [0044] 본 명세서에 사용되는 "알키드 코팅"이라는 용어는 알키드 수지계의 종래의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅(clear coating), 또는 착색제를 의미한다. 알키드 수지는 불포화 지방족 산 잔기를 함유한 복합 분지형 및 가교결합된 폴리에스테르이다. 종래의 알키드 코팅은 결합제 또는 필름-형성 성분으로서 경화 또는 건조 알키드 수지를 이용한다. 알키드 수지 코팅은 건조 오일로부터 유도된 불포화 지방족 산 잔기를 함유한다. 이들 수지는 산소 또는 공기의 존재 하에서 자발적으로 중합하여 고체 보호 필름을 생성한다. 중합화는 "건조" 또는 "경화"로 불리며, 대기 산소에 의한 오일의 지방족 산 성분 내의 불포화 탄소-탄소 결합의 자가산화의 결과로서 발생한다. 제형된 알키드 코팅의 얇은 액체 층으로서 표면에 적용될 때, 형성되는 경화된 필름은 상대적으로 경질이고, 비-용융성이며, 비산화 알키드 수지 또는 건조 오일을 위한 용매 또는 희석제로서 작용하는 다수의 유기 용매에서 사실상 불용성이다. 그러한 건조 오일은 오일계 코팅을 위한 원료 물질로서 사용되었으며 문헌에 개시된다.
- [0045] 이하에서 사용되는 "우레탄 코팅"이라는 용어는 타입 I 우레탄 수지계의 종래의 액체 코팅, 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 의미한다. 우레탄 코팅은 전형적으로 폴리아이소시아네이트, 통상적으로 톨루엔 다이아이소시아네이트와 건조 오일 산의 다가 알코올 에스테르의 반응 생성물을 함유한다. 우레탄 코팅은 ASTM D-1에 의해 5개의 카테고리로 분류된다. 타입 I 우레탄 코팅은 앞서 인용된 문헌[Surface Coatings Vol. I]에 개시된 사전-반응된 자가산화성 결합제를 함유한다. 이들은 또한 우르알키드, 우레탄-개질 알키드, 오일-개질 우레탄, 우레탄 오일, 또는 우레탄 알키드로서 알려져 있으며, 폴리우레탄 코팅의 최대 규모 카테고리이며, 페인트, 클리어 코팅, 또는 착색제를 포함한다. 경화된 코팅은 결합제 내의 불포화 건조 오일 잔기의 공기 산화와 중합화에 의해 형성된다.
- [0046] 이하에서 사용되는 "불포화 폴리에스테르 코팅"이라는 용어는 전형적으로 페인트, 클리어 코팅, 또는 젤 코트 제형으로서, 필요하다면 개시제와 촉매를 함유하고 단량체에 용해되며 불포화 폴리에스테르 수지계인 종래의 액체 코팅을 의미한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 1,2-프로필렌 글리콜 또는 1,3-부틸렌 글리콜과 같은 글리콜과 무수물 형태의 말레산 (또는 말레산 및 포화산, 예를 들어 프탈산)과 같은 불포화산의 축합 중합으로부터 얻어진 생성물을 불포화 예비중합체로서 함유한다. 불포화 예비중합체는 사슬 내에 불포화를 포함한 선형 중합체이다. 이는 적합한 단량체, 예를 들어 스티렌에 용해되어 최종 수지를 생성한다. 필름은 자유 라디칼 메커니

즘에 의해 선형 중합체와 단량체의 공중합화에 의해 생성된다. 자유 라디칼은 열에 의해, 또는 보다 통상적으로는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드의 첨가에 의해 생성되고, 별도로 포장되고 사용전에 첨가될 수 있다. 그러한 코팅 조성물은 종종 "젤 코트" 마감제로 불린다. 실온에서 코팅을 경화시키는 경우, 자유 라디칼의 퍼옥사이드의 분해는 소정 금속 이온, 통상적으로 코발트에 의해 촉매된다. 퍼옥사이드와 코발트 화합물의 용액은 혼합물에 별도로 첨가되어 적용 전에 잘 교반된다. 자유 라디칼 메커니즘에 의해 경화되는 불포화 폴리에스테르 수지는 또한 예를 들어 자외광을 이용한 조사 경화에 적합하다. 열이 생성되지 않는 이러한 경화 형태는 특히 목재 또는 보드(board) 상의 필름에 적합하다. 다른 방사선 공급원, 예를 들어 전자-빔 경화가 또한 사용된다.

[0047] 본 명세서에 사용되는 "수-분산된 코팅"이라는 용어는 수성상에 분산된 필름-형성 물질의 에멀전, 라텍스 또는 현탁액과 같은 필수 분산 성분으로서 물로 구성된 기재의 장식 또는 보호를 위해 의도된 코팅을 의미한다. "수-분산된 코팅"은, 많은 제형을 기술하고 전술된 분류의 구성원뿐만 아니라 다른 분류의 구성원을 포함하는 일반적인 분류이다. 수-분산된 코팅은 일반적으로 다른 일반적인 코팅 성분을 함유한다. 수-분산된 코팅은 착색된 코팅, 예를 들어 라텍스 페인트, 비착색된 코팅, 예를 들어 목재 실러(sealer), 착색제, 및 마감제, 석조 및 시멘트용 코팅, 및 수계 아스팔트 에멀전에 의해 예시되지만 이로 한정되지 않는다. 수 분산된 코팅은 선택적으로 계면활성제, 보호 콜로이드 및 증점제, 안료 및 증량제 안료, 방부제, 살균제, 동결-해동 안정제, 소포제, pH 조절제, 유착 보조제, 및 기타 성분을 함유한다. 라텍스 페인트의 경우, 필름 형성 물질은 아크릴레이트 아크릴, 비닐-아크릴, 비닐, 또는 그 혼합물의 라텍스 중합체이다. 그러한 수-분산된 코팅 조성물은 문헌[C. R. Martens in "Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings" (Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965)]에 개시된다.

[0048] 본 명세서에 사용되는 "건조된 코팅"이라는 용어는 코팅 조성물이 건조되거나 응고되거나 경화된 후 얻어진 최종 장식 및/또는 보호 필름을 의미한다. 그러한 최종 필름은 비제한적인 예에 대해, 경화, 유착, 중합, 상호침투, 방사선 경화, UV 경화 또는 증발에 의해 달성될 수 있다. 최종 필름은 또한 건조 코팅에서처럼 건조된 최종 상태로 적용될 수 있다.

[0049] 블로킹은, 함께 가압될 때 또는 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 놓여질 때, 2개의 코팅된 표면이 바람직하지 않게 함께 점착하는 것이다. 블로킹이 일어날 때, 표면들의 분리는 한 표면 또는 양 표면 모두에서 코팅의 파괴를 초래할 수 있다. 따라서, 2개의 코팅된 표면이 접촉할 필요가 있는 많은 상황에서, 예를 들어 창문 프레임에서 개선된 내블로킹성이 유리하다.

[0050] 코팅 베이스에 대한 첨가제로서 사용될 때, 위에서 정의된 화학식 I의 본 발명의 조성물은 이 조성물을 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반시킴으로써 코팅 베이스 또는 다른 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계적 교반기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 그러한 방법은 필요하지 않으며 최종 조성물을 사실상 개선하지 않는다. 라텍스 페인트에 대한 첨가제로서 사용될 때, 본 발명의 조성물은 일반적으로 습식 페인트 내의 본 발명의 조성물의 건조 중량 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 첨가된다. 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 더 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가 사용된다.

[0051] 바닥 왁스, 광택제, 또는 마감제(이하, "바닥 마감제")는 일반적으로 수계 또는 용매계 중합체 에멀전이다. 본 발명의 화학식 I의 계면활성제가 그러한 바닥 마감제에서의 사용에 적합하다. 구매가능한 바닥 마감제 조성물은 전형적으로 하나 이상의 유기 용매, 가소제, 코팅 보조제, 소포제, 계면활성제, 중합체 에멀전, 금속 착화제, 및 왁스를 포함하는 수성 에멀전계 중합체 조성물이다. 생성물 점도, 필름 경도 및 내열화성을 조절하기 위해서 중합체의 입자 크기 범위 및 고형물 함량이 통상적으로 조절된다. 극성 기들을 함유한 중합체는 용해도를 향상시키도록 작용하며, 또한, 반사된 이미지의 고풍택 및 선명성(distinctness)과 같은 우수한 광학 특성을 제공하는 습윤제 또는 레벨링제로서 작용할 수 있다.

[0052] 바닥 마감제에 사용하기에 바람직한 중합체에는 아크릴 중합체, 환형 에테르로부터 유도된 중합체, 및 비닐 치환된 방향족으로부터 유도된 중합체가 포함된다. 아크릴 중합체에는 다양한 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 하이드록실 치환된 폴리(알킬 아크릴레이트) 및 폴리(알킬 메타크릴레이트)가 포함된다. 바닥 마감제에 사용되는 구매가능한 아크릴 공중합체에는, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메타크릴산(MMA/BA/MAA) 공중합체; 메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/아크릴산(MMA/BA/AA) 공중합체 등이 포함된다. 구매가능한 스티렌-아크릴 공중합체에는 스티렌/메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/메타크릴산(S/MMA/BA/MMA) 공중합체; 스티렌/메틸 메타크릴레이트/부틸 아크릴레이트/아크릴산(S/MMA/BA/AA) 공중합체 등

이 포함된다. 환형 에테르로부터 유도된 중합체는 통상적으로, 선택적인 알킬 기들이 치환된 고리 내에 2 내지 5개의 탄소 원자를 포함한다. 예에는 다양한 옥시란, 옥세탄, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 다이옥산, 트라이옥산, 및 카프로락톤이 포함된다. 비닐 치환된 방향족으로부터 유도된 중합체에는, 예를 들어 스티렌, 피리딘, 콘쥬게이트된 다이엔, 및 이들의 공중합체로 만들어진 것들이 포함된다. 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리실록산이 바닥 마감제에 또한 사용된다.

[0053] 바닥 마감제에 사용되는 왁스 또는 왁스 혼합물에는 식물, 동물, 합성, 및/또는 광물 기원의 왁스가 포함된다. 대표적인 왁스에는, 예를 들어 카르누바, 칸델릴라, 라놀린, 스테아린, 밀랍, 산화된 폴리에틸렌 왁스, 폴리에틸렌 에멀전, 폴리프로필렌, 에틸렌과 아크릴 에스테르의 공중합체, 수소화 코코넛유 또는 대두유, 및 광물성 왁스, 예를 들어 파라핀 또는 세레신이 포함된다. 이들 왁스는 전형적으로 마감제 조성물의 중량을 기준으로 0 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 10 중량%의 범위이다.

[0054] 바닥 마감제에 대한 첨가제로서 사용될 때, 위에서 정의된 화학식 I의 본 발명의 조성물은 이 조성물을 실온 또는 주위 온도에서 완전히 교반함으로써 조성물에 효과적으로 도입된다. 기계식 교반기의 사용 또는 열 또는 다른 방법의 제공과 같은 보다 정교한 혼합이 채용될 수 있다. 바닥 마감제에 대한 첨가제로서 사용될 때, 본 발명의 조성물은 일반적으로 습윤 조성물 내의 본 발명의 조성물의 건조 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%로 첨가된다. 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%, 더 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%가 사용된다.

[0055] 바닥 왁스 또는 광택제는 수계, 용매계 및 중합체이다. 본 발명의 계면활성제는 이들 중 어떤 것이라도 사용하기에 적합하다. 수계 및 중합체 왁스는 버핑(buffing) 없이 고광택으로 건조되며; 용매계 왁스는 강력한 버핑을 필요로 한다. 수계 왁스는 아스팔트, 비닐, 비닐 아스베스토 및 고무-타일 바닥에 권장되며; 용매계 왁스는 경질의 광택 마무리를 생성하며, 목재, 코르크 및 테라초 바닥에 대해 최상이다. 자기-연마형(self-polishing) 왁스, 예를 들어 중합체 또는 수지는 혼잡한 교통 지역에서는 황변되거나 변색되고 마모되어 없어질 것이며; 이들은 3회 또는 4회 코트 후에는 벗겨내어지고 재적용되어야 한다.

[0056] 화학식 I의 화합물은 많은 추가적인 응용에 유용하다. 일부 응용의 예에는 하기가 포함된다.

[0057] 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은, 소화용 조성물에서, 예를 들어 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용에 적합하다. 이는 또한 수성 필름 형성 소화제 내의 성분으로서, 그리고 에어로졸형 소화기 내의 건식 화학적 소화제에 대한 첨가제로서, 그리고 스프링클러 물(sprinkler water)을 위한 습윤제로서 유용하다.

[0058] 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은 농업용 조성물에서의 사용에 적합하다. 예에는, 제초제, 살진균제, 잡초 제거제, 살기생충제, 살충제, 살균제, 살세균제, 살선충제, 살미생물제, 고엽제, 비료 및 호르몬 성장 조절제를 위한 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용이 포함된다. 화학식 I의 화합물은 또한 군엽(foliage), 가축 목욕(dip) 및 가축 피부의 습윤을 위한 습윤제로서; 위생 조성물, 변색 조성물 및 세척 조성물 내의 성분으로서; 그리고 방충 조성물 내의 성분으로서 적합하다. 화학식 I의 화합물은 또한 종이 및 베니어 합판의 제조를 위한 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서 유용하다. 화학식 I의 화합물은 또한 종이, 목재, 가죽, 피부, 금속, 직물, 돌, 및 타일을 위한 그리스(grease)/오일 반발제로서, 그리고 방부제 함침을 위한 침투제로서의 용도에 적합하다.

[0059] 본 발명의 화학식 I로 표시되는 화합물은 또한 중합 반응, 특히 플루오로단량체의 중합을 위한 습윤제, 유화제 및/또는 분산제로서의 사용에 적합하다. 이러한 화합물은 또한 플라스틱 및 고무 산업에서 라텍스 안정제로서; 폼 응용에 있어서 확산, 크롤링(crawling) 및 에지 증강(edge buildup)을 조절하기 위한 첨가제로서; 발포제로서, 이형제로서 또는 탈형제로서; 폴리올레핀을 위한 내부 정전기 방지제 및 블로킹 방지제로서; 고온 용융물 압출, 확산, 균일성, 크레이터 방지를 위한 유동 조절제로서; 그리고 가소제 이동 또는 증발에 대한 지연제로서 적합하다.

[0060] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 석유 산업에서 유정(oil well) 처리, 시추 이수(drilling mud)를 위한 습윤제로서; 가솔린, 제트 연료, 용매, 및 탄화수소를 위한 필름 증발 억제제로서; 침투 시간을 개선시키기 위한 윤활제 또는 절삭유 개선제로서; 오일 유출 수집제로서; 그리고 3차 유정 회수를 개선시키기 위한 첨가제로서의 사용에 적합하다.

[0061] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 또한 직물 및 가죽 산업에서 습윤제, 소포제, 침투제 또는 유화제로서; 또는 직물, 부직 천 및 가죽 처리를 위한 윤활제로서; 확산 및 균일성을 위한 섬유 마감제로서; 염색을 위한 습윤제로서; 부직 천에서 결합제로서; 그리고 표백제를 위한 침투 첨가제로서의 사용에 적합하다.

- [0062] 본 발명의 화학식 I의 화합물은 채광 및 금속 가공 산업에서, 제약 산업, 자동차, 건물 유지보수 및 청소에서, 가정용품, 화장품 및 개인 용품에서, 그리고 사진 및 그래픽 아트에서 개선된 표면 효과를 제공하는 데 사용하기에 또한 적합하다.
- [0063] 시험 방법
- [0064] 하기의 시험 방법들이 본 명세서의 실시예에서 사용된다.
- [0065] 시험 방법 1 - 표면 장력
- [0066] 각각의 샘플의 표면 장력을 하기의 절차에 따라 측정하였다. 시험될 샘플을 포함한 각각의 수성 용액의 분취물(30 mL)을 개별 유리 접시에 붓고, 측정치를 취하기 전에 20 내지 30초 동안 평형이 되게 하였다. '윌헬미 플레이트 방법(Wilhelmy Plate Method)'을 사용하여 크뤼스(Krüss) K11 장력계(독일 함부르크 소재의 크뤼스 게엠베하(Krüss GmbH)로부터 입수가가능함)를 사용하여 측정을 수행하였는데, 여기서 거친 표면을 가진 작은 백금 플레이트를 유리 접시에 담겨 있는 액체 표면에 수직으로 현수시켰다. 플레이트를 힘 측정 저울에 부착시켰다. 액체의 표면이 현수된 플레이트로부터의 거리가 수 밀리미터로 될 때까지, 유리 접시를 수동으로 상승시켰다. 그리고 나서, 접시를 전자적으로 상승시켰으며, 플레이트의 습윤은 액체의 표면 장력에 비례하는 힘을 제공하였다. 10개의 연속적인 판독으로부터 평균 표면 장력 값을 구하고, 밀리-뉴턴/미터 (mN/M)의 단위로 보고하였다. 보다 낮은 값은 보다 우수한 성능을 나타낸다.
- [0067] 시험 방법 2 - 바닥 마감제(왁스)에서의 레벨링 효과
- [0068] 샘플의 습윤 및 레벨링 능력에서 샘플의 성능을 시험하기 위하여, 샘플을 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니(Rohm & Haas Company)로부터 입수가가능한, 바닥 광택제인 로플렉스(RHOPLEX) 3829, 포물레이션 N-29-1에 첨가하였으며, 페어낸 30.36 cm X 30.36 cm (12 인치 X 12 인치)의 비닐 타일의 절반에 적용하였다. 시험될 계면활성제의 1%(활성 성분 기준) 용액을 탈이온수에서의 희석에 의해 제조하였다. 수지 제조자 프로토콜에 따라, 로플렉스 3829 제형의 100 g 분액을 제조하고, 이어서 1%(활성 성분 기준) 계면활성제 용액 0.75 g을 첨가하여 시험 바닥 광택제를 얻었다.
- [0069] 시험 광택제의 3 mL 분액을 타일의 중앙에 두고, 어플리케이터를 이용하여 상부에서 바닥으로 펴바르고, 마지막으로 어플리케이터를 이용하여 타일을 가로질러 큰 "X"를 그려 타일에 시험 바닥 광택제를 적용하였다. 타일을 30분 동안 건조시키고 총 5개의 코트를 적용하였다. 각각의 코트 후에, 타일 표면상의 광택제의 습윤 및 레벨링을 촉진하는 계면활성제의 능력에 대해 1 내지 5 척도(1은 최악, 5는 최상)로 타일에 등급을 매겼다. 등급을 플루오로계면활성제를 함유하지 않은 바닥 광택제로 처리된 타일과의 비교에 기초하여 결정하였으며, 이때 보다 높은 등급은 보다 우수한 성능을 나타낸다.
- [0070] 주관적인 타일 등급 척도
- [0071] 1 필름의 불균일한 표면 커버리지(coverage), 유의한 줄무늬 형성(streaking) 및 표면 결함
- [0072] 2 가시적인 줄무늬 형성 및 표면 결함, 타일의 에지로부터의 필름의 이탈
- [0073] 3 많은 표면 결함과 줄무늬가 명백하지만, 대체로 필름은 타일 표면 전체를 코팅함
- [0074] 4 적은 표면 결함 또는 줄무늬 형성
- [0075] 5 가시적인 표면 결함 또는 줄무늬가 없음
- [0076] 시험 방법 3 - 반광택 라텍스 페인트에서의 내블로킹성
- [0077] 페인트의 내블로킹성을 약간 개정된 버전의 ASTM 방법(D 4946 - 89)에 따라 측정하였다. 이 시험 방법은 상업적인 건축용 페인트 및 본 발명의 화학식 I의 화합물을 함유한 페인트의 면-대-면 내블로킹성을 평가하기 위한 촉진 절차를 기술한다. 이 시험의 목적을 위하여, 블로킹은 2개의 페인팅된 표면들이 함께 가압되거나 연장된 기간 동안 서로 접촉하여 위치될 때 상기 표면들이 바람직하지 않게 함께 점착하는 것으로 정의된다. 시험될 페인트를 어플리케이터 블레이드를 사용하여 폴리에스테르 시험 패널 상에 캐스팅하였다. 코팅된 패널을 18 내지 29℃ 및 40 내지 60%의 상대 습도로 유지된 방에서 24시간 동안 컨디셔닝하였다. 패널을 24시간 동안 컨디셔닝한 후, 페인팅된 시험 패널로부터 6개의 정사각형(3.8 cm 정사각형)을 절단하였다. 절단 섹션(3개의 쌍)을 시험될 페인트들 각각에 대하여 페인팅된 표면들이 면-대-면 상태가 되도록 위치시키고, 약 127 g/cm² (1.8

psi)의 압력을 가하였다. 시험의 가혹도를 증가시키기 위하여 페인트 필름을 50℃에서 30분 동안 오븐 내에 두었다. 냉각 후, 패널을 박리하였다. 0에서 10까지의 수치로 표시된 ASTM 값에 대응하는 일련의 서술적인 용어를 사용하여, 점착 또는 밀봉에 대한 주관적인 척도에 기초하여 블로킹의 정도를 측정하였다. 등급 시스템이 표 1에 기재되어 있다. 밀봉의 정도는 시험의 외양으로부터 평가하였는데; 부착된 페인트 표면들의 파편, 또는 시험 패널 배킹(backing)으로부터 페인트가 떨어져 나오는 경우는 밀봉의 표시였다.

[표 1]

| 내블로킹성 수치 등급 | 분리의 설명 | 성능 설명 |
|-------------|-----------------|----------|
| 10 | 점착 없음 | 무결점 |
| 9 | 극소의 점착 | 우수 |
| 8 | 아주 약간의 점착 | 매우 양호 |
| 7 | 약간의 점착 | 양호/매우 양호 |
| 6 | 중간 정도 내지 약간의 점착 | 양호 |
| 5 | 중간 정도의 점착 | 보통 |
| 4 | 매우 점착성 - 밀봉 없음 | 불량 내지 보통 |
| 3 | 5 내지 25% 밀봉 | 불량 |
| 2 | 25 내지 50% 밀봉 | 불량 |
| 1 | 50 내지 75% 밀봉 | 매우 불량 |
| 0 | 75 내지 100% 밀봉 | 매우 불량 |

시험 방법 4 - 반광택 라텍스 페인트에서의 은폐력(레벨링)

페인트의 은폐력(레벨링)을 약간 개정된 버전의 표준 방법, ASTM D2805-96a에 따라 측정하였다. 이 시험 방법은 콘트라스트 비(Contrast Ratio), 즉 필름 불투명도 또는 은폐의 광도 측정의 사용을 통해 건축용 페인트 필름의 은폐력을 평가하기 위한 절차를 기술한다. 은폐력은 표준 흑백 기재에 걸쳐 완전 은폐를 위해 요구되는 확산율(Spreading Rate)로서 정의되었다. 표준 흑백 기재는 CIE-Y 반사율이 각각 0.01 (1%) 최대치 및 0.80 (80%)인 것으로 정의되었다. 이 방법은 샘플 대 샘플 비교를 위하여 지정된 필름 두께를 사용하여 콘트라스트 비를 측정하였다. 반사율 측정법에 의한 측정은 미놀타 크로마 미터(Minolta Chroma Meter) CR-200을 사용하여 실시하였다. CIE 색공간(Y, y, x)을 사용하였으며, 특히 Y-삼자극치(Y-tristimulus value)를 사용하였다. 폴리에스테르 스크립 시험 패널(레네타(Leneta) "불투명도" 또는 "페노팩(Penopac)" 차트 또는 등가의 BYK-가드너 차트)을 사용하였다.

시험될 페인트를 어플리케이터 블레이드를 사용하여 불투명도 시험 차트 상에 균일하게 캐스팅하였다. 50.8 또는 76.2 μm (2 또는 3 mil)의 어플리케이터 블레이드를 사용할 수 있지만, 필름 두께는 시험될 모든 샘플에 대하여 동일해야 한다. 대조군 샘플에 대한 광도 콘트라스트 비는 0.98 미만이며, 이는 시각적으로 콘트라스트의 총 소멸에 바로 못미쳤다. 코팅된 차트를 요구되는 기간 동안(40시간 이상) 실온에서 컨디셔닝하였다. 모든 페인팅된 차트는 그리스, 오일, 지문, 먼지 등을 포함한 표면 오염으로부터 보호되었다. 페인팅된 차트를 평탄한 벤치 또는 플랫폼 상에 놓아두었다. 반사계를 사용하여, CIE 삼자극 측정 모드를 선택하였다. 차트의 페인팅된 "흑색" 부분의 상이한 영역들에 걸쳐 Y-삼자극치를 3회 측정하고 기록하였다. 이들 값을 평균하여 R_0 를 구하였는데, 이때 R_0 = 흑색 기재에 걸친 반사율. 차트의 페인팅된 "백색" 부분에 걸쳐 측정 및 기록을 반복하였다. 이들 값을 평균하여 $R_{0.80}$ 을 구하였는데, 이때 $R_{0.80}$ = 백색 기재에 걸친 반사율. $R_{0.80}$ 은 또한 문헌에서 R_w 로 언급된다. 콘트라스트 비(C)를 식 $C = R_0/R_{0.80}$ 을 사용하여 측정하였다. 콘트라스트 비는 동일한 습윤 필름 두께의 샘플들에 대하여 그래픽으로 서로 비교하였다. 보다 높은 콘트라스트 비는 보다 우수한 성능을 나타낸다.

재료

하기 재료를 본 명세서의 실시예에서 사용하였다.

실시예에 사용된 다양한 폴리에틸렌 글리콜은 표 2A에 열거된 바와 같은 수평균 분자량(M_n) 및 에틸렌 옥사이드(EO) 반복 단위의 평균 개수에 의해 특징지워진다. 실시예에 사용된 다양한 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르는 표 2B에 열거된 바와 같은 수평균 분자량(M_n) 및 에틸렌 옥사이드(EO) 반복 단위의 평균 개수에 의해 특징지워진다. 이들 폴리에틸렌 글리콜 및 에테르는 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치로부터 입수가

능하다.

[표 2A]

실시에 1 내지 실시예 10을 위한 폴리에틸렌 글리콜

| 실시예 | 폴리에틸렌 글리콜 M_n (EO)* |
|-----|--------------------------|
| 1 | 400 (8.7 EO) |
| 2 | 300 (6.4 EO) |
| 3 | 200 (4.1 EO) |
| 4 | 600 (13.2 EO) |
| 5 | 1000 (22 EO) |
| 6 | 1500 (34 EO) |
| 7 | 2000 (45 EO) |
| 8 | 400 (8.7 EO) |
| 9 | 600 (13.2 EO) |
| 10 | 1000 (22 EO) |

*EO = 화학식 1에서의 하첨자 x

[표 2B]

실시에 11 내지 실시예 14를 위한 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르

| 실시예 | 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르 M_n (EO)* |
|-----|---------------------------------------|
| 11 | 200 (4 EO) |
| 12 | 550 (12 EO) |
| 13 | 750 (17 EO) |
| 14 | 2000 (45 EO) |

*EO = 화학식 1에서의 하첨자 x

미국 텍사웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이, 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 입수가 가능한 퍼플루오로프로필 비닐 에테르를 실시예의 제조에 사용하였다.

솔칸(SOLKANE) 365 mfc (1,1,1,3,3-펜타플루오로부탄)는 솔베이 케미칼스(Solvay Chemicals)로부터 입수가 가능하다.

실시예

실시예에서, "중량%"라는 용어는 중량 백분율을 의미하며, 약어 PPVE는 퍼플루오로프로필비닐 에테르를 의미한다.

실시예 1

드라이 박스 내에서, 자기 교반 막대를 구비한 250 ml의 4목 플라스크를 폴리에틸렌 글리콜 (40.0 g, 0.10 몰, $M_n = 400$) 및 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일(Sure/Seal)TM)로 충전시켰다. NaH (0.48 g, 0.02 몰)를 수소 방출이 완료될 때까지 교반하면서 서서히 첨가하였다. 플라스크를 드라이 박스로부터 꺼내어, 양의 N_2 압력 하에 두고, 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 63.8 g, 0.24 몰)가 담겨 있는 첨가 깔때기를 부착하였다. PPVE를 적가하였으며, 얼음/물 조(bath)를 사용하여 발열 반응으로부터의 열을 제거하고 0 내지 30℃의 범위로 온도를 유지하였다. 첨가의 종료시, 혼합물을 실온에서 추가 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물 전체를 400 ml의 물에 첨가하고, 이 혼합물을 분별 깔때기에서 에테르의 2개의 300 ml 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 300 ml의 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 담황색 오일 (59.0 g)을 얻었다. 1H NMR (δ , d_6 -벤젠): 3.25, 3.33, 3.38, 3.44 (m, m, m, m, CH_2), 3.56 (m, OCH_2CH_2OH), 3.70 (t, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$), 5.51 (t, $^3J_{H-F} = 50Hz$, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOC_3F_7$). PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들인 3.70 (2H) 및 5.51 (1H)의 적분 대 모든 CH_2 피크들 (34.8H)의 적분에 기초하여, 하이드록실기의 전환은 88%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 1을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에

따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 2

[0095]

실시에 3과 동일한 절차 및 워크업을 이용하여, 폴리에틸렌 글리콜 (30.0 g, 0.10 몰, $M_n = 300$), NaH (0.48 g, 0.02 몰), 및 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 63.8 g, 0.24 몰)를 반응시켜 57.0 g의 생성물을 제공하였다. ^1H NMR 스펙트럼의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 84%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 2를 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 3

[0096]

실시에 3과 동일한 절차 및 워크업을 이용하여, 폴리에틸렌 글리콜 (20.0 g, 0.10 몰, $M_n = 200$), NaH (0.48 g, 0.02 몰), 및 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 63.8 g, 0.24 몰)를 반응시켜 57.0 g의 생성물을 제공하였다. ^1H NMR 스펙트럼의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 72%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 3을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 4

[0097]

드라이 박스 내에서, 500 ml의 파이렉스(Pyrex) 병을 폴리에틸렌 글리콜 (60.0 g, 0.10 몰, $M_n = 600$) 및 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™)로 충전시켰다. NaH (0.48 g, 0.02 몰)를 수소 방출이 완료될 때까지 자기 교반하면서 서서히 첨가하였다. 뚜껑을 닫은 병을 드라이 박스로부터 꺼내고, 용액을 질소 충전된 글로브백 (glovebag) 내에서 400 ml의 금속 가진기(shaker) 튜브에 옮겼다. 가진기 튜브를 -18°C 의 내부 온도로 냉각시키고, 가진(shaking)을 시작하고, 퍼플루오로프로필비닐 에테르(PPVE, 63.8 g, 0.24 몰)를 금속 실린더로부터 첨가하였다. 혼합물이 실온으로 가온되게 하고, 20시간 동안 가진시켰다. 반응 혼합물 전체를 400 ml의 물에 첨가하고, 이 혼합물을 분별 깔때기에서 에테르의 2개의 300 ml 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 300 ml의 물로 세척하고, MgSO_4 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 담황색 오일 (91.0 g)을 얻었다. ^1H NMR (δ , d_6 -벤젠): 3.25, 3.35, 3.40, 3.46 (m, m, m, m, CH_2), 3.70 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$), 5.52 (t, $^3J_{\text{H-F}} = 53\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$). PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들인 3.70(2H) 및 5.52(1H)의 적분 대 모든 CH_2 피크들(52.8H)의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 96%이다. 이는 거의 검출될 수 없는 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 로 인해 3.63에서의 피크와 일치한다. ^{19}F NMR (δ , d_6 -아세톤) -82.8 ($\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 3F), -86.6 (AB q, $\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 2F), -90.8 ($\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 2F), -131.0 ($\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 2F), -146.31 ($\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 1F). 상기 제조된 실시예 4를 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 5

[0098]

드라이 박스 내에서, 자기 교반 막대를 구비한 250 ml의 4목 플라스크를 폴리에틸렌 글리콜 (30.0 g, 0.03 몰, $M_n = 1000$) 및 100 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™)로 충전시켰다. NaH (0.08 g, 0.003 몰)을 수소 방출이 완료될 때까지 교반하면서 서서히 첨가하였다. 플라스크를 드라이 박스로부터 꺼내어, 양의 N_2 압력 하에 두고, 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 17.6 g, 0.066 몰)가 담겨 있는 첨가 깔때기를 부착하였다. PPVE를 적가하였으며, 얼음/물 조를 사용하여 발열 반응으로부터의 열을 제거하고 0 내지 35°C 의 범위로 온도를 유지하였다. 첨가의 종료시, 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하였다. 용매 및 임의의 휘발성 생성물을 140 내지 150°C 에서 고진공 하에서 쿠겔로(Kugelrohr) 증류에 의해 제거하였다. 비휘발성 생성물의 산출량은 35.0 g이었다. ^1H NMR 스펙트럼의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 41%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 5를 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 6

[0099] 실시예 5와 동일한 절차 및 워크업을 이용하여, 폴리에틸렌 글리콜 (37.5 g, 0.025 몰, $M_n = 1500$), NaH (0.07 g, 0.003 몰), 및 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 8.0 g 0.03 몰)를 반응시켜 54.5 g의 생성물을 제공하였다. ^1H NMR 스펙트럼의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 37%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 6을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

실시예 7

[0100] 실시예 5와 동일한 절차 및 워크업을 이용하여, 폴리에틸렌 글리콜 (50.0 g, 0.025 몰, $M_n = 2000$), NaH (0.07 g, 0.003 몰), 및 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 8.0 g 0.03 몰)를 반응시켜 40.6 g의 생성물을 제공하였다. ^1H NMR 스펙트럼의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 35%인 것으로 계산된다. 상기 제조된 실시예 7을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 3에 있다.

[0101] [표 3]

| 실시예 | 표면 장력 nN/M |
|-----|---------------|
| 1 | 22.9 |
| 2 | 22.9 |
| 3 | 24.2 |
| 4 | 20.9 |
| 5 | 21.5 |
| 6 | 27.4 |
| 7 | 34.4 |

[0102]

[0103] 표 3의 데이터는 0.1 중량%의 예시적인 낮은 농도에서, 본 발명의 실시예가 20℃에서 72.8 mN/M이라는 물의 통상적인 수준으로부터 물의 표면 장력을 낮추는 데 효과적이었음을 보여준다.

[0104] 실시예의 시험

[0105] 실시예 1과 실시예 5, 및 실시예 2와 실시예 5의 혼합물의 수용액을 표 4에 나타난 바와 같이, 물 중 0.1%의 조합된 중량%로 제조하였다. 이들을 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 4에 있다.

[0106] [표 4]

| 실시예 | 표면 장력 nN/M |
|--------------------------------------|---------------|
| 0.05 중량%의 실시예 1 + 0.05 중량%의 실시예 5 | 19.8 |
| 0.05 중량%의 실시예 2 + 0.05 중량%의 실시예 5 | 19.9 |

[0107]

[0108] 표 4의 데이터는 상기 혼합물이 표 3에 열거된 개개의 실시예보다 더 낮은 표면 장력을 가졌음을 보여준다.

[0109] 실시예 4를 비-플루오르화 계면활성제인, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치로부터 입수가 가능한, 구조식 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 의 폴리옥시에틸렌 (2) 올레일 에테르 (브리즈(Brij) 92)와 혼합하였다. 실시예 4와 폴리옥시에틸렌 (2) 올레일 에테르 (브리즈 92)의 혼합물의 수용액은 0.1%의 조합된 중량%를 함유하였으며, 폴리옥시에틸렌 (2) 올레일 에테르 (브리즈 92)의 수용액은 0.1 중량%를 함유하였다. 각각을 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 5에 있다.

[0110] [표 5]

| 계면활성제 혼합물 | 표면 장력 nN/M |
|---------------------------------------|---------------|
| 0.05 중량%의 실시예 4 + 0.05 중량%의 브리즈 92 | 21.3 |
| 0.1 중량% 브리즈 92 | 28.6 |

[0111]

[0112] 표 5의 데이터는 실시예 4를 함유한 혼합물이 비-플루오르화 계면활성제보다 더 낮은 표면 장력을 가졌음을 보여준다.

[0113] 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스 컴퍼니로부터 입수가 가능한, 바닥 광택제인 로플렉스 3829, 포물레이션 N-29-1에 0.75 중량%의 수준으로 실시예 4를 첨가하였다. 실시예 4를 함유한 상태와 함유하지 않은 상태의 바닥 마감제의 습윤 및 레벨링 능력을 시험 방법 2에 따라 시험하였다. 그 결과가 표 6에 있다.

[0114] [표 6]

바닥 마감제에서의 레벨링 효과

| 코팅 | 0.75 중량%의 실시예 4 + 바닥 광택제 | 대조군 바닥 광택제 |
|-------|-----------------------------|------------|
| 첫 번째 | 3 | 2 |
| 두 번째 | 5 | 2 |
| 세 번째 | 5 | 1 |
| 네 번째 | 4.5 | 1 |
| 다섯 번째 | 4 | 1 |

[0115]

[0116] 표 6의 데이터는 상기 바닥 광택제에 대한 실시예 4의 첨가가 레벨링 효과를 증가시켰음을 보여준다.

[0117] 2 중량% 프로필렌 글리콜이 첨가된, 미국 캘리포니아주 풀러턴 소재의 비스타 페인트 코포레이션(Vista Paint Corporation)으로부터의 반광택 아크릴 라텍스 페인트에 실시예 4를 표 7에 나타난 양으로 첨가하였다. 실시예 4를 함유한 상태와 함유하지 않은 상태의 상기 페인트의 내블로킹성을 시험 방법 3에 따라 폴리에스테르 패널 상에서 시험하였다. 그 결과가 표 7에 있다.

[0118] [표 7]

반광택 라텍스 페인트에서의 내블로킹성

| 등급 | 등급 |
|-----------------------------|-----|
| 0.1 중량%의 실시예 4 + 라텍스 페인트 | 6.0 |
| 대조군 라텍스 페인트 | 4.8 |

[0119]

[0120] 표 7의 데이터는 상기 페인트에 대한 실시예 4의 첨가가 내블로킹성을 증가시켰음을 보여준다.

[0121] 2 중량% 프로필렌 글리콜이 첨가된, 미국 캘리포니아주 풀러턴 소재의 비스타 페인트 코포레이션으로부터의 반광택 아크릴 라텍스 페인트에 실시예 4를 표 8에 나타난 양으로 첨가하였다. 실시예 4를 함유한 상태와 함유하지 않은 상태의 상기 페인트의 은폐력을 시험 방법 4에 따라 시험하였다. 그 결과가 표 8에 있다.

[0122] [표 8]

반광택 라텍스 페인트에서의 은폐력

| 등급 | 콘트라스트 비 |
|-----------------------------|---------|
| 0.1 중량%의 실시예 4 + 라텍스 페인트 | 98% |
| 대조군 라텍스 페인트 | 93% |

[0123]

[0124] 표 8의 데이터는 실시예 4의 첨가가 상기 페인트의 은폐력을 증가시켰음을 보여준다.

실시예 8

[0125]

폴리에틸렌 글리콜 (40.0 g, 0.10 몰, $M_n = 400$), 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 26.6 g 0.10 몰), 및 NaH (0.48g, 0.02 몰)를 실시예 4에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. DMF를 60℃에서 회전 증발기에서 조(crude) 반응 혼합물로부터 제거하였다. 반응 혼합물을 200 ml의 물에 첨가하고, 이 혼합물을 분별 깔때기에서 에테르의 3개의 100 ml 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (41.8 g)을 제공하였다. 1H NMR (δ , d_6 -벤젠) 적분(실시예 4 참조)은 이러한 물질이 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$ (68 몰%)과 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xH$ (32 몰%)의 혼합물이라는 것과 일치하는 하이드록실 기의 전환을 보여주었다. 수성 층을 150 ml의 솔칸 365 mfc로 추출하였다. 솔칸 층을 분리하고 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (6.5 g)을 제공하였다. 1H NMR (δ , d_6 -벤젠) 적분(실시예 4 참조)은 이러한 물질이 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xH$ (74 몰%)와 미반응된 폴리에틸렌 글리콜 (26 몰%)의 혼합물이라는 것과 일치하는 하이드록실 기의 전환을 보여주었다. 위에서 제조된 실시예 8(솔칸 추출물)을 0.1%, 0.01%, 0.001%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 용액의 제조를 위한 중량은 이러한 물질이 82 중량%의 활성제 성분($CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xH$ 분획)이라는 주장에 기초하였다. 폴리에틸렌 글리콜 분획은 표면 장력의 감소에 기여하는 것으로 예상되지는 않는다. 그 결과가 표 9에 있다.

실시예 9

[0126]

폴리에틸렌 글리콜 (60.0 g, 0.10 몰, $M_n = 600$), 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 39.9 g, 0.15 몰), 및 NaH (0.48 g, 0.02 몰)를 실시예 4에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. DMF를 60℃에서 회전 증발기에서 조 반응 혼합물로부터 제거하였다. 반응 혼합물을 150 ml의 물에 첨가하고, 이 혼합물을 분별 깔때기에서 에테르의 2개의 150 ml 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (61.8 g)을 제공하였다. 1H NMR은 본질적으로 순수한 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xCF_2CHFOCF_2CF_2CF_3$ 을 보여주었다. 수성 층을 75 ml의 메탄올 (포밍(foaming)을 조절하기 위함)과 조합하고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (15.5 g)을 제공하였다. 1H NMR (δ , d_6 -벤젠) 적분(실시예 4 참조)은 이러한 물질이 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xH$ (37 몰%)와 미반응된 폴리에틸렌 글리콜 (63 몰%)의 혼합물이라는 것과 일치하는 하이드록실 기의 전환을 보여주었다. 이러한 물질 7 g을 20 ml의 포화 수성 NaCl 용액과 혼합하고, 10 ml의 솔칸 365 mfc로 3회 추출하였다. 탁한 솔칸 층을 분리하고, 조합하고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일을 제공하였으며, 오일을 최소량의 아세톤에 용해시키고 여과하여 잔류 NaCl을 제거하였다. 아세톤을 진공 상태에서 제거하여 오일을 제공하였다. 말단 기들에 고유한 피크들인 3.63 (m, OCH_2CH_2OH , 상대 면적 = 1.05), 3.71 (t, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOCF_3F_7$, 상대 면적 = 1.06), 5.55 (d, $^2J_{H-F} = 49$ Hz, $OCH_2CH_2OCF_2CFHOCF_3F_7$, 상대 면적 = 0.50)의 1H NMR (δ , d_6 -벤젠) 적분은 이러한 물질이 본질적으로 순수한 $CF_3CF_2CF_2OCFHCFCF_2O[CH_2CH_2O]_xH$ 이라는 것과 일치한다. 위에서 제조된 실시예 9 (솔칸 추출물)를 0.1%, 0.01%, 0.001%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 9에 있다.

실시예 10

[0127]

폴리에틸렌 글리콜 (100.0 g, 0.10 몰, $M_n = 1000$), 퍼플루오로프로필비닐 에테르 (PPVE, 63.8 g, 0.24 몰), 및 NaH (0.48 g, 0.02 몰)를 실시예 4에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. DMF를 60℃에서 회전 증발기에서 조 반응 혼합물로부터 제거하였다. 반응 혼합물을 200 ml의 물에 첨가하고, 이 혼합물을 분별 깔때기에서 에테르의 3개의 100 ml 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (14.7 g)을 제공하였다. 1H NMR (δ , d_6 -벤젠)은 약 5.5 ppm에서 $OCH_2CH_2OCF_2CFHOCF_3F_7$ 영역에서 예상밖의 가외의 세트의 피크들을 보여주었다. 3회의 추가의 에테르 추출(3 x 100 ml)을 수성 층에서 행하였다. 조합된 두 번째와 세 번째 추출은 20 g의 오일을 생성하였으며, 네

번째의 추출은 7.9 g의 오일을 생성하였다. 두 번째, 세 번째 및 네 번째 추출의 ^1H NMR (δ , d_6 -벤젠)은 본질적으로 순수한 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 를 보여주었는데, 이때 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$ 에 대해서는 단일 세트의 피크들을 가졌고, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 말단 기에 대해서는 3.60에서 피크가 거의 검출될 수 없었다. 위에서 제조된 실시예 10 (네 번째 에테르 추출물)을 0.1%, 0.01%, 0.001%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 9에 있다.

[0128] [표 9]

| 실시예 | 표면 장력 nN/M 0.1 중량% | 표면 장력 nN/M 0.01 중량% | 표면 장력 nN/M 0.001 중량% |
|-----|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 8 | 21.7 | 23.9 | 41.3 |
| 9 | 20.6 | 21.8 | 25.4 |
| 10 | 23.0 | 23.3 | 26.8 |

[0129]

[0130] 표 9의 데이터는 실시예 8 내지 실시예 10이 0.1 중량% 내지 0.001 중량%의 낮은 농도에서, 통상적으로 20°C에서 72.8 mN/M인 물의 표면 장력을 낮추는 데 각각 효과적이었음을 보여준다.

실시예 11

[0131]

테트라에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르 (14.56 g, 0.070 몰), 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE, 21.3 g, 0.08 몰), 및 NaH (0.17 g, 0.007 몰)를 실시예 1에 따라 100 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. 조 반응 혼합물을 400 ml의 물에 붓고 300 ml의 다이에틸 에테르의 2개의 분액으로 추출하였다. 조합된 에테르 추출물을 MgSO_4 상에서 건조시키고, 회전 증발기에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (28 g)을 제공하였다. ^1H NMR (δ , d_6 -아세톤): 3.03 (s, OCH_3 , 3.03H), 3.5, 3.6, 3.75 (t, m, t, CH_2), 4.18 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 1.98H), 6.61 (d, $^2J_{\text{H-F}} = 56$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$). CH_3 및 PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 정량적이다. 상기와 같이 제조된 실시예 11을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 10에 있다.

실시예 12

[0132]

폴리(에틸렌 글리콜) 모노-메틸 에테르 (27.5 g, 0.05 몰, $M_n = 550$), 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE, 15.96 g, 0.06 몰), 및 NaH (0.12 g, 0.005 몰)를 실시예 1에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. 조 반응 혼합물을 500 ml의 물에 붓고 300 ml의 다이에틸 에테르의 2개의 분액으로 추출하였다. 염수를 첨가하여 층들의 분리를 개선시켰다. 조합된 에테르 추출물을 MgSO_4 상에서 건조시키고, 쿠겔로에서 진공 상태에서 농축시켜 오일 (30.7 g), 즉 하기 구조 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCFHCF}_2\text{O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-CH}_3$ 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 모노-플루오르화 알킬 에테르를 제공하였다. ^1H NMR (δ , d_6 -벤젠): 3.11 (s, OCH_3 , 3.1H), 3.27 - 3.44 (m, CH_2), 3.71 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 1.9H), 5.53 (d, $^3J_{\text{H-F}} = 47$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$, 0.94H). CH_3 및 PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 정량적이었다. 상기와 같이 제조된 실시예 12를 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 10에 있다.

실시예 13

[0133]

폴리(에틸렌 글리콜) 모노-메틸 에테르 (37.5 g, 0.05 몰, $M_n = 750$), 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE, 15.96 g, 0.06 몰), 및 NaH (0.12 g, 0.005 몰)를 실시예 1에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. 용매를 150°C에서 고진공 쿠겔로 증류에 의해 조 반응 혼합물로부터 제거하여 고형물 (44.7 g), 즉 하기 구조 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCFHCF}_2\text{O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-CH}_3$ 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 모노-플루오르

화 알킬 에테르를 제공하였다. ^1H NMR (δ , d_6 -벤젠): 2.86 (bs, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.12 (s, OCH_3 , 3H), 3.28 - 3.46 (m, CH_2), 3.62 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.72 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 0.834H), 5.57 (d, $^2J_{\text{H-F}} = 54$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CFHOC}_3\text{F}_7$, 0.366H). CH_3 및 PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 40%였다. 상기와 같이 제조된 실시예 13을 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 10에 있다.

실시예 14

폴리(에틸렌 글리콜) 모노-메틸 에테르 (50 g, 0.025 몰, $M_n = 2000$), 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE, 8.0 g, 0.03 몰), 및 NaH (0.06 g, 0.0025 몰)를 실시예 1에 따라 80 ml의 무수 DMF (알드리치 슈어/시일™) 중에서 반응시켰다. 반응 혼합물을 500 ml의 물에 붓고, 혼합물을 CHCl_3 의 2개의 300 ml 분액으로 추출하였다. 용매를 140°C 에서 고진공 쿠겔로 증류에 의해 추출물로부터 제거하여 백색 고형물 (54.3 g), 즉 하기 구조 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCFHCF}_2\text{O-}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{-CH}_3$ 을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 모노-메틸 모노-플루오르화 알킬 에테르를 제공하였다. ^1H NMR (δ , d_6 -아세톤): CH_3 및 PPVE 말단 기들로 인한 고유 피크들(실시예 11)의 적분에 기초하여, 하이드록실 기의 전환은 72%였다. 상기와 같이 제조된 실시예 14를 0.1%의 중량%로 물에 용해시키고, 시험 방법 1에 따라 표면 장력에 대하여 시험하였다. 그 결과가 표 10에 있다.

표 10

| 실시예 | 표면 장력 nN/M |
|-----|---------------|
| 11 | 22.3 |
| 12 | 22.2 |
| 13 | 21.7 |
| 14 | 34.7 |

표 10의 데이터는 실시예 11 내지 실시예 14가 통상적으로 20°C 에서 72.8 mN/M인 물의 표면 장력을 낮추는 데 각각 효과적이었음을 보여준다.