



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102811776 B

(45) 授权公告日 2015.06.24

(21) 申请号 201180015922.4

C07C 311/24(2006.01)

(22) 申请日 2011.03.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/317473 2010.03.25 US

13/048278 2011.03.15 US

EP 0073863 A1, 1983.03.16,

US 4983769 A, 1991.01.08,

EP 0017568 B1, 1980.10.15,

US 20100003737 A1, 2010.01.07,

CN 1743062 A, 2006.03.08,

CN 1957078 A, 2007.05.02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/029351 2011.03.22

US 2007/0027349 A1, 2007.02.01,

US 5085786 A, 1992.02.04,

US 5144069 A, 1992.09.01,

US 2009/0137773 A1, 2009.05.28,

CN 101312943 A, 2008.11.26,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/119555 EN 2011.09.29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

审查员 王闪

(72) 发明人 A. B. 什塔罗夫 V. B. 帕肖维奇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

A62D 1/00(2006.01)

B01F 17/00(2006.01)

C07C 311/09(2006.01)

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

得自多氟烷基磺酰氨基烷基胺的表面活性剂
组合物

(57) 摘要

本发明涉及由多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物衍生的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐组合物,所述多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物包括至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺及其类似物,二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺。氨基磺酸盐和氨基羧酸盐组合物用于许多用途,包括两性表面活性剂和灭火应用中的水成膜泡沫。

1. 氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物, 该混合物包含:

i) 由下式表示的至少一种化合物:



ii) 由下式表示的至少一种化合物:



其中:

a 和 b 独立地选自整数, 使得 $a \geq 0$, $b > 0$, 并且 $a+b=3$;

c 和 d 独立地选自整数, 使得 $c \geq 0$, $d > 0$, 并且 $c+d=2$;

i) 和 ii) 中的每个 R_f 是相同的, 并且选自 $C_2 - C_{12}$ 多氟烷基;

i) 和 ii) 中的每个 n 是相同的, 并且选自 0-6 的整数;

i) 和 ii) 中的每个 m 是相同的, 并且选自 0-10 的整数;

每个 R^1, R^5, R^6 独立地选自氢、 $C_1 - C_6$ 羟烷基、 $C_1 - C_6$ 卤素取代的烷基、或 $C_1 - C_6$ 直链或支化烷基; 前提条件是 i) 和 ii) 中的每个 R^1 是相同的, i) 和 ii) 中的每个 R^5 是相同的, 并且 i) 和 ii) 中的每个 R^6 是相同的;

i) 和 ii) 中的每个 R^4 是相同的, 并且选自氢或 $C_1 - C_6$ 烷基、或 $C_1 - C_6$ 羟烷基;

每个 R^7 独立地选自羟基羰基取代的 $C_1 - C_6$ 烷基和氧基磺酰烷基, 它们相应的金属盐和铵盐, 以及它们的混合物。

2. 权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物, 其中 b 是 2 或 3。

3. 权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物, 其中 d 是 2。

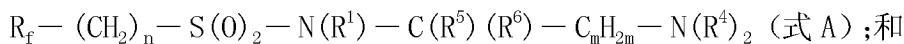
4. 权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物, 其中所述羟基羰基取代的 $C_1 - C_6$ 烷基是 $-CH_2 - C(O) - O^-$ 。

5. 权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物, 其中所述氧基磺酰烷基是 $-CH_2 - CH(OH) - CH_2 - S(O)_2 - O^-$ 或 $-(CH_2)_3 - S(O)_2 - O^-$ 。

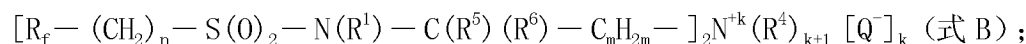
6. 表面活性剂, 包含权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物。

7. 制备权利要求 1 的氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐组合物的混合物的方法, 包括使包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺(式 A)和二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物(式 B)的胺混合物与 N- 烷化试剂在水和醇共溶剂的混合物中经历 N- 烷化反应以形成氨基磺酸酯或盐与氨基羧酸酯或盐的混合物, 其中所述胺由下式表示:

i) 至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺, 其由下式表示:



ii) 至少一种 i) 的二(多氟烷基磺酰氨基烷基)类似物, 其由下式表示:



其中

Q 为一价阴离子;

k 为 0 或 1;

i) 和 ii) 中的每个 R_f 是相同的, 并且选自 $C_2 - C_{12}$ 多氟烷基;

i) 和 ii) 中的每个 n 是相同的, 并且选自 0-6 的整数;

i) 和 ii) 中的每个 m 是相同的, 并且选自 0-10 的整数;

每个 R^1 、 R^5 、 R^6 独立地选自氢、 C_1 - C_6 羟烷基、 C_1 - C_6 卤素取代的烷基、或 C_1 - C_6 直链或支化烷基; 前提条件是 i) 和 ii) 中的每个 R^1 是相同的, i) 和 ii) 中的每个 R^5 是相同的, 并且 i) 和 ii) 中的每个 R^6 是相同的;

i) 和 ii) 中的每个 R^4 是相同的, 并且选自氢或 C_1 - C_6 烷基、或 C_1 - C_6 羟烷基; 并且

所述 N- 烷化试剂选自 1, 3- 丙磺酸内酯或 1, 4- 丁磺酸内酯, 或者所述 N- 烷化试剂为选自以下的卤代烷基取代的试剂: $ClCH_2CH(OH)CH_2SO_3Na$ 水合物、 $Cl(CH_2)_3SO_3Na$ 和一氯乙酸钠, 其中所述 N- 烷化反应任选地在碱的存在下发生, 所述碱选自氢氧化钠或氢氧化钾, 并且其中所述 N- 烷化反应还任选地在碘化物盐的存在下发生, 所述碘化物盐选自碘化钠、碘化钾或四烷基碘化铵。

8. 权利要求 7 的方法, 其中通过使多氟烷基磺酰氨基卤代烷与摩尔过量 10 至 200 倍的氨或胺经历氨基脱卤反应以形成至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺与至少二 (多氟烷基磺酰氨基烷基) 胺的混合物来制备胺的混合物, 其中:

i) 所述多氟烷基磺酰氨基卤代烷由下式表示:

$R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ (式 1); X 为卤素, 其选自 Cl、Br 和 I; 并且

ii) 所述氨或胺由 $N(R^4)_2H$ (式 2) 表示,

其中 R_f 、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、m 和 n 与权利要求 1 中的定义相同。

9. 权利要求 8 的方法, 其中通过使多氟烷基磺酰氨基化合物与一氨基卤代烷或其盐在非质子溶剂中在无水条件下反应以制得多氟烷基磺酰氨基卤代烷来制备所述多氟烷基磺酰氨基卤代烷 (式 1), 其中:

i) 所述多氟烷基磺酰氨基化合物由下式表示:

$R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-Y$ (式 3)

其中 Y 选自卤基; 并且

ii) 所述一氨基卤代烷或其盐由下式表示:

$HN(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ (式 4A) 或

$[H_2N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X]^+ X^-$ (式 4B)

其中每个 X 为独立地选自 Cl、Br 和 I 的卤素,

其中 R_f 、 R^1 、 R^5 、 R^6 、m 和 n 与权利要求 1 中的定义相同。

10. 权利要求 9 的方法, 其中 Y 是 F、Cl 或 Br。

11. 权利要求 8 的方法, 其中通过使多氟烷基磺酰氨基烷基醇与卤化剂在非质子溶剂中反应以制得多氟烷基磺酰氨基卤代烷来制备所述多氟烷基磺酰氨基卤代烷 (式 1), 其中所述多氟烷基磺酰氨基烷基醇由下式表示:

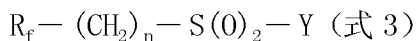
$R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-OH$ (式 5),

其中所述卤化剂选自 HCl、HBr、HI、 $SOCl_2$ 、 $SOBr_2$ 、 SOI_2 、 PCl_3 、 PBr_3 、或 PI_3 ,

其中 R_f 、 R^1 、 R^5 、 R^6 、m 和 n 与权利要求 1 中的定义相同。

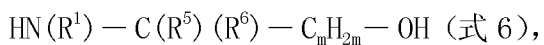
12. 权利要求 11 的方法, 其中通过使多氟烷基磺酰氨基化合物与氨基烷基醇在无水条件下反应以制得所述多氟烷基磺酰氨基化合物来制备所述多氟烷基磺酰氨基烷基醇 (式 5), 其中:

i) 所述多氟烷基磺酸化合物由下式表示：



Y 是选自 F、Cl 或 Br 的卤基；并且

ii) 所述氨基烷基醇由下式表示：



其中 R_f 、 R^1 、 R^5 、 R^6 、m 和 n 与权利要求 1 中的定义相同。

13. 权利要求 1 的混合物，所述混合物呈灭火剂的形式，其中所述灭火剂包括水成膜泡沫。

14. 权利要求 13 的混合物，还包含溶剂或一种或多种表面活性剂。

15. 权利要求 14 的混合物，其中所述溶剂是水。

16. 灭火的方法，包括使所述火与包含权利要求 1 的混合物的组合物接触。

得自多氟烷基磺酰氨基烷基胺的表面活性剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及由多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物衍生的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐,所述多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物包括至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺及其类似物,二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺。

[0002] 发明背景

[0003] 氨基磺酸盐和氨基羧酸盐通常由多氟烷基磺酰氨基烷基胺制得,如美国专利 JP57155887 中所述,使所述多氟烷基磺酰氨基烷基胺与卤代烷基取代的试剂经历 N-烷基化反应。此类氨基磺酸盐和氨基羧酸盐可用于多种用途,并且尤其可用作两性表面活性剂,并且尤其适用于灭火应用中。

[0004] 发明概述

[0005] 通常,氨基磺酸盐和氨基羧酸盐由不含其二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物的多氟烷基磺酰氨基烷基胺制得。相比之下,本发明提供了由胺的混合物制备氨基磺酸盐和氨基羧酸盐的方法,所述胺的混合物包含至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺及其类似物,二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺。现已发现,二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物赋予由其制得的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐优异的表面活化特性。相反,使用不含其二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物的多氟烷基磺酰氨基烷基胺致使由其制得的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐具有不良的表面活化特性。

[0006] 因此,本发明的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐由胺的混合物制得,所述胺的混合物包含:

[0007] i) 至少一种多氟烷基磺酰氨基烷基胺,其由下式表示:

[0008] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-N(R^4)_2$ (式 A); 和

[0009] ii) 至少一种 i) 的二(多氟烷基磺酰氨基烷基)类似物,其由下式表示:

[0010] $[R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}]_2N^{+k}(R^4)_{k+1}[Q^-]_k$ (式 B);

[0011] 其中:

[0012] Q 为一价阴离子,优选地选自卤素、烷基羧酸根、烷基磺酸根,并且更优选地为卤素;

[0013] k 为 0 或 1;

[0014] i) 和 ii) 中的每个 R_f 是相同的,并且选自任选地被一至四个基团插入的包含部分或完全氟化的直链或支化烷基的 C_2-C_{12} 多氟烷基,所述基团选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 和 $-S(O)_2-$;

[0015] i) 和 ii) 中的每个 n 是相同的,并且选自 0-6 的整数;

[0016] i) 和 ii) 中的每个 m 是相同的,并且选自 0-10 的整数;

[0017] 每个 R^1 、 R^5 、 R^6 独立地选自氢、 C_1-C_6 羟烷基、 C_1-C_6 卤素取代的烷基、或 C_1-C_6 直链或支化烷基;前提条件是 i) 和 ii) 中的每个 R^1 是相同的, i) 和

[0018] ii) 中的每个 R^5 是相同的,并且 i) 和 ii) 中的每个 R^6 是相同的;

[0019] i) 和 ii) 中的每个 R^4 是相同的,并且选自氢或 C_1-C_6 烷基,优选氢。

[0020] 包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺(式 A)及其二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物(式 B)的胺混合物经历 N-烷基化反应,从而产生本发明的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐组合物,所述组合物包含:

[0021] i) 由下式表示的至少一种化合物:

[0022] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-N^+(R^4)_a(R^7)_b$ (式 C); 和

[0023] ii) 由下式表示的至少一种化合物:

[0024] $[R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}]_2N^+(R^4)_c(R^7)_d$ (式 D);

[0025] 其中:

[0026] a 和 b 独立地选自整数,使得 $a \geq 0$, $b > 0$, 并且 $a+b = 3$, 优选地 b 为 2 或 3;

[0027] c 和 d 独立地选自整数,使得 $c \geq 0$, $d > 0$, 并且 $c+d = 2$, 优选地 d 为 2;

[0028] i) 和 ii) 中的每个 R_f 是相同的, 并且选自任选地被一至四个基团插入的包含部分或完全氟化的直链或支化烷基的 C_2-C_{12} 多氟烷基, 所述基团选自: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 和 $-S(O)_2-$;

[0029] i) 和 ii) 中的每个 n 是相同的, 并且选自 0-6 的整数;

[0030] i) 和 ii) 中的每个 m 是相同的, 并且选自 0-10 的整数;

[0031] 每个 R^1 、 R^5 、 R^6 独立地选自氢、 C_1-C_6 羟烷基、 C_1-C_6 卤素取代的烷基、或 C_1-C_6 直链或支化烷基; 前提条件是 i) 和 ii) 中的每个 R^1 是相同的, i) 和

[0032] ii) 中的每个 R^5 是相同的, 并且 i) 和 ii) 中的每个 R^6 是相同的;

[0033] i) 和 ii) 中的每个 R^4 是相同的, 并且选自氢或 C_1-C_6 烷基、或 C_1-C_6 羟烷基;

[0034] 每个 R^7 独立地选自羟基羰基取代的 C_1-C_6 烷基如 $-CH_2-C(O)-O^-$, 和氧基磺酰烷基如 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-S(O)_2-O^-$ 和 $-(CH_2)_3-S(O)_2-O^-$, 它们相应的金属盐和铵盐, 以及它们的混合物。

[0035] 在另一个实施方案中, 本发明氨基磺酸盐和氨基羧酸盐的混合物由式 A 和 B 的胺制得, 其中 R_f 是相同的, 并且选自 $CF_3(CF_2)_5$ 或 $CF_3(CF_2)_3$; n 是相同的并且为 2; 每个 R^1 是相同的, 并且选自氢、甲基、或乙基; R^4 选自氢、甲基、或乙基。

[0036] 在另一个实施方案中, 本发明氨基磺酸盐和氨基羧酸盐的混合物由式 A 和 B 的胺制得, 其中每个 R_f 是相同的, 并且选自 $CF_3(CF_2)_5$ 或 $CF_3(CF_2)_3$; 每个 n 是相同的并且为 2; 每个 R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^6 是相同的并且为氢; 并且每个 m 是相同的并且为 2。

[0037] 发明详述

[0038] 本文中的商标以大写体标示。

[0039] 致使由本发明多氟烷基磺酰氨基烷基胺混合物(式 A 和 B)形成所期望氨基磺酸盐和氨基羧酸盐(式 C 和 D)的各种反应可如下表示:

[0040] 反应 1: 式 A 和 B 的多氟烷基磺酰氨基烷基胺混合物的形成

[0041] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ (式 1: 多氟烷基磺酰氨基卤代烷) +

[0042] $N(R^4)_2H$ (式 2: 氨或胺) $\rightarrow$

[0043] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-N(R^4)_2$ (式 A) + $[R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}]_2N^{+k}(R^4)_{k+1}[Q^-]_k$ (式 B)

[0044] 其中 X 为卤素, 其选自 Cl、Br、I、以及它们的混合物。

[0045] 在式 1 中, R_f 选自任选地被一至四个基团插入的 C_2-C_{12} 多氟烷基, 所述基团选

自： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 和 $-S(O)_2-$ ；

[0046] n 选自0-6的整数； R^1 、 R^5 、 R^6 独立地选自氢、 C_1-C_6 羟烷基、 C_1-C_6 卤素取代的烷基、或 C_1-C_6 直链或支化烷基；

[0047] C_mH_{2m} 为直链或支化烷基，并且

[0048] m 选自1-10的整数；并且

[0049] X 为卤素，其选自Cl、Br、I、以及它们的混合物。式A和B中的取代基为如上所述。在式2中，每个 R^4 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基、或 C_1-C_6 羟烷基，优选地每个 R^4 为氢，从而表示氨。

[0050] 反应2：式1的多氟烷基磺酰氨基卤代烷的形成

[0051] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-Y$ (式3的多氟烷基磺酸化合物) + $H_2N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ 或 $[H_2N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X]^+X^-$

[0052] (式4A或4B：一氨基卤代烷或其盐) $\rightarrow$

[0053] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ (式1)

[0054] 其中 Y 选自芳氧基、取代的芳氧基、或卤基如F、Cl或Br。

[0055] 在式4A和4B中， R^1 、 R^5 、 R^6 和 m 为如上所定义；并且每个 X 为独立地选自Cl、Br和I的卤素。

[0056] 反应3：通过式5的醇的卤素脱羟基反应形成式1的多氟烷基磺酰氨基卤代烷

[0057] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-OH$ (式5：多氟烷基磺酰氨基烷基醇) + 卤化剂 $\rightarrow$

[0058] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-X$ (式1)

[0059] 在式5中， R_f 、 n 、 R^1 、 R^5 、 R^6 和 m 为如上所定义。

[0060] 反应4：式5的多氟烷基磺酰氨基烷基醇的形成

[0061] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-Y$ (式3：多氟烷基磺酸化合物) + $HN(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-OH$ (式6：氨基烷基醇) $\rightarrow R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-OH + HY$

[0062] 在式6中， R^1 、 R^5 、 R^6 和 m 为如上所定义。

[0063] 反应5：式C和D的多氟烷基磺酰氨基烷基氨基磺酸盐与氨基羧酸盐的混合物的形成

[0064] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-N(R^4)_2$ (式A) + $[R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-]_2N^{+k}(R^4)_{k+1}[Q^-]_k$ (式B) + R^7-X (卤代烷基磺酸盐和卤代烷基羧酸盐) 或环 $-(CH_2)_3SO_3$ 环 $-(CH_2)_4SO_3$

[0065] (磺酸内酯) + 碱 (任选) + NaI (任选) $\rightarrow$

[0066] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-N^+(R^4)_a(R^7)_b$ (式C)；和 $[R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-C(R^5)(R^6)-C_mH_{2m}-]_2N^+(R^4)_c(R^7)_d$ (式D)；

[0067] 其中 R^7 为如上所定义，并且 X 为选自Cl、Br或I的卤素。

[0068] 在反应1的优选条件下，使式1的多氟烷基磺酰氨基卤代烷与氨经历氨基脱卤反应，生成式A的多氟烷基磺酰氨基烷基胺，其在与式1的卤代烷进一步氨基脱卤反应时，生成式B的二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺。因此，式A和B的多氟烷基磺酰氨基烷基胺均存在于产物混合物中。使多氟烷基磺酰氨基卤代烷(式1)经历氨基脱卤反应从而制得多氟烷基磺酰氨基烷基胺混合物(式A和B)的反应条件的实例包括向反应容器中加入多氟

烷基磺酰氨基卤代烷和任选的碘化物盐催化剂以及溶剂,然后将其密封、抽空,接着加入浓氨水溶液或甲醇溶液,优选无水氨,并且在加压反应器中加热至约 100 至 130℃,更优选介于 110 和 120℃之间的反应温度。反应器压力主要由反应温度下的氨分压决定,并且为约 70 至 600psi。为使式 A 的胺和式 B 的胺保持高比率(约 10 : 1 至约 99 : 1),可使用比多氟烷基磺酰氨基卤代烷摩尔过量 10 至 200 倍;优选摩尔过量 25 至 150 倍,并且更优选摩尔过量 50 至 100 倍的氨。将反应温度保持约 4 至 12 小时。然后将反应器内容物冷却至约 20 至 25℃,并且排出过量的氨。未使用的氨可洗涤或冷凝以再循环至下一个反应批料中。任选过滤反应器的内容物。然后可向产物、溶剂和铵盐的混合物中加入强碱(例如 NaOH、KOH),优选粉末形式的强碱,以将铵盐转化成相应的胺,并且任选加入活性炭以减淡混合物或最终产品的颜色,将其搅拌并且过滤以获得产物的溶液。接着从滤液中将溶剂真空蒸发以获得固体产物,所述产物通常包含 70 至 98 重量%的多氟烷基磺酰氨基烷基胺混合物(式 A 和 B)。

[0069] 参见反应 2,形成式 1 多氟烷基磺酰氨基卤代烷的反应条件的实例包括在包含适宜非质子溶剂和附加碱的容器中(优选在惰性无水条件下,例如用氮气吹扫)溶解一氨基卤代烷或其盐(式 4A 或 4B)。所述容器配备有机械搅拌器和冷凝器。将容器的内容物加热至约 10 至 20℃的温度;之后在约 15 至 120 分钟时间内将多氟烷基磺酸化合物(式 3)加入容器中,同时将温度保持在介于约 10 至 50℃之间,更优选介于 20 和 40℃之间。经由加料速率和外部冷却来控制温度。加入多氟烷基磺酸化合物后,将反应温度保持在约 25 至 65℃,这取决于使用何种附加的碱。约 98 至 100 重量%多氟烷基磺酰卤消耗后(由气相色谱(GC)分析测得),可加入强酸(例如 HCl 或 H₃PO₄)以将 pH 调节至约 2 至 7(优选 4 至 5),致使未反应的式 4A 的一氨基卤代烷转化成相应的式 4B 的铵卤代烷盐,并且将附加的碱转化成其相应的这些强酸的盐,其通过过滤去除。滤液可进一步真空干燥以去除溶剂并且获得固体产物。可任选用水洗涤产物或其在适宜溶剂中的溶液以去除痕量的盐。

[0070] 参见反应 3,由(式 5)的多氟烷基磺酰氨基烷基醇的卤素脱羟基反应形成多氟烷基磺酰氨基卤代烷(式 1)的反应条件的实例包括:向搅拌的容器中加入溶于非质子溶剂中的多氟烷基磺酰氨基烷基醇;加入卤化剂;使容器的内容物在由卤化剂反应性决定的通常介于约 40 至 130℃之间的温度下反应约 30 至 240 分钟;并且通过蒸馏和任选的水解来去除溶剂和过量的卤化剂,并且进一步水洗,获得粗产物。粗产物可经由重结晶进一步纯化,例如从烃溶剂如己烷或庚烷中重结晶。

[0071] 参见反应 4,形成式 5 的多氟烷基磺酰氨基烷基醇的反应条件的实例包括在包含适宜溶剂的容器中(优选在惰性无水条件下,例如用氮气吹扫)溶解基于式 3 的多氟烷基磺酸化合物优选 2-2.3 当量的氨基烷基醇(式 6),所述溶剂如二氯甲烷、丁腈、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲苯、以及它们的混合物。所述容器配备有机械搅拌器和冷凝器。使容器内容物保持在约 10 至 20℃温度下;之后在约 15 至 120 分钟时间内将多氟烷基磺酸化合物(式 3)加入容器中,同时将温度保持在介于约 10 至 50℃之间,更优选介于 20 和 40℃之间。经由加料速率和外部冷却来控制温度。加入多氟烷基磺酸化合物后,将反应保持在约 25 至 55℃的温度下。约 99 至 100 重量%多氟烷基磺酸化合物消耗后(由气相色谱(GC)分析测得),可加入强酸(例如 HCl 或 H₃PO₄)以将 pH 调节至约 2 至 7(优选 4 至 5),致使中和未反应的式 6 的氨基烷基醇,形成额外量的氨基烷基

醇卤化铵盐副产物,其在反应溶剂中具有较低的溶解度,并且通过过滤去除。滤液可进一步真空干燥以去除溶剂并且获得固体产物。可任选地用水洗涤产物或其在适宜溶剂中的溶液以去除痕量的盐。

[0072] 参见反应 5,可通过任选地在碱和 / 或碘盐的存在下,使包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺(式 A)及其二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物(式 B)的胺混合物与卤代烷基取代的试剂或其它 N-烷基化试剂如磺酸内酯(包括 1,3-丙磺酸内酯或 1,4-丁磺酸内酯)经历 N-烷基化反应来制得对应于式 C 和 D 的本发明的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐。

[0073] 形成式 C 和 D 的多氟烷基磺酰氨基烷基氨基磺酸盐和氨基羧酸盐的反应条件的实例包括在约 65 至 80℃ 下,在容器中将式 A 和 B 的多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物溶于适宜醇溶剂中。醇溶剂选自但不限于 2-丙醇、2-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、丙二醇、双丙二醇一甲基醚等。所述容器配备机械或磁性搅拌器,以及冷凝器。之后,将一种或多种卤代烷基取代的试剂,包括 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ -水合物、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、一氯乙酸钠和任选的其它碘盐如碘化钠或碘化钾、或四烷基碘化铵或它们在水和其它共溶剂中的溶液,加入所述容器中,同时使温度保持在约 70 至 85℃。在约 10 至 20 分钟内加入氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液后,使反应保持在 83 至 120℃。约 99 至 100 重量%的多氟烷基磺酰氨基烷基胺消耗后(由气相色谱(GC)分析测得),将反应混合物冷却至约 20 至 40℃,并且通过加入 HCl 中和以将 pH 调节至约 5 至 9,更优选 6 至 8。所得溶液可进一步过滤。将产物进一步稀释至所期望的浓度,或干燥以去除溶剂和水,获得固体产物。还将产物或其在水和任选的其它共溶剂(优选醇)中的溶液用作表面活性剂。

[0074] 衍生自多氟烷基磺酰氨基烷基胺混合物(式 A 和 B)的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐(式 C 和 D)具有优异的表面活化特性,并且在低浓度下显著降低水溶液的表面张力。用途包括但不限于水成膜泡沫(aqueous film forming foam)、发泡、润湿、找平、分散、以及用作乳化剂。本发明的化合物优选地为灭火剂中的有效活性成分。

[0075] 式 C 和 D 的化合物用作表面活性剂,并且当以低浓度加入含水介质中时,能够降低表面张力。如下文表面张力测量中所示,介质中表面活性剂的浓度小于约 0.5 重量%,优选约 0.3 重量%,并且更优选约 0.1 重量%下,这些化合物能够将含水介质的表面张力降低至小于约 19 毫牛顿/米,优选小于约 17 毫牛顿/米的值,这优于此类化合物衍生自不含二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物的多氟烷基磺酰氨基烷基胺时所获得的值。这些表面活性剂特征在于,在低浓度下,通过在界面上选择性吸附,来有效降低表面张力,这是由表面活性剂的两亲特性所造成的。

[0076] 本发明还包括灭火剂,所述灭火剂包含如上所述的本发明式 C 和 D 的化合物。所述灭火剂通常还包含水或溶剂。优选的溶剂为醇或二醇,例如乙醇或 1,2-丙二醇。所述灭火剂还可包含烃表面活性剂。适宜的烃表面活性剂可商购。实例包括购自 Seppic(Paris La Defense, France) 的 SIMULSOL SL8;购自 Zschimmer & Schwartz(Lahnstein, Germany) 的 SULFETAL 4069;购自 Roche(Basil, Switzerland) 的 TRITON X100;以及购自 Zschimmer & Schwartz(Lahnstein, Germany) 的 AMPHOTENSID GB2009。

[0077] 所述灭火剂为液体或泡沫的形式。灭火泡沫浓缩物是用于扑灭可燃液态火的组合物,尤其是由烃和 / 或极性溶剂造成的那些火焰。灭火泡沫在燃料表面上生成水膜,将易燃源与火焰分离,从而灭火。在火被扑灭后,泡沫还抑制易燃蒸汽释放,降低易燃蒸汽回燃或

复燃的风险。通常在使用时,一般以水中试剂的浓度为按重量计约 6% 的浓度,用水通常生活用水或海水稀释泡沫浓缩物。用于灭火的其它适宜浓度包括按重量计 1% 和 3% 的溶液。一般来讲,将所述试剂与水一起搅拌,并且在施用前形成灭火泡沫溶液。一种搅拌模式是使灭火剂和水溶液通过消防水软管喷嘴,其中在空气的存在下发生机械搅拌,这产生用于扑灭可燃液体火焰的灭火泡沫。所述发泡溶液可包含有助于灭火的其它添加剂,如 FORAFAC 1268 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 商购获得。

[0078] 本发明还包括灭火方法,所述方法包括使火与包含如上所述式 C 和 D 的化合物的组合物接触。通常将式 C 和 D 的化合物以水、一种或多种溶剂、或它们混合物中的稀释液形式施用于火焰,其浓度按式 C 和 D 的混合物的重量计为约 1% 至约 6%。这些化合物可以液体或泡沫形式施用。这些化合物还可与上述一种或多种表面活性剂混合,然后与火接触。通过使用常规的机械式灭火器、常规的带喷嘴软管、或其它已知装置,使式 C 和 D 的化合物混合物与火接触。通常连续施用所述化合物,直至火被扑灭。

[0079] 本发明提供了多个优点。式 C 和 D 的化合物是两性的,并且具有优异的表面活化特性。式 C 和 D 的化合物在典型的灭火制剂中是稳定的,不会从溶液中沉淀出来。式 C 和 D 的化合物混合物可用作液体或泡沫形式的灭火剂。化合物 C 和 D 的混合物还可用于快速灭火,并且有助于抑制火的复燃。

实施例

[0080] 实施例 1 (反应 1 的实施例)

[0081] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl} + \text{NH}_3 + \text{NaI}$ (或 KI、 Bu_4NI) + 2- 丙醇 + 水 (任选) $\rightarrow \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$

[0082] 将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (10g, 0.02mol)、2- 丙醇 (30g)、碘化钾 (KI, 0.33g, 0.002mol) 加入 210mL HASTELLOY-C 振荡管中。将振荡管密封、抽空,并且加入 NH_3 (气体,无水,29g, 1.7mol),并且在 110°C 和 720psi 下加热 8 小时。排出过量的 NH_3 。在 60°C 下过滤产物混合物。用固体 NaOH 粉末、活性炭处理产物滤液并过滤。将溶剂真空蒸发,获得橙色至褐色固体,由 GC 和 NMR 分析测得,所述固体包含 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (80%), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (13%), 和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ (2-3%)。 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 1.75 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J = 7\text{Hz}$), 2.59 (m, 2H), 2.81 (t, 2H, $J = 7.7\text{Hz}$), 3.05 (t, 2H, $J = 7.0\text{Hz}$), 3.44 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ 120-105 (m, 6C), 42.84 (1C), 39.73 (1C), 37.13 (1C), 29.45 (1C), 25.52 (t, 1C, CH_2CF_2 , $J = 22.8\text{Hz}$)。

[0083] 实施例 1A (反应 1 的实施例)

[0084] 将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ (61g, 0.12mol)、1- 丁醇 (110g)、碘化钾 (NaI, 2.34g, 0.0156mol) 加入 1300mL HASTELLOY-C 振荡管中。将振荡管密封、抽空,并且加入 NH_3 (气体,无水,144g, 8.5mol),并且在 110°C 和 713psi 下加热 11 小时。将所得产物溶液在 60°C 下过滤,并且用 20g 1-BuOH 洗涤固体。在 60°C 下用 50mL 5% NaOH 溶液和 4g 盐水洗涤合并的 1-BuOH 溶液,并且相分离。将产物的 1-BuOH 溶液 (293g) 蒸发以获得 49.2g 褐色固体,所述固体包含 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (80%), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (由 GC 测得 8%), 和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ (3%)。

[0085] 实施例 2 (反应 2 的实施例)

[0086] 这是示出反应 2 的实施例,其中通过使多氟烷基磺酸化合物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 与一氨基卤代烷盐 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ (3-氯丙基胺盐酸盐) 反应来形成多氟烷基磺酰氨基卤代烷 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 。

[0087] 在氮气下将 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (10g)、3-氯丙基胺盐酸盐 (4.1g) 和 1,2-二甲氧基乙烷 (20g) 溶剂加入配备由机械搅拌的圆底烧瓶中。在 20–30℃ 和 250rpm 下,在 30 分钟期间滴加三乙胺 (4.5g) 在 1,2-二甲氧基乙烷 (10g) 溶剂中的溶液。加入完成后搅拌 12h。由 GC 监测反应以确保完全转化 1。通过 2mm CELITE 545 层,从固体中滤出 pH 为约 5 的最终反应混合物。所述固体用 1,2-二甲氧基乙烷 (7g) 洗涤,并且将合并的滤液真空蒸发以获得 11.0g $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 。还将产物溶于热甲苯 (8g) 中,并且用 15.5mL 1% HCl 水溶液洗涤以去除痕量的 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 。

[0088] **实施例 3 (反应 3 的实施例)**

[0089] 使用亚硫酸氯,由 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 制备 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ 。

[0090] 将实施例 16 的产物 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (15g, 31mmol) 和 30mL 1,2-二甲氧基乙烷加热至 40℃ 以溶解。在 30 分钟内向该溶液中滴加亚硫酸氯 (SOCl_2 , 5.47g, 46mmol), 并且将所得混合物在 40℃ 下再搅拌 30min。加入 K_2CO_3 (2.35g) 并且在 40℃ 下搅拌 30min。将溶液淬析,并且在旋转蒸发器上去除溶剂以获得 13g 白色固体产物。GC/MS (m/z): 56 (3)、69 (6)、77 (6)、119 (4)、131 (4)、140 (5)、169 (4)、213 (2)、263 (4)、277 (3)、327 (6)、376 (8)、420 (2)、440 (100)、441 (10)、484 (2)、486 (1)、504 (0.5)。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.03 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J = 6.4\text{Hz}$), 2.60 (tm, 2H, CH_2CF_2 , $J = 17.5\text{Hz}$), 3.26 (m, 2H, CH_2SO_2), 3.32 (t, 2H, CH_2N , $J = 6.5\text{Hz}$), 3.62 (t, 2H, CH_2Cl , $J = 6.0\text{Hz}$), 4.88 (1H, 宽 s)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 125–105 (m, 6C), 43.15 (b, 1C), 41.38 (1C), 39.68 (1C), 32.45 (1C), 26.00 (t, 1C, CH_2CF_2 , $J = 22.8\text{Hz}$)。

[0091] **实施例 4 (反应 4 的实施例)**

[0092] 由 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 和 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (3-氨基-1-丙醇) 制备 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 。

[0093] 在氮气下将 3-氨基丙-1-醇 (68.2g, 0.91mol) 和 1,2-二甲氧基乙烷 (276g) 放置于配备由机械搅拌的 1 升圆底烧瓶中。在 20 至 40℃ 下,在 2.5 小时期间滴加 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (200.1g, 0.45mol) 的 1,2-二甲氧基乙烷 (121g) 溶液,同时以 350rpm 速率搅拌。在加料完成后将反应混合物在 55℃ 下搅拌 2h,并且由 GC 监测以确保 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 完全转化。用 H_3PO_4 (1.8g) 将反应混合物酸化至 pH = 5.5,淬析并且通过 CELITE 545 层从固体中滤出。所述固体用 1,2-二甲氧基乙烷 (2×50g, 1×30g) 洗涤,并且将合并的滤液真空蒸发,获得 215.2g 干燥产物,由 GC 分析测得所述产物大致包含 86% 的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 和 6% 的 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 。NMR (CDCl_3) δ 1.83 (p, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J = 5.9\text{Hz}$), 2.64 (tm, 2H, CH_2CF_2 , $J = 17.0\text{Hz}$), 3.27 (m, 2H, CH_2SO_2), 3.34 (m, 2H, CH_2N), 3.85 (t, 2H, CH_2OH , $J = 5.5\text{Hz}$), 4.95 (1H, 宽 s)。

[0094] **实施例 5**

[0095] 这示出由根据本发明制得的多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物合成氨基羧酸盐。

[0096] 在该实施例中,将实施例 1 中获得的包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物的最终产物 (1.5g, 包括 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 伯胺和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 仲

胺)、去离子水 (6g)、一氯乙酸钠 (0.86g) 和 2- 丙醇 (4.5g) 加入配备由磁性搅拌器、热电偶和回流冷凝器的 100mL 3 颈圆底烧瓶中。将混合物加热至 85℃, 并且在 5 分钟内加入溶于去离子水 (3g) 中的氢氧化钠 (0.31g)。将反应加热回流 8 小时。用浓盐酸 (0.14g) 将所得混合物的 pH 调节至 pH = 6.5。将最终所得氨基磺酸盐混合物 (固体 9.3%) 进一步稀释于水中以供表面张力测量, 制得 0.3 重量%和 0.1 重量%的水溶液。

[0097] 比较实施例 A

[0098] 根据实施例 5 制备表面活性剂组合物, 不同的是起始伯胺 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 不包含仲胺 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 类似物 (固体 14.68%)。将该氨基磺酸盐 (固体 9.3%) 进一步稀释于水中以供表面张力测量, 制得 0.3 重量%和 0.1 重量%的水溶液。

[0099] 实施例 6

[0100] 这示出了由根据本发明制得的多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物典型合成氨基磺酸盐和氨基羧酸盐。

[0101] 在该实施例中, 将实施例 1 中获得的包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物的最终产物 (1.5g, 包括 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 伯胺和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 仲胺)、去离子水 (6.0g)、 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 水合物 (0.91g)、一氯乙酸钠 (0.54g) 和 2- 丙醇 (4.5g) 加入配备由磁性搅拌器、热电偶和回流冷凝器的 50mL 3 颈圆底烧瓶中。将混合物加热至 75 至 80℃ 以溶解组分, 并且在 5 至 15 分钟内加入溶于去离子水 (3.2g) 中的氢氧化钠 (0.16g)。将反应在 83℃ 下加热 10 至 18 小时, 直至由 GC 检测到, 起始 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 完全消耗。用浓盐酸 (0.24g) 将所得混合物的 pH 调节至 pH = 8。将最终所得氨基磺酸盐混合物进一步真空干燥, 获得 2.2g (固体, 14.7 重量%), 并且溶于去离子水中, 制得 0.1 重量%和 0.3 重量%的溶液, 并且在 24h 后用于表面张力测量。冷却并且贮藏 24h 后, 没有观测到显著的沉淀。

[0102] 比较实施例 B

[0103] 根据实施例 6 制备表面活性剂组合物, 不同的是起始伯胺 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 不包含仲胺 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 类似物。加热下将干燥的氨基磺酸盐产物 (固体, 13.8 重量%) 进一步溶解, 获得 0.3 重量%和 0.1 重量%的水溶液。冷却至室温并且静置 24h 后, 观测到显著量的白色沉淀, 并且通过离心移除, 所得溶液用于表面张力测定。

[0104] 实施例 7

[0105] 这示出了由根据本发明制得的多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物典型合成混合的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐。

[0106] 在该实施例中, 将实施例 1A 中获得的包含多氟烷基磺酰氨基烷基胺的混合物的最终产物 (3.0g, 包括 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 伯胺和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 仲胺 (3%))、 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 水合物 (1.82g)、 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ (1.08g)、异丙醇 (9g)、NaI (0.93g)、去离子水 (12g) 加热至 85℃。在 30 分钟内加入氢氧化钠 (0.625g) 的去离子水 (6g) 的溶液。将混合物转移至 Hastelloy-C 振荡管中, 并且在 115℃ 下加热 12 小时。用稀 HCl 将所得产物 (29.4g) 的 pH 调节至 pH = 8.0, 并且真空干燥。加热下将产物 (固体, 14.9 重量%) 进一步溶解, 获得 0.3 重量%和 0.1 重量%的水溶液。冷却至室温并且静置

24h 后,所得溶液用于表面张力测量。

[0107] 比较实施例 C

[0108] 根据实施例 7 制备表面活性剂组合物,不同的是起始伯胺 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 不包含仲胺 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ 类似物。干燥的氨基磺酸盐产物具有 15.5 重量%固体。

[0109] 表面张力测量

[0110] 用购自 KRUSS (Hamburg, Germany) 的 K11-Mk2 型 Kruss 张力计实施表面张力测量。

[0111] 实施例 5-7 和比较实施例 A-C 表面活性剂的去离子水溶液的表面张力量度 (mN/m) 示于下文中。

[0112]

	活性成分 (%)	表面张力 (mN/m)
实施例 5	0.3%	17.0
	0.1%	19.2
比较实施例 A	0.3%	20.4
	0.1%	24.4
实施例 6	0.3%	16.5
	0.1%	18.1
比较实施例 B	0.3%	16.7
	0.1%	18.5
实施例 7	0.3%	19.0
	0.1%	21.7
比较实施例 C	0.3%	21.1
	0.1%	27.0

[0113] 如上表中所示,用于实施例 5、6 和 7 中的二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物通过由其制得的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐较低的表面张力体现,其赋予优异的表面活化特性。相反,在比较实施例 A、B 和 C 中,使用不含其二(多氟烷基磺酰氨基烷基)胺类似物的多氟烷基磺酰氨基烷基胺致使由其制得的氨基磺酸盐和氨基羧酸盐的表面活化特性较差(由较高的表面张力体现)。