



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0077002
 (43) 공개일자 2011년07월06일

(51) Int. Cl.

C07C 323/39 (2006.01) *C07C 317/38* (2006.01)*C08K 5/06* (2006.01) *C08G 65/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7011515

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년10월21일

심사청구일자 **없음**

(85) 번역문제출일자 2011년05월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/061416

(87) 국제공개번호 WO 2010/048248

국제공개일자 2010년04월29일

(30) 우선권주장

12/255,067 2008년10월21일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون
마켓 스트리트 1007

(72) 별명자

퍼피, 피터, 마이클

미국 19317 펜실베니아주 체스 포드 몬트바드 드
라이브 16

라그하반필라이, 아닐쿠마르

미국 19810 엘라웨이주 월밍تون 엔. 록필드 드라이
브 3322

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

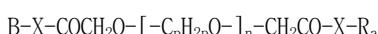
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제

(57) 요 약

화학식 1의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제:

[화학식 1]



여기서,

B는 M 또는 R_a이고,

M은 이온화 가능한 수소, 암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며,

p는 약 2 내지 약 4이고,

n은 약 5 내지 약 43이며,

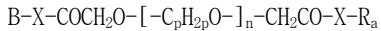
각각의 X는 독립적으로 NR, SCH₂CH₂NR, SO₂NRCH₂CH₂NR 또는 SO₂CH₂CH₂NR이고;R은 수소, 또는 선형 또는 분지형 알킬기 C_bH_(2b+1)이며, 여기서 b는 1 내지 약 18이고,R_a는 R_f(CH₂CF₂)_d-(C_gH_{2g})-; R_f(OCF₂CF₂)_r-(C_gH_{2g})-; R_fOY-;R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_k-; R_f(C_gH_{2g})-; 또는 H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-O이며;Y는 CFHCF₂O(C_wH_{2w})-; 또는 CF(CF₃)CONH-(C_gH_{2g})-O이고;각각의 R_f는 독립적으로 C_cF_(2c+1)이며, 여기서 c는 1 내지 약 6이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 (1)의 화합물 또는 그의 혼합물:

[화학식 (1)]



여기서,

B는 M 또는 R_a이고,

M은 이온화 가능한 수소, 암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며,

p는 약 2 내지 약 4이고,

n은 약 5 내지 약 43이며,

각각의 X는 독립적으로 NR, SCH₂CH₂NR, SO₂NRCH₂CH₂NR, 또는 SO₂CH₂CH₂NR이고,

R은 수소, 또는 선형 또는 분지형 알킬기 C_bH_(2b+1)이고, 여기서 b는 1 내지 약 18이고,

R_a는 R_f(CH₂CF₂)_d-(C_gH_{2g})-; R_f(OCF₂CF₂)_r-(C_gH_{2g})-; R_fOY-;

R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_k-; R_f(C_gH_{2g})-; 또는

H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-○]며;

Y는 CFHCF₂O(C_wH_{2w})-; 또는 CF(CF₃)CONH-(C_gH_{2g})-○]고;

각각의 R_f는 독립적으로 C_cF_(2c+1)이고, 여기서 c는 1 내지 약 6이고;

d는 1 내지 약 3이고;

g는 1 내지 약 4이고;

s는 0 또는 1이며;

r은 1 내지 약 4이고;

h는 1 내지 약 6이고;

w는 약 2 내지 약 12이고;

i, j 및 k는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이며; 다만, R_f(CH₂)_h[(CF₂CF₂)_i(CH₂CH₂)_j]_k- 내의 탄소 원자의 총수는 약 8 내지 약 22이다.

청구항 2

제1항에 있어서, n이 약 6 내지 약 32이고, X가 NR 또는 SCH₂CH₂NR인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R_a가 R_f(C_gH_{2g})-○이고, R_f가 C_cF_(2c+1)이며, 여기서 c가 4 또는 6이고, g가 1 또는 2인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R_a가 R_f(CH₂CF₂)_d-(C_gH_{2g})-○이고; R_f가 C_cF_(2c+1)이며, 여기서 c가 4 또는 6이고; d가 1 또는 2이며; g가 2인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, R_a 가 $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_gH_{2g})-s$ 이고; R_f 가 $C_cF(2c+1)$ 이며, 여기서 c 가 2 또는 3이고; s 가 0이며; r 이 1, 2 또는 3이고; g 가 2인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, R_a 가 R_fOY-o 이고; R_f 가 $C_cF(2c+1)$ 이며, 여기서 c 가 1, 2 또는 3이고; Y 가 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$, 또는 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ 이며; w 가 2, 3 또는 4이고; g 가 2인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, R_a 가 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-s$ 이고; R_f 가 $C_cF(2c+1)$ 이며, 여기서 c 가 1, 2, 또는 3이고; h 가 2이며; k 가 1, 2 또는 3이고; i 및 j 가 각각 1이며, X 가 0 또는 SCH_2CH_2O 인 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 물 중의 0.1 중량%의 농도에서 표면 장력이 약 21 mN/M 미만인 화합물 또는 그의 혼합물.

청구항 9

제1항의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하여, 액체의 표면 거동을 변경하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 표면 거동이 습윤, 침투, 확산, 평활, 유동, 분산, 반발, 이형, 윤활, 식각, 결합, 안정화, 및 표면 장력의 저감으로 구성된 군으로부터 선택되며, 액체가 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제, 유동 조절제, 필름 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 식각 용액, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제, 행굼 보조제, 광택제, 개인 관리 조성물, 건조제, 대전 방지제, 바닥 마감제 또는 접합제인 방법.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드, 및 계면활성제로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

대부분의 구매 가능한 플루오르화 계면활성제는 전기화학적 플루오르화 또는 텔로머화(telomerization)를 통하여 생성된다. 전기화학적 플루오르화는 불소 공급원으로서 무수 플루오르화수소산을 이용한다. 그러나, 산업적으로 생성된 플루오르화수소산은 불순물을 포함하며; 이로 인해 이들 불순물을 제거하기 위한 추가의 복잡한 방법의 사용이 요구된다.

[0003]

텔로머화 방법은 출발 물질로서 테트라플루오로에틸렌을 사용한다. 그러나, 테트라플루오로에틸렌은 유해하고 고가인 중간체로서 이용가능성이 제한적이다. 텔로머화 산물은, 전형적으로 약 4 내지 약 20개 탄소의 쇠 길이를 포함하는, 상이한 탄소 쇠 길이의 분포를 포함하는 동족체의 혼합물을 포함한다. 그러므로, 다양한 길이의 혼합물이 아닌 고정된 길이의 플루오르화 탄소 쇠를 포함하는 플루오르화 계면활성제를 생성시키기 위해서는, 문헌[Erik Kiss, "Fluorinated Surfactants, Synthesis-Properties-Applications"]에 기술된 바와 같이 텔로머화 산물의 일부 순차적 분리가 요구된다. 예를 들어, 미국 특히 제6,537,662호는 임의의 첨가제 중 하나로서 방오 방사 마감제 조성물(soil-resistant spin finish composition)에 혼입시킬 수 있는 플루오로케미칼을 개시한다. 플루오로케미칼 첨가제는 플루오로케미칼 폴리옥시에틸렌 다이아미드를 포함한다.

[0004]

더 긴 퍼플루오로알킬 쇠를 포함하는 상기의 플루오르화 계면활성제를 사용하는 이점이 있다. 예를 들어, 문헌[Koji Honda et al., "Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films" Macromolecules (2005), 38(13), 5699-5705]은, 적어도 8개 탄소의 퍼플루오로알킬 쇠의 배향은 평행 입체배치(parallel configuration)로 유지되는 반면에 6개 미만의 탄소를 포

함하는 퍼플루오로알킬 쇄에서는 재배향이 일어남을 교시한다. 이러한 재배향은 표면 거동의 변경을 위한 성능 효과를 감소시킨다. 또한, 플루오르화 계면활성제의 가격은 화합물을 내에 혼입된 불소의 양에 의해 주로 결정된다. 그러므로, 텔로머가 아닌 플루오르화 케미칼로부터 제조될 수 있는 플루오르화 계면활성제를 얻는 것이 바람직하다. 더 짧은 플루오르화 쇄 또는 플루오르화 기를 포함하면서도 표면 거동의 변경을 위한 본질적으로 동일하거나 오히려 우월한 성능을 여전히 제공하는 플루오르화 계면활성제를 얻는 것이 또한 바람직하다. 표면 장력을 저감하고, 액체에 낮은 표면 장력, 낮은 계면 표면 장력(interfacial surface tension) 값 및 낮은 임계 미셀 농도(critical micelle concentration)를 제공하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명은 이러한 플루오르화 계면활성제를 제공한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 화학식 (1)의 화합물을 포함한다:
- [0006] [화학식 (1)]
- [0007] $B-X-COCH_2O-[C_pH_{2p}O-]_n-CH_2CO-X-R_a$
- [0008] 여기서,
- [0009] B는 M 또는 R_a 이고,
- [0010] M은 이온화 가능한 수소, 암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며,
- [0011] p는 약 2 내지 약 4이고,
- [0012] n은 약 5 내지 약 43이며,
- [0013] 각각의 X는 독립적으로 NR, SCH_2CH_2NR , $SO_2NRCH_2CH_2NR$ 또는 $SO_2CH_2CH_2NR$ 이고;
- [0014] R은 수소, 또는 선형 또는 분지형 알킬기 $C_bH_{(2b+1)}$ 이며, 여기서 b는 1 내지 약 18이고,
- [0015] R_a 는 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$; R_fOY- ;
- [0016] $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; $R_f(C_gH_{2g})-$; 또는 $H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-$ 이며;
- [0017] Y는 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$; 또는 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ 이고;
- [0018] 각각의 R_f 는 독립적으로 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c는 1 내지 약 6이고;
- [0019] d는 1 내지 약 3이며;
- [0020] g는 1 내지 약 4이고;
- [0021] s는 0 또는 1이며;
- [0022] r은 1 내지 약 4이고;
- [0023] h는 1 내지 약 6이며;
- [0024] w는 약 2 내지 약 12이고;
- [0025] i, j 및 k는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이며; 다만, $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ 내의 탄소 원자의 총수는 약 8 내지 약 22이다.
- [0026] 본 발명은 상기와 같은 화학식 (1)의 화합물 또는 그의 혼합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하여 액체의 표면 거동을 변경시키는 방법을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 명세서에서 상표는 대문자로 나타낸다.

- [0028] 본 명세서에서 용어 "트윈-테일드(twin-tailed) 계면활성제"는 단일 연결 친수성 기에 부착된 2개의 소수성 기를 가진 계면활성제를 기술하기 위해 사용된다. 2개의 소수성 기는 동일("대칭 트윈-테일드 계면활성제"로 표기함)하거나 상이("혼성(hybrid) 트윈-테일드 계면활성제"로 표기함)할 수 있다.
- [0029] 본 발명은 플루오르화 기 내에 6개 이하의 탄소를 가진 플루오르화 기를 포함하는 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제를 제공한다. 의외로, 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 물 중의 0.1 중량%에서 21 mN/m 미만, 바람직하게는 물 중의 0.1 중량%의 농도에서 20 mN/m 미만의 매우 낮은 표면 장력을 제공하며, 또한 낮은 CMC 값을 가진다. 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 트윈-테일(twin-tail) 계면활성제로서, 이는 차례로 소수성 기, 친수성 기, 및 바람직하게는 제2 소수성 기를 포함한다. 이러한 트윈-테일, 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는, 표면 거동의 변경, 전형적으로 표면 장력의 저감을 위해 유용하며, 코팅, 세정제, 오일 분야 및 다른 여러 응용과 같은 다양한 응용에 사용될 수 있다. 본 계면활성제는 또한 습윤(wetting), 평활(leveling), 블로킹 방지(antiblocking), 발포(foaming) 등을 포함하는 여러 응용에 유용하다.
- [0030] 본 발명의 화학식 (1)의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 적어도 하나의 소수성 부분, 바람직하게는 2개의 소수성 부분을 포함하며, 이는 상기와 같이 부분적으로 플루오르화된 Ra 기를 포함한다. 본 발명의 화합물은 또한 수용성 친수성 부분을 포함한다. 본 발명의 계면활성제는 전기적 전하를 지니고 있지 않은 비이온 계면활성제이며, 고도의 극성 기, 폴리옥시에틸렌, 다양한 길이의 $-[-C_pH_{2p}O-]_n$ 의 존재에 의해 수용해도가 부여된다. n 값이 증가할 경우, 이러한 계면활성제의 수용해도가 증가하는 경향이 있다. 수성 매질 시스템에서, 표면 활성은 친수성 및 친수성 성분 사이의 균형에 의해 제어된다.
- [0031] 표면 거동의 변경에 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드를 포함하는 계면활성제를 사용하는 이점 중의 하나는, 감소된 불소 함량을 가진 감소된 농도의 플루오르화 계면활성제를 사용하면서도 동일하거나 오히려 우월한 성능을 달성함으로써 "불소 효율(fluorine efficiency)"을 증가시키는 것이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "불소 효율"은, 최소량의 플루오로계면활성제를 사용하여 기재에 적용될 때 목적하는 표면 효과 또는 표면 특성을 얻거나, 동일한 수준의 불소를 사용하여 더 우수한 성능을 얻는 능력을 의미한다. 추가로, 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 더 짧은 플루오르화 쇄 또는 플루오르화 기를 포함하며, 의외로 이는 더 긴 플루오르화 쇄를 포함하는 종래의 계면활성제와 비교할 때 표면 거동의 변경에 있어서 본질적으로 동일하거나 오히려 우월한 성능을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 화학식 (1)의 구조를 가진다:
- [0033] [화학식 (1)]
- [0034] $B-X-COCH_2O-[C_pH_{2p}O-]_n-CH_2CO-X-R_a$
- [0035] 여기서,
- [0036] B는 M 또는 R_a 이고,
- [0037] M은 이온화 가능한 수소, 암모늄, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이며,
- [0038] p는 약 2 내지 약 4이고,
- [0039] n은 약 5 내지 약 43이며,
- [0040] 각각의 X는 독립적으로 NR, SCH_2CH_2NR , $SO_2NRCH_2CH_2NR$ 또는 $SO_2CH_2CH_2NR^{\ominus}$ 이고;
- [0041] R은 수소, 또는 선형 또는 분지형 알킬기 $C_bH_{(2b+1)}$ 이며, 여기서 b는 1 내지 약 18이고,
- [0042] R_a 는 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$; R_fOY- ;
- [0043] $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; $R_f(C_gH_{2g})-$; 또는
- [0044] $H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-\ominus$ 며;
- [0045] Y는 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$; 또는 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-\ominus$ 이고;

- [0046] 각각의 R_f 는 독립적으로 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 1 내지 약 6이고;
- [0047] d 는 1 내지 약 3이며;
- [0048] g 는 1 내지 약 4이고;
- [0049] s 는 0 또는 1이며;
- [0050] r 은 1 내지 약 4이고;
- [0051] h 는 1 내지 약 6이며;
- [0052] w 는 약 2 내지 약 12이고;
- [0053] i , j 및 k 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이며; 다만, $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k^-$ 내의 탄소 원자의 총수는 약 8 내지 약 22이다.
- [0054] 화학식 (1)의 바람직한 화합물은 n 이 약 6 내지 약 32인 것들, 더욱 바람직하게는 n 이 약 6 내지 약 30인 것들, 및 더욱 바람직하게는 n 이 10 내지 12인 것들을 포함한다. X 가 NR 또는 SCH_2CH_2NR 인 것들 또한 바람직하다. 화학식 (1)의 화합물의 바람직한 구현예는, R_a 가 $R_f(C_8H_{2g})$ -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 4 또는 6이고, g 는 1 또는 2인 것들이다. 화학식 (1)의 화합물의 바람직한 구현예는, R_a 가 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_8H_{2g})$ -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 4 또는 6이고, d 는 1 또는 2이며, g 는 2인 것들이다. R_a 가 $R_f(OCF_2CF_2)_r(C_8H_{2g})$ -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 2 또는 3이고, s 는 0이며, r 은 1, 2 또는 3이고 g 는 2인 화합물 또한 바람직하다. 화학식 (1)의 화합물의 다른 바람직한 구현예는, R_a 가 $R_f(OCF_2CF_2)_r(C_8H_{2g})$ -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 3이고, s 는 1이며, r 은 1이고, g 는 2인 것들이다. R_a 가 R_fOY -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 1, 2 또는 3이고, Y 는 $CFHCF_2O(C_8H_{2w})$ -이며, w 는 2, 3 또는 4인 화학식 (1)의 화합물 또한 바람직하다. 추가의 바람직한 화합물은, R_a 가 R_fOY -이며, R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 3이고, Y 는 $CF(CF_3)CONH-(C_8H_{2g})$ -이며, g 는 2인 화학식 (1)의 화합물이다. R_a 가 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k^-$ 이며; R_f 가 $C_cF_{(2c+1)}$ 이며, 여기서 c 는 1, 2, 또는 3이고, h 는 2이며, k 는 1, 2 또는 3이고, i 및 j 는 각각 1이며, X 가 0 또는 SCH_2CH_2O 인 화학식 (1)의 화합물 또한 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 화학식 (1)의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드는, 실온에서 다이사이클로헥실카보다이아미드(DCC: dicyclohexyl carbodiimide) 또는 1-[3-(다이메틸아미노)프로필]-3-에틸카보다이아미드 하이드로클로라이드(EDCI: 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide hydrochloride)와 같은 커플링제의 존재하에 카복실산을 아민과 반응시킴으로써 합성된다. 다이아미드는 또한, p-톨루엔솔폰산과 같은 산 촉매와 함께 카복실산을 아민과 환류시킴으로써 제조할 수 있다. 대안적으로, 카복실산을 상응하는 산 클로라이드로 변환할 수 있으며, 염기(Et_3N)의 존재하에 산 클로라이드가 아민과 반응하면 아미드가 생성된다.
- [0056] 분자량이 약 M_w 250, 400, 600, 1000 및 1450인 폴리알킬렌 글리콜 다이카복실산이 아미드의 합성에 사용된다. M_w 250 및 600의 폴리알킬렌 글리콜 다이카복실산은 구매 가능하나(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)), M_w 400, 1000 및 1450은 상용하는 폴리알킬렌 글리콜을 존스 시약(Jones reagent)으로 산화시키거나(Lele, B. S.; Kulkarni, M. G., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 883-890, 1008) 미국 특허 제3,929, 873호(1975)에 개시된 바와 같이 글리콜을 산화시킴으로써 문헌 방법에 의해 합성된다. n 이 약 6 내지 약 32, 특히 n 이 6, 10, 20 또는 30인, 화학식 $HOOCCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOH$ 의 다이카복실산이 바람직하다.
- [0057] 예를 들어, 반응 중에 수소 하나가 제거된 후에 화학식 (1)의 R_a-X 에 상응하는 하기의 아민 중 적어도 하나와 폴리알킬렌 글리콜 다이카복실산을 반응시킴으로써 화학식 (1)의 화합물이 제조된다.
- [0058] $CF_3CF_2CF_2CF_2-CH_2CH_2-NH_2$,
- [0059] $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-CH_2CH_2-NH_2$,

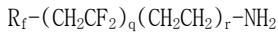
- [0060] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0061] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0062] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0063] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂–NH₂,
- [0064] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂–NH₂,
- [0065] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0066] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0067] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0068] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂CF₂CH₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0069] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CF₂CH₂CF₂–CH₂CH₂–NH₂,
- [0070] CF₃CF₂CF₂–O–CF₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0071] CF₃CF₂–O–CF₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0072] CF₃–O–CF₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0073] CF₃CF₂CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂–NH₂,
- [0074] CF₃CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂–NH₂,
- [0075] CF₃–O–CHFCF₂OCH₂CH₂–NH₂,
- [0076] CF₃CF₂CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0077] CF₃CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂– NH₂,
- [0078] CF₃–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0079] CF₃CF₂CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0080] CF₃CF₂–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0081] CF₃–O–CHFCF₂OCH₂CH₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0082] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂–S–CH₂CH₂–NH₂,
- [0083] CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂–S–CH₂CH₂–NH₂,
- [0084] CF₃CF₂CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0085] CF₃CF₂CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0086] CF₃CF₂CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂CF₂CH₂CH₂–NH₂,
- [0087] CF₃CF₂CF₂–O–CF(CF₃)–CONH–CH₂CH₂–NH₂,
- [0088] CF₃CF₂CF₂–O–CF(CF₃)–CONCH₃–CH₂CH₂–NH₂,
- [0089] CF₃CF₂CF₂CF₂–CH₂CH₂–SO₂NH–CH₂CH₂–NH₂,

- [0090] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0091] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0092] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0093] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0094] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0095] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0096] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0097] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0098] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0099] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0100] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0101] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0102] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0103] $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0104] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0105] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0106] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0107] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0108] $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0109] $\text{F}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_q[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k-\text{NH}_2$, 및
- [0110] $\text{F}(\text{CF}_2)_m(\text{CH}_2)_q[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$.
- [0111] 본 발명에 사용된 플루오르화 아민의 일부 상기 예는 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니; 사우스 캐롤라이나주 콜럼비아 소재의 매트릭스 사이언티픽(Matrix Scientific); 또는 델라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 누르 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)로부터 이용가능하다. 다른 아민의 제조는 하기에 기술된다:
- [0112] Ra가 $\text{H}(\text{C}_c\text{F}_{2c})-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 및 $\text{R}_f-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 인 화학식 (1)의 화합물은 용이하게 이용가능한 요오다이드로부터 상응하는 주지의 합성 방법을 사용하는 합성에 의해 이용가능하다. 예를 들어, 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬 아민은, 상응하는 요오다이드로부터, 소듐 아자이드로 처리한 후에 라니(Raney) Ni를 사용하여 환원시킴으로써 문헌 방법 [Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A.. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117]에 기술된 바와 같이 합성된다. 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*, 3*H*, 3*H*-퍼플루오로노닐 아민은, 3-퍼플루오로헥실프로파이트릴을 라니-Ni로 수소화함으로써 얻어졌다(Qiu, W., 미국 특허 제6054615호). 2-(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬티오)에틸아민은 문헌[Rondestvedt, C.S., Jr.; et al, J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]에 기술된 바와 같이 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬 요오다이드와 2-아미노에탄티올의 반응에 의해 제조된다. 유사한 방식으로, 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬 요오다이드와 3-아미노프로판티올 또는 4-아미노부탄티올의 반응은 각각 상응하는 3-(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬티오)프로필아민 및 4-(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-퍼플루오로알킬티오)부틸아민을 제공한다. 유

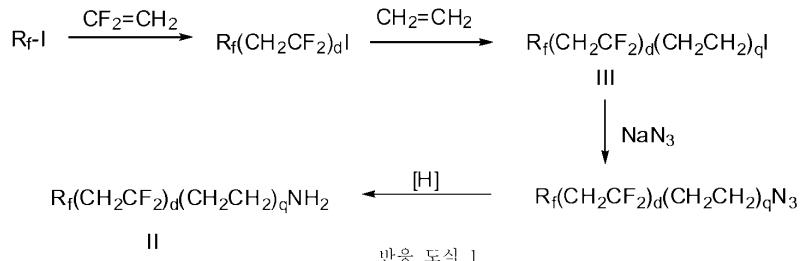
사한 방식으로 더 고급의 ω -아미노알킬티을 동족체를 처리할 수 있다.

[0113] R_f - $(CH_2CF_2)_d(C_6H_{2g})$ -를 포함하는 화학식 (1)의 화합물(여기서, d는 1 내지 3이고 g는 1 내지 4임)은 화학식 (II) 유형의 플루오르화 아민으로부터 제조된다:

[화학식 (II)]



[0116] 여기서 R_f 는 2 내지 6개 탄소 원자를 가진 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬기이고, 아래 첨자 q는 1 내지 3의 정수이며, r은 1 내지 2이다. 이들 아민은 반응 도식 1에 따른 합성에 의해 이용가능하며, 여기서 R_f 및 d는 화학식 (1)에 정의된 바와 같고, q는 1 또는 2이다.

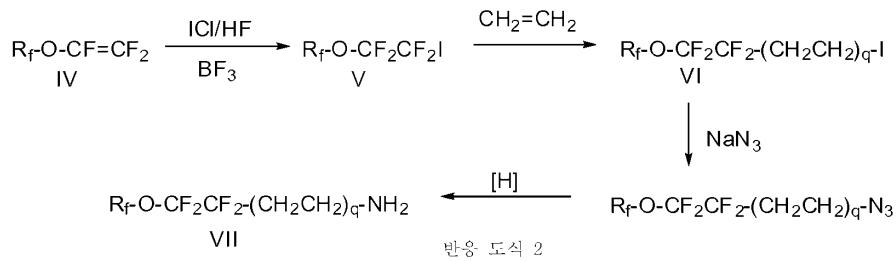


[0117]

[0118] 비닐리덴 플루오라이드와 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 요오다이드의 반응은 구조 $R_f-(CH_2CF_2)_dI$ 의 화합물을 생성시키며, 여기서 d는 1 이상이고 R_f 는 C_1 내지 C_6 퍼플루오로알킬기이다. 예를 들어, 문헌[Balague, et al, "Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides", J. Fluorine Chem. (1995), 70(2), 215-23]을 참조한다. 특정 텔로머 요오다이드를 분별 종류에 의해서 단리한다. 텔로머 요오다이드는 미국 특허 제3,979,469호에 기술된 방법에 의해 에틸렌으로 처리되어 텔로머 에틸렌 요오다이드(반응 도식 1의 III)(여기서, q는 1 내지 3 이상임)을 제공한다. 이어서, NaN_3 를 사용하여 아자이드로 변환한 후에 라니-Ni를 사용하여 촉매적 수소화함으로써 요오다이드(III)을 상응하는 아민으로 변환한다.

[0119]

$R_f(OCF_2CF_2)_r(C_6H_{2g})$ -기를 포함하는 화학식 (1)의 화합물은, 하기 일련의 반응에 의해 이용가능한 화학식 $R_fOCF_2CF_2-CH_2CH_2NH_2$ 유형의 전구체 플루오르화 아민으로부터 얻어진다(여기서 R_f 는 1 내지 3개의 산소 원자가 임의로 개입된 선형 또는 분지형의 C_1 내지 C_6 퍼플루오로알킬이고 q는 1 내지 3의 정수임):



[0120]

[0121] 상기 반응 도식 2의 화학식 V의 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드는, 퍼플루오로-n-프로필 비닐 에테르로부터 반응 도식 2의 화학식 V의 화합물의 제조를 개시하는 미국 특허 제5,481,028호에 기술된 방법에 의해 제조될 수 있다. 상승된 온도 및 압력에서 반응 도식 2의 화학식 V의 퍼플루오알킬 에테르 요오다이드를 과량의 에틸렌과 반응시킨다. 에틸렌의 첨가는 열적으로 수행될 수 있지만, 적합한 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 촉매는 벤조일 퍼옥사이드, 아이소부티릴 퍼옥사이드, 프로피오닐 퍼옥사이드 또는 아세틸 퍼옥사이드와 같은 퍼옥사이드 촉매이다. 더욱 바람직하게는, 퍼옥사이드 촉매는 벤조일 퍼옥사이드이다. 반응 온도는 한정적이지 않지만, 110°C 내지 130°C 범위의 온도가 바람직하다. 반응 시간은 촉매 및 반응 조건에 따라 달라질 수 있으나, 통상적으로 24 시간이 적당하다. 산물은 최종 산물로부터 미반응 출발 물질을 분리하는 임의의 수단에 의해 정제되지만, 종류가 바람직하다. 퍼플루오로알킬 에테르 요오다이드 몰당 약 2.7 몰의 에틸렌, 110°C의 온도 및 자생 압력, 24시간의 반응 시간을 사용하고 산물을 종류에 의해 정제하여 이론적으로 최대 80%

의 만족스러운 수율이 얻어졌다. 이어서, NaN_3 를 사용하여 아자이드로 변환한 후에, 라니-Ni를 사용하여 촉매적 수소화함으로써, 반응 도식 2의 화학식 VI의 퍼플루오로알킬에테르 에틸렌 요오다이드를 상응하는 아민 VII로 변환한다.

[0122] $\text{R}_f\text{OCFHCFC}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})$ -기를 포함하는 화학식 (1)의 화합물(여기서 w 는 약 2 내지 약 12임)은, 화학식 $\text{R}_f\text{OCFHCFC}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})\text{NH}_2$ 의 아민으로부터 제조된다. 플루오르화 비닐 에테르를 2-요오도에탄올 또는 3-요오도프로판 올과 반응시킨 다음에 요오다이드를 아자이드로 변환한 후, 아민으로 환원함으로써 상기 아민을 제조한다. 상기 반응에 사용되는 플루오르화 비닐 에테르는 다양한 방법에 의해 제조된다. 이러한 방법에는 금속 카보네이트의 정지층(stationary bed); 건조된 금속 카보네이트로 충전되고, 튜브를 통하여 이동하는 스크루 블레이드(screw blade)가 장착된 관형 반응기; 또는 금속 카보네이트의 유동층(fluidized bed)에서 2-알콕시프로피오닐 플루오라이드를 반응시킴으로써 플루오르화 비닐 에테르를 제조하는 단계가 포함된다. 미국 특히 출원 제 2007/0004938호는, 중간체인 카복실레이트의 탈카복실화 온도를 초과하는 온도에서 교반층(stirred bed) 반응기에서 무수 조건 하에 2-알콕시프로피오닐 플루오라이드를 금속 카보네이트와 반응시킴으로써 플루오르화 비닐 에테르를 생성하는, 플루오르화 비닐 에테르를 생성하는 방법을 기술한다. 바람직한 에테르는 화학식 $\text{R}_f-\text{CF}=\text{CF}_2$ (여기서 R_f 는 2 내지 6개 탄소의 퍼플루오로알킬임)으로 나타내는 것들을 포함한다. 사용하기에 적합한 플루오르화 비닐 에테르의 예는 $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 및 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 를 포함하며, 이들 각각은 멜라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 이용가능하다.

[0123] $\text{R}_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})$ -기를 포함하는 화학식 (1)의 화합물은, 화학식 $\text{R}_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})\text{NH}_2$ (여기서 R_f 및 g 는 화학식 (1)에 정의된 바와 같음)를 가진 플루오르화 아민을 사용하여 제조한다. 상응하는 플루오르화 아실 플루오라이드를 과량의 다이아민과 반응시켜 이들 플루오르화 아민을 제조한다. 바람직한 플루오라이드는 2 내지 6개 탄소를 가진 퍼플루오로알킬기를 포함하는 것들이다. 이 반응은 약 -30°C 내지 약 40°C 의 온도, 바람직하게는 약 5°C 내지 약 25°C 에서 수행된다. 이 반응에 적합한 용매는 테트라하이드로퓨란, 메틸 아이소부틸 케톤, 아세톤, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , 또는 2-메톡시에틸 에테르, 다이에틸 에테르를 포함한다.

[0124] $\text{R}_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k$ -기를 포함하는 화학식 (1)의 화합물은, 화학식 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{NH}_2$ (여기서 R_f 는 C_2 내지 C_6 퍼플루오로알킬이고, 아래 첨자 h 는 1 내지 약 6이며, 아래 첨자 i , j 및 k 는 각각 독립적으로 1, 2, 3 또는 그의 혼합임)의 플루오르화 아민의 제조에 의해 얻어진다. 이들 아민은, 하이드라진 하이드레이트 및 Ni-라니를 사용하는 환원에 의해 올리고머성 아자이드로부터 개질된 문현 방법[Trabelsi, H.; Szoenyi, F.; Michelangeli, N.; Cambon, A. J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117]에 따라 제조된다. 올리고머 아자이드로부터 아민으로의 변환은 60° 에서 12 시간 동안 하이드라진 하이드레이트/Ni-라니 및 소듐 아자이드를 사용하여 1:1 물 및 에탄올을 포함하는 혼합 용매 시스템에서 수행된다.

[0125] 본 발명의 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 의 황-포함 아민은, 2-아미노에탄티올을 사용하는 대체 반응에 의해 올리고머성 요오다이드로부터 문현 방법[Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr., J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]에 따라 제조된다. 올리고머성 요오다이드를 tert-부탄을 중에서 2-머캅토에틸아민 하이드로클로라이드 및 소듐 하이드록사이드와 함께 12 시간 동안 환류시켜 상응하는 올리고머성 아미노에틸 설플라이드를 얻었다.

[0126] 화학식 $\text{R}_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{I}$ 의 요오다이드(여기서 R_f , 및 아래 첨자 h , i , j 및 k 는 상기 정의한 바와 같음)는, 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌의 혼합물을 사용하여 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4$ I, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2$ I 또는 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (여기서 n 은 1 내지 약 6임)의 올리고머화에 의해 바람직하게 제조된다. 반응은 실온 내지 약 150°C 의 임의의 온도에서 적합한 라디칼 개시제를 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는 반응은 약 40°C 내지 약 100°C 의 온도에서, 그 온도 범위에서 약 10 시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하여 수행된다. $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4$ I, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2$ I 또는 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (여기서 n 은 1 내지 약 6임)의 몰 수 대 에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌의 조합된 몰 수인 기체상에서의 출발 물질의 공급비를 사용하여 반응의 전환을 제어할 수 있다. 이러한 몰 비는 약 1:3 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 1:2 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 약 1:2 내지 약 5:1이다. 에틸렌 대 테트라플루오로에틸렌의 몰 비는 약 1:10 내지 약 10:1, 바람직하게는 약 3:7 내지 약 7:3, 더욱 바람직하게는 약 4:6 내지 약 6:4이다.

[0127] 필요한 경우, 상기 반응 혼합물 중의 주요 화학물질은 용해도, 용점, 증기압 및 다른 특성의 차이에 따라 개별

성분으로 분리될 수 있다. 예를 들어, 아세토니트릴 및 테트라하이드로퓨란 중에서의 이러한 성분의 상대 용해도가, 이러한 정제에 유용한 것으로 밝혀져 있다. 당업자에 의해 용이하게 결정되는 바와 같이, 다른 용매 및 방법도 사용될 수 있다.

[0128] 본 발명의 이점 중의 하나는, 폴리알킬렌 글리콜과 플루오르화 알코올 또는 티올-알코올의 직접 반응을 피하는 방법으로 본 발명의 비이온 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제를 합성함으로써 그의 합성을 단순화한다는 것이다. 본 발명의 상기 비이온 계면활성제는, 에스테르 연결기의 가수분해 및 계면활성제 분자의 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이카복실산 부분의 용이한 생분해성으로 인해 환경 중에서 용이하게 생분해될 수 있다.

[0129] 예를 들어 표면 장력 저감에 있어서의 플루오르화 계면활성제의 효율은 플루오르화 계면활성제의 플루오르화 탄소 쇄 길이에 비례한다. 플루오르화 탄소 쇄 길이가 증가하면 표면 장력 저감 효율이 증가한다. 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는 또한, 본 명세서의 상기 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제의 최소량을 사용하고 낮은 수준의 불소를 사용하여 목적하는 계면활성제 효과를 얻음으로써 "불소 효율"을 증가시킨다.

[0130] 본 발명은 상기와 같이 화학식 (1)의 화합물을 액체에 첨가하는 단계를 포함하여 액체의 표면 거동을 변경하는 방법을 추가로 포함한다. 본 발명은 코팅, 세정제, 오일 분야 및 다른 여러 응용과 같은 다양한 응용에 있어서 표면 거동의 변경, 전형적으로 표면 장력 및 임계 미셀 농도(CMC) 값의 저감을 위한 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제의 용도를 포함한다. 비이온 계면활성제는 중요한 플루오로계면활성제이며, 액체에 낮은 표면 및 계면 표면 장력 값 및 낮은 CMC를 제공한다. 이들은 습윤, 평활, 블로킹 방지, 발포, 침투(penetration), 확산(spreading), 유동(flowing), 유화 및 분산 안정화 등을 포함하는 여러 응용에 유용하다. 본 발명의 방법을 사용하여 변경할 수 있는 표면 거동의 유형은 습윤, 침투, 확산, 평활, 유동, 유화, 분산, 반발(repelling), 이형(releasing), 윤활, 식각(etching), 결합 및 안정화를 포함한다. 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 액체의 유형은 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), 행굼 보조제, 광택제, 개인 관리 조성물, 건조제, 대전 방지제, 바닥 마감제 또는 접합제를 포함한다.

[0131] 본 발명의 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제는, 유리, 목재, 금속, 브릭(brick), 콘크리트, 시멘트, 천연 및 합성 석재, 타일, 합성 바닥재, 종이, 텍스타일(textile) 재료, 플라스틱 및 페인트를 위한 코팅 제형과 같이 낮은 표면 장력이 요구되는 다양한 응용에 유용하다. 본 발명의 계면활성제는 바닥, 가구, 신발 및 자동차 관리를 위해 습윤, 평활 및 광택을 개선하는 왁스, 마감제 및 광택제에 유용하다. 본 발명의 계면활성제는 유리, 타일, 대리석, 세라믹, 리놀륨 및 기타 플라스틱, 금속, 석재, 라미네이트, 천연 및 합성 고무, 수지, 플라스틱, 섬유 및 직물을 위한 다양한 수성 및 비수성 세정 제품에 유용하다.

[0132] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 농업용 조성물에 사용하기에 적합하다. 본 발명의 계면활성제는 제초제(herbicide), 잡초 제거제(weed killer), 호르몬 성장 조절제, 구충제, 살충제, 살균제(germicide), 살세균제(bactericide), 살선충제, 살미생물제(microbiocide), 고엽제 또는 비료, 치료제, 항미생물제를 포함하는 조성물을 위한 습윤제로서 유용하다. 본 발명의 계면활성제는 또한, 관엽용, 가축 침지(live stock dip)용 및 가축 피부 습윤을 위한 습윤제; 및 살균(sanitizing), 탈색 및 세정 조성물, 및 방충제 조성물 내의 성분으로서 적합하다.

[0133] 본 발명의 계면활성제 및 방법은, 플루오로케미칼 혈액 대체제, 텍스타일 처리조, 섬유 방사 마감제, 개인 관리 제품(샴푸, 컨디셔너, 크림, 린스와 같은 것들을 포함함), 피부용 화장품 제품(예를 들어, 치료용 또는 보호용 크림 및 로션, 발유 및 발수 화장분, 탈취제 및 발한 억제제), 손톱 광택제, 립스틱, 치약, 직물 관리 제품(예를 들어, 의류, 카펫 및 덮개용 얼룩 전처리제 및/또는 얼룩 제거제), 세탁 세제, 행굼-보조제(세차 및 자동 식기 세척기용)를 위한 조성물에 사용하기에 적합하다.

[0134] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 또한, 석유 및 가스 산업에서 습윤제 및 유정 처리용으로(예를 들어, 3차 유정 회수(tertiary oil well recovery)를 개선하기 위한 침가제 및 시추니(drilling mud)와 더불어, 판통 시간(penetration time) 개선을 위한 극압 윤활제 및 윤활 커핑 오일 개선제(cuffing oil improver)로서), 그리고 가스, 가솔린, 제트 연료, 용매 및 탄화수소의 필름 증발 및 가스/오일 블로킹을 방지 및 제거하기 위한 처리제로서 사용하기에 적합하다.

- [0135] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 또한, 필기용 잉크, 인쇄용 잉크, 사진 현상액, 산불 진화, 건조 화학 소화 약제, 에어로졸-유형 소화제, 의료 폐기물의 고체화 또는 캡슐화를 위하여 겔을 형성하는 중점화제, 및 반도체 및 전자 장치의 제조, 가공 및 취급에서 포토레지스트, 현상제, 세정 용액, 옥사이드 식각 조성물, 현상제, 광택제 및 레지스트 잉크에 사용하기에 적합하다.
- [0136] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 또한, 텍스타일 및 피혁 산업에서 습윤제, 소포제, 침투제 또는 유화제로서; 또는 텍스타일, 부직포 천 및 피혁 처리를 위한 윤활제로서; 확산 및 균일성을 위한 섬유 마감제로서; 염색을 위한 습윤제로서; 부직포 천에 있어서 결합제로서; 그리고 표백제용 침투 첨가제로서 사용하기에 적합하다.
- [0137] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 또한, 개선된 표면 효과를 제공하기 위하여, 채광 및 금속 가공 산업에, 약제 산업, 자동차, 건물 관리 및 청소, 가정용, 화장품 및 개인 제품에, 그리고 사진 및 그래픽 기술에 사용하기에 적합하다.
- [0138] 본 발명의 계면활성제 및 방법은, 유리 표면 및 사진 필름용 무적제로서, 자기 테입, 축음기 음반, 플로피 디스크, 디스크 드라이브, 고무 조성물, PVC, 폴리에스테르 필름, 사진 필름용 대전 방지제로서, 그리고 광학 소자 용(예를 들어, 유리, 플라스틱 또는 세라믹 비드) 표면 처리제로서 작용하는 제품 내에 혼입될 수 있다.
- [0139] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 또한, 폴리우레탄 포말, 분무형 오븐 세정제, 포말형 주방 및 욕실 세정제 및 소독제, 에어로졸 면도 포말에서, 그리고 텍스타일 처리조에서, 포말 조절제로서 유용하다.
- [0140] 본 발명의 계면활성제 및 방법은, 특히 플루오로단량체의 중합화용 유화제로서, 라텍스 안정화제로서, 실리콘용 몰드 이형제, 감광 유체 안정화제(photoemulsion stabilizer), 무기 입자 및 안료로서 유용하다.
- [0141] 본 발명의 계면활성제 및 방법은 몇 가지 의외의 이점을 제공한다. 본 화합물들은 전기화학적 플루오르화에 의해 제조되지 않으며, 다수가 텔로머화에 의해 제조되지 않는다. 따라서 다양한 불순물의 형성이 방지되며, 동족체의 혼합물을 포함하는 산물이 얻어지지 않는다. 본 발명의 계면활성제는 전형적인 텔로머화 유래의 산물에 비해 더 불소 효율적이다. 본 발명의 화학식 (1)의 화합물에 존재하는 더 낮은 수준의 불소는 더욱 경제적이지만, 더 높은 수준의 불소를 포함하는 종래의 계면활성제에 비해 균등하거나 우월한 성능을 제공한다.
- [0142] 시험 방법 및 재료
- [0143] 재료
- [0144] 모든 용매 및 시약은, 달리 표시되지 않는다면, 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매하였으며, 공급 받은 즉시 사용하였다. -Mw 250 및 600의 폴리알킬렌 글리콜 다이카복실산은 구매 가능하나(위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니), Mw 400, 1000 및 1450은 존스 시약으로 상용하는 폴리알킬렌 글리콜을 산화시킴으로써 문현 방법[Lele, B. S.; Kulkarni, M. G., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 883-890, 1008]에 의해 합성되었다. 1H,1H-페플루오로오헵틸아민은 사우스 캐롤라이나주 콜럼비아 소재의 매트릭스 사이언티픽으로부터 입수하였다. 1H,1H,2H,2H-페플루오로옥틸아민 및 1H,1H,2H,2H-페플루오로헥실아민은 구매 가능한 상용하는 1H,1H,2H,2H-페플루오로알킬 요오다이드(텔라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 누르 앤드 컴퍼니)로부터 아자이드를 거친 후에 라니 Ni를 사용하는 환원에 의해 문현 방법 [Carbon, et al., J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117]에 기술된 바와 같이 합성하였다. 2-(1H,1H,2H,2H-페플루오로옥틸티오)에틸아민 및 2-(1H,1H,2H,2H-페플루오로헥실티오)에틸아민은 1H,1H,2H,2H-페플루오로알킬 요오다이드와 2-아미노에탄티올의 반응에 의해 문현 방법[Rondestvedt, C.S., Jr.; Thayer, G. L., Jr. J. Org. Chem. 1977, 42, 2680]에 따라 제조하였다. 브루커(Bruker) DRX 400 또는 500 분광계로 ¹H 및 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 기록하였다. 화학 이동은 내부 기준(CDCl₃·CFCl₃ 또는 TMS)에 상대적인 ppm(마이크로그램/g)으로 보고되어 있다.
- [0145] 시험 방법 1 - 임계 미셀 농도(CMC) 및 CMC 초과에서의 표면 장력의 측정
- [0146] 장비 설명서에 따라 크뤼스 장력계(Kruess Tensiometer), K11 버전 2.501을 사용하여 표면장력을 측정하였다. 빌헬미 플레이트(Wilhelmy Plate) 방법을 사용하였다. 둘레를 알고 있는 수직 플레이트를 저울에 부착하고, 습윤으로 인한 힘을 측정하였다. 각각의 희석에 대해 10회 반복 시험하였으며, 하기의 기계 설정을 사용하였다: 방법: 플레이트 방법 SFT; 간격: 1.0s; 습윤된 길이: 40.2 mm; 판독 한계: 10; 최소 표준 편차(Min Standard Deviation): 2 디인/cm; 중력 가속도: 9.80665 m/s².
- [0147] 임계 미셀 농도(CMC)는, 이를 초과하면 미셀이 자발적으로 형성되는 계면활성제의 농도로서 정의되며, 이렇게

증가된 계면활성제 농도에서는 본질적으로 더 이상 표면 장력이 저감되지 않는다. CMC를 결정하기 위하여, 계면활성제 농도의 함수로서 표면 장력을 측정하였다. 이어서, 표면 장력을 로그 농도에 대하여 도시하였다. 얻어진 곡선은, CMC를 초과하는 농도에서 거의 수평인 부분을 가졌으며, CMC 미만의 농도에서는 음성의 급경사를 가졌다. 평탄 부분과 외삽된 급경사가 교차하는 곡선의 농도로서 CMC가 계산되었다. CMC 초과에서의 표면 장력은 곡선의 평탄 부분 내의 값이었다. 효과적 성능을 위한 최저 비용을 제공하기 위해서는 CMC가 가능한 한 낮아야 한다.

[0148] 시험 방법 2 - 습윤 및 평활 시험

[0149] 바닥 광택제(로플렉스(RHOPLEX)(등록상표) 3829, 펜실베니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스(Rohm & Haas))에 각각의 샘플을 첨가하고, 카미트(Comet)(등록상표) 세정제로 벗겨낸 30.36 cm × 30.36 cm(12 인치 × 12 인치) 비닐 타일의 중간에 혼합물을 적용함으로써 샘플의 습윤 및 평활 능력을 시험하였다. 시험할 계면활성제의 1 중량% 용액을 탈이온수로 희석하여 제조하였다. 제조자 프로토콜에 따라, 로플렉스(등록상표) 3829 제형 100 g 분액을 제조하고, 이어서 1 중량% 계면활성제 용액 0.75 g을 첨가하여 시험 바닥 광택제를 제공하였다.

[0150] 시험 광택제 3 ml 분액을 타일의 중앙에 두고, 어플리케이터를 이용하여 상단에서 하단으로 용액을 펴 바르고, 마지막으로 어플리케이터를 이용하여 타일의 중간을 가로질러 큰 "X"를 그려 타일에 시험 바닥 광택제를 적용하였다. 타일을 30 분 동안 건조시켰다. 총 5회 코팅을 적용하였다. 각각의 코팅 후에, 타일 표면 상의 광택제의 습윤 및 평활을 촉진하는 계면활성제의 능력에 대해 1 내지 5의 척도(1은 최악, 5는 최상)로 타일에 등급을 매겼다. 플루오로계면활성제 또는 평활 보조제를 포함하지 않는 바닥 광택제로 처리된 타일의 비교에 기초하여, 하기 척도에 따라 등급을 결정하였다:

표 1

주관적 타일 등급 척도(Subjective Tile Rating Scale)

- 1 필름의 불균일한 표면 커버리지, 유의적인 줄무늬 형성(streaking) 및 표면 결함
- 2 가시적인 줄무늬 형성 및 표면 결함, 타일의 에지로부터의 필름의 이탈
- 3 많은 표면 결함과 줄무늬가 명백하지만, 대체로 필름은 타일 표면 전체를 코팅함
- 4 적은 표면 결함 또는 줄무늬 형성
- 5 가시적인 표면 결함 또는 줄무늬가 없음

[0151]

[0152] 실시예

[0153] 실시예 1

[0154] t-부탄올(50 ml), 소듐 하이드록사이드(6.0 g) 2-아미노에탄티올(11.5 g)을 포함하는 250 ml 플라스크를 질소 대기하에 80°C로 가열하고 1H, 1H, 2H, 2H 퍼플루오로헥실 요오다이드(47.4 g)를 적가하였다. 혼합물을 80°C에서 2 h 동안 가열하고, 냉각시켜 차가운 물(200 ml)에 부었다. 유기층을 분리하고 수성층을 CH₂Cl₂ (2 × 50 ml)로 추출하였다. 유기층을 합하여 물(1 × 100 ml)로 세척하고 무수 MgSO₄ 위에서 건조시켰다. 중류에 의해 정제함으로써 29.3 g의 2-(1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로헥실티오)에틸아민(C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂)을 맑은 액체로서 생성시켰다. ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.82 (t, J = 6 Hz, 2H), 2.67 (tm, J = 9 Hz, 2H), 2.59 (t, J = 6 Hz, 2H), 2.31 (m, 2H); ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -81.6 (m, 3F), -114.9 (m, 2F), -124.8 (s, 2F), -126.5 (m, 2F).

[0155] 공기 응축기, 마개 및 셉텀이 장착되고 질소 풀러싱 하에 유지되는 3-구 플라스크에 건조 다이클로로메탄(100 ml)을 투입하였다. 플라스크를 15°C로 냉각시키고 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르(Mw ~ 600, 평

평균 $n = 10\text{--}11$, 2.0 그램)에 이어서 1-[3-(다이메틸아미노)프로필]-3-에틸카보다이아미드 하이드로클로라이드 (EDCI) (1.28g) 및 4-(다이메틸아미노)페리딘(0.815 g)을 첨가하였다. 혼합물을 10 분 동안 교반하고, 생성된 혼탁액에 $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$ (2.92 g)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다. GC-분석은 플루오르화 아민으로부터 아미드로의 완전한 전환을 나타냈다. 생성된 맑은 용액을 분액 깔때기에 이전하고 2% HCl ($2 \times 50 \text{ mL}$), 포화 $NaHCO_3$ 용액 ($2 \times 50 \text{ mL}$) 및 염수 ($1 \times 50 \text{ mL}$)로 세척하였다. 유기층을 건조시켜(무수 $MgSO_4$) 놓축하고 진공하에 건조시켜 상용하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜)-다이아미드, $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NHCOCH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CONHCH_2CH_2SCH_2CH_2 - C_4F_9$, (4.03 g)을 담갈색 오일로서 수득하였다. IR, 순물질, 1672 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3346 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.4 (bs, 2H, NH), 3.98 (s, 4H, $COCH_2O$), 3.66 (bs, PEG OCH_2^s), 3.47 (q, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 4H, $NHCH_2$), 2.78 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H, SCH_2), 2.37 (m, 4H, CF_2CH_2): ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.6 (m, 4F), -124.9 (s, 4F), -126.4 (m, 4F). $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2SCH_2CH_2C_4F_9$ 의 구조를 가진 상기 제조로부터의 산물에 대하여, 시험 방법 1에 의해 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다. 또한, 펜실베니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스로부터 이용가능한 상업적 바닥 광택제 로플렉스 (등록상표) 3829(N-29-1) 내에서 습윤 및 평활제로서의 성능에 대해, 시험 방법 2에 따라 산물을 평가하였다. 대조군에는 평활제를 첨가하지 않았다. 모든 샘플을 75 ppm(마이크로그램/g) 적재량에서 측정하였으며, 실험 습도 및 온도의 잠재적 변동을 무시하기 위하여 동시에 측정하였다. 결과는 표 3에 열거되어 있으며, 더 높은 등급은 우월한 성능을 의미한다.

[0156] 실시예 2

[0157] 아세톤(400 mL) 중의 폴리에틸렌 글리콜($Mw \sim 400$, 10.0 g) 10 g을 15°C 로 냉각시키고 존스 시약을 첨가하였다 [(43 mL), 5.18 mL H_2SO_4 , 5 g의 CrO_3 및 38 mL H_2O 로부터 제조됨]. 혼합물을 실온에서 12 h 동안 교반하였다. 진공하에서 아세톤을 제거하고, 슬러리를 CH_2Cl_2 (150 mL)에 용해시켜 포화 $NaCl$ 용액 ($1 \times 100 \text{ mL}$)으로 세척하였다. CH_2Cl_2 충을 건조시키고(무수 $MgSO_4$) 용매를 제거하여 상용하는 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 400$)를 오일로서 얻었다(9.35 g). IR, 순물질, 1739 cm^{-1} , 카복실산의 C=O 스트레치, 3436 cm^{-1} 넓은 O-H 스트레치.

[0158] 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 400$, 평균 $n = 6\text{--}7$, 2.0 g) 및 $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$ (1.62 g)를 사용하여, 상용하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜)-다이아미드, $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2SCH_2CH_2C_4F_9$, (2.0 g)을 갈색 오일로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1672 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3341 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.3 (m, 6F), -114.7 (m, 4F), -124.9 (s, 4F), -126.5 (m, 4F).

[0159] 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0160] 실시예 3

[0161] 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리에틸렌 글리콜($Mw \sim 1000$, 10.0 g) 및 존스 시약(17 mL)을 사용하여, 상용하는 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 1000$)를 백색 결정질 고체로서 생성시켰다(8.62 g). IR, 순물질, 1740 cm^{-1} , 카복실산의 C=O 스트레치, 3436 cm^{-1} 넓은 O-H 스트레치:

[0162] 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 1000$, 평균 $n = 19\text{--}20$, 2.0 g) 및 $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH_2$ (1.29 g)를 사용하여, 상용하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드, $C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2SCH_2CH_2C_4F_9$, (2.59 g)을 오렌지색 고체로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1672 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3348 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.4 (m, 6F), -114.8 (m, 4F), -124.7 (s, 4F), -126.4 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0163] 실시예 4

[0164] 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리에틸렌 글리콜(Mw ~1450, 10.0 g) 및 존스 시약(12 mL)을 사용하여, 상응하는 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르(Mw ~1000)를 백색 결정질 고체로서 생성시켰다(8.14 g). IR, 순물질, 1739 cm⁻¹, 카복실산의 C=O 스트레치, 3429 cm⁻¹ 넓은 O-H 스트레치:

[0165] 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르(Mw ~ 1450, 평균 n = 29~30, 2.0 g) 및 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂(0.904 g)를 사용하여, 상응하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드, C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NHCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CONHCH₂CH₂SCH₂CH₂C₄F₉, (1.67 g)을 연황색 고체로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1673 cm⁻¹, 아미드의 C=O 스트레치, 3347 cm⁻¹ 아미드의 N-H 스트레치: ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -81.4 (m, 6F), -114.8 (m, 4F), -124.8 (s, 4F), -126.4 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0166] 실시예 5

[0167] 1H, 1H-페플루오로오헵틸아민(C₆F₁₃CH₂NH₂)은 사우스 캐롤라이나주 콜럼비아 소재의 매트릭스 사이언티픽으로부터 입수하였다. 실시예 1에 기술된 방법에 따라, 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르(Mw ~ 600, 평균 n = 10~11, 2.0 g) 및 C₆F₁₃CH₂NH₂(2.44 g)를 사용하여, 상응하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드, C₆F₁₃CH₂NHCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CONHCH₂C₆F₁₃, (3.21 g)을 황금 갈색 오일로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1693 cm⁻¹, 아미드의 C=O 스트레치, 3326 cm⁻¹ 아미드의 N-H 스트레치: ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -81.2 (m, 6F), -118.2 (m, 4F), -121.9 (m, 4F), -122.3 (m, 4F), -124.0 (m, 4F), -126.5 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다. 또한 펜실베니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스로부터 이용가능한 상업적 바닥 광택제 로플렉스(등록상표) 3829(N-29-1) 내에서 습윤 및 평활제로서의 성능에 대해 시험 방법 2에 따라 산물을 평가하였다. 대조군에는 평활제를 첨가하지 않았다. 모든 샘플을 75 ppm(마이크로그램/g) 적재량에서 측정하였으며, 실내 습도 및 온도의 잠재적 변동을 무시하기 위하여 동시에 측정하였다. 결과는 표 3에 열거되어 있으며, 더 높은 등급은 우월한 성능을 의미한다.

[0168] 실시예 6

[0169] 교반기, 열전쌍, 질소 퍼지, 첨가 깔때기, 및 자켓이 있는 응축기가 장착된 500 mL 4-구 반응기를 질소로 퍼지하고, 소듐 아자이드(40.1 g, 974.7 mmol) 및 테트라부틸 암모늄 브로마이드(6.28 g, 19.5 mmol) 및 물(100 mL)의 용액을 투입하였다. 1H, 1H, 2H, 2H-페플루오로옥틸 요오다이드(308 g, 649.8 mmol)를 반응기에 첨가하고 일정하게 교반하면서 90~95°C로 12 h 동안 가열하였다. GC 분석으로 진행을 모니터하였다. 완전히 전환되었을 때, 플라스크를 실온으로 냉각시키고 유기상(아자이드)을 25-mL 분액의 물로 5회 세척하였다. 생성된 조아자이드(250.0 g, 643.0 mmol, 98%)를 다음 단계에 직접 사용하였다.

[0170] 교반기, 열전쌍, 질소 퍼지, 첨가 깔때기, 및 자켓이 있는 응축기가 장착된 1 L 4-구 반응기를 질소로 퍼지하고 1H, 1H, 2H, 2H-페플루오로옥틸 아자이드(250.0 g, 643 mmol), 라니-Ni(4.2 g) 및 물(250 mL)을 투입하였다. 온도를 RT로 유지하면서 첨가 깔때기를 통해 하이드라진 하이드레이트(28. 2 g, 978.3 mmol)를 이 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 점진적으로 60°C까지 8 h 동안 가열하였다. 반응이 완결된 후에(GC 분석에 의함), 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 다이클로로메탄(4 × 400 mL)으로 추출하여 무수 MgSO₄ 위에서 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후에 감압하에 증류하여 순수한 1H, 1H, 2H, 2H-페플루오로옥틸 아민을 무색 액체(167.7 g, 462 mmol, 72%)로서 생성시켰다(bp: 56°C @18 mm Hg). ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.08 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.27 (m, 2H). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -81.4 (m, 3F) -114.1 (m, 2F), -122.4 (m, 2F), -123.4 (m, 2F), -124.2 (m, 2F), -126.6 (m, 2F).

[0171] 공기 응축기, 마개 및 셉텀이 장착되고 질소 풀러싱 하에 유지되는 3-구 플라스크에 건조 다이클로로메탄(100 mL)을 투입하였다. 플라스크를 15°C로 냉각시키고 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르(Mw ~ 600, 평균 n = 10~11, 2.0 그램)에 이어서 1-[3-(다이메틸아미노)프로필]-3-에틸카보다이아미드 하이드로클로라이드 (EDC1)(1.28g) 및 4-(다이메틸아미노)피리딘(0.815 g)을 첨가하였다. 혼합물을 10 분 동안 교반하고, 생성된

현탁액에 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (2.42 g)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다. GC-분석은 플루오르화 아민으로부터 아미드로의 완전한 전환을 나타냈다. 생성된 맑은 용액을 분액 깔때기에 이전하고 2% HCl ($2 \times 50 \text{ mL}$), 포화 $NaHCO_3$ 용액($2 \times 50 \text{ mL}$) 및 염수($1 \times 50 \text{ mL}$)로 세척하였다. 유기층을 건조시키고(무수 $MgSO_4$), 진공하에서 농축 및 건조시켜 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드, $C_6F_{13}CH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$, (4.05 g)을 무색 오일로서 수득하였다. IR, 순물질, 1673 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3341 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치. ^1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.4 (bs, 2H, NH), 4.10 (s, 4H, $COCH_2O$), 3.68 (bs, 4H, $NHCH_2$), 3.65 (bs, PEG OCH_2^S), 2.32 (m, 4H, CF_2CH_2). ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.4 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.5 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해, 상기 제조로부터의 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0172] 실시예 7

[0173] 실시예 6에 기술된 방법에 따라, 실시예 2에서와 같이 제조된 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 400$, 평균 $n = 6-7$, 1.0 g), 및 실시예 6에서와 같이 제조된 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.82 g)를 사용하여, 상응하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드(1.5 g) $C_6F_{13}CH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 을 갈색 오일로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1671 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3370 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.3 (m, 6F), -114.5 (m, 4F), -122.4 (s, 4F), -123.3 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.6 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0174] 실시예 8

[0175] 실시예 6에 기술된 방법에 따라, 실시예 3에서와 같이 제조된 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 1000$, 평균 $n = 19-20$, 2.0 g), 및 실시예 6에서와 같이 제조된 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.45 g)를 사용하여, 상응하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드(2.07 g), $C_6F_{13}CH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 을 연황색 고체로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1671 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3347 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.5 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -123.9 (s, 4F), -126.5 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0176] 실시예 9

[0177] 실시예 6에 기술된 방법에 따라, 실시예 4에서와 같이 제조된 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 1450$, 평균 $n = 29-30$, 2.0 g), 및 실시예 6에서와 같이 제조된 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.02 g)를 사용하여, 상응하는 플루오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이아미드(1.7 g), $C_6F_{13}CH_2CH_2NHCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 을 연황색 고체로서 생성시켰다. IR, 순물질, 1673 cm^{-1} , 아미드의 C=O 스트레치, 3350 cm^{-1} 아미드의 N-H 스트레치: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.4 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.5 (m, 4F). 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다.

[0178] 비교예 A

[0179] 응축기, 딘-스타크 트랩(Dean-Stark trap), 자석 교반기, 열전쌍 및 가열 맨틀이 장착된 4-구 플라스크에 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(카복시메틸) 에테르($Mw \sim 250$, 평균 $n = 3$, 5.0 그램), 조널(Zonyl) BA-N 알코올(20.6 그램, 엘라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 느무르 앤드 컴퍼니로부터 구매가능한 퍼플루오로알킬 에틸 알코올로서, 퍼플루오로알킬은 6 내지 20개 탄소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬 쇄의 동족체의 혼합물임), p-톨루엔 설포산(0.26 그램) 및 톨루엔(100 그램)을 투입하였다. 15 시간 동안 환류 후에, GC 분석으로 다이-에스테르의 형성을 확인하였다. 칼슘 하이드록사이드(0.26 그램)를 첨가하고, 뜨거울 때 여과에 의해 침전을 제거한 후에, 회전식 증발기로 톨루엔을 제거하였다. 반응 산물을 약 500 mL의 물에 용해시킨 후에 여과하여 $C_jF_{2j+1}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_jF_{2j+1}$ (여기서, j 는 6 내지 20이고, n 은 3임)의 구조로 나타내는 플루

오르화 폴리(에틸렌 글리콜) 다이-에스테르의 대략 5 중량% 수용액을 생성시켰다. 시험 방법 1에 의해 산물의 CMC 및 CMC 초과에서의 표면 장력을 평가하였으며, 결과는 표 2에 나타낸다. 또한 펜실베니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스로부터 이용가능한 상업적 바닥 광택제 로플렉스(등록상표) 3829(N-29-1) 내에서 습윤 및 평활제로서의 성능에 대해 시험 방법 2에 따라 산물을 평가하였다. 대조군에는 평활제를 첨가하지 않았다. 모든 샘플을 75 ppm(마이크로그램/g) 적재량에서 측정하였으며, 실내 습도 및 온도의 잠재적 변동을 무시하기 위하여 동시에 측정하였다. 결과는 표 3에 열거되어 있으며, 더 높은 등급은 우월한 성능을 의미한다.

[0180] 비교예 B

[0181] 비교예 B는 델라웨어주 월밍턴 소재의 E. I. 듀폰 드 누르 앤드 컴퍼니로부터 구매가능한 계면활성제로서, 미국 특허 제5,567,857호에 따라 제조된 물 중의 플루오로알킬 에톡실레이트 비이온 계면활성제였다. 펜실베니아주 스프링 하우스 소재의 롬 앤드 하스로부터 이용가능한 상업적 바닥 광택제 로플렉스(등록상표) 3829(N-29-1) 내에서 습윤 및 평활제로서의 성능에 대해 시험 방법 2에 따라 산물을 평가하였다. 대조군에는 평활제를 첨가하지 않았다. 모든 샘플을 75 ppm(마이크로그램/g) 적재량에서 측정하였으며, 실내 습도 및 온도의 잠재적 변동을 무시하기 위하여 동시에 측정하였다. 결과는 표 3에 열거되어 있으며, 더 높은 등급은 우월한 성능을 의미한다.

표 2

화학식 (1)의 화합물의 표면 장력

$$\text{R}_a\text{-X-COCH}_2\text{O-[C}_p\text{H}_{2p}\text{O]}_n\text{-CH}_2\text{COXR}_a$$

실시 예**	R_aX	PEG* 크기(Mw)	임계 미셀 온도(중량%)	CMC 초과에서의 표면 장력(mN/m)
1	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	600	0.01	20.6
2	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	400	0.01	19.5
3	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	1000	0.05	20.8
4	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	1450	0.05	20.6
5	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{NH}$	600	0.01	19.0
6	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	600	0.01	21.0
7	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	400	0.01	18.7
8	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	1000	0.01	23.1
9	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$	1450	0.01	20.5
비교예 A	$\text{C}_j\text{F}_{2j+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	250	0.011	21.6

* 폴리(에틸렌 글리콜)

**탈이온수 내의 첨가제 고체에 대한 중량 기준으로 탈이온수에 실시 예를 첨가하였음;

표준편차 <1 다인/cm; 온도 23°C

[0182] [0183] 탈이온수의 정상 표면 장력은 72 다인/cm이다. 상기 플루오르화 폴리옥시알킬렌 글리콜 다이아미드 계면활성제를 특정 비율로 첨가하였을 때, 각 수용액의 표면 장력은 유의적으로 저감되었다. 비교예 A에 비해, 실시예 1-9는 더 우수하거나 유사한 표면 장력 저감을 나타냈다.

표 3

습윤 및 평활에 대한 등급

코팅 번호	1	2	3	4	5	평균
	등급					
대조군(블랭크)	1	1	1	1	1	1
비교예 B	1.5	2.5	3.5	4	4	3.1
비교예 A	1	2.5	3.5	4	4	3.0
실시예 1	1.5	2	3	4	4	2.9
실시예 5	2	3	4	4.5	4	3.5

[0184]

[0185] 결과는, 비교예 A 및 B에 비해 적은 불소를 포함하는 실시예 1 및 5의 계면활성제가 비교예 A 및 B의 경우와 유사한 습윤 및 평활 특징을 나타냈음을 의미한다.