



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117486830 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202311840679.0

(22) 申请日 2023.12.29

(71) 申请人 成都科宏达化学有限责任公司

地址 610000 四川省成都市中国(四川)自由贸易试验区成都高新区天府大道北段1480号1栋A座2层17号

申请人 成都科恒达消防科技有限公司

(72) 发明人 陈超 钟望 罗传杰 张建华

李纪晖 康刚 叶丹妮 张豫红 张艺

(51) Int. Cl.

C07D 295/088 (2006.01)

C07D 205/04 (2006.01)

C07D 203/10 (2006.01)

A62D 1/02 (2006.01)

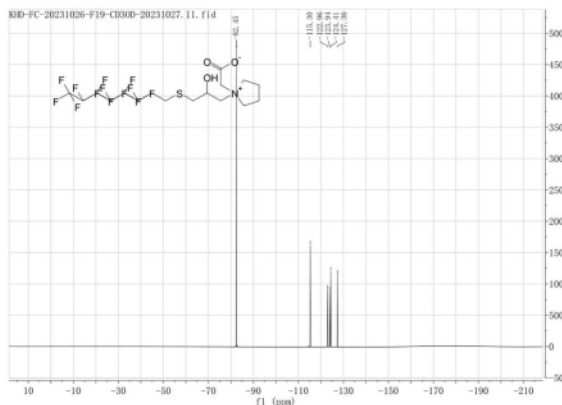
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

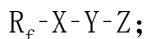
一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱及其制备方法和应用,属于氟碳表面活性剂技术领域。氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱具有以下结构式:R<sub>f</sub>-X-Y-Z;其中R<sub>f</sub>为是C6的直链或支链全氟烷基;X是C1-C12直链或支链亚烷基;Y是-SCH<sub>2</sub>CHOH-N(R<sub>3</sub>)-R<sub>4</sub>-;Z是-COO<sup>-</sup>;R<sub>3</sub>为C2-C6的环烷基,所述R<sub>3</sub>的基团两端均与所述N连接形成环状仲胺,R<sub>4</sub>为亚甲基。本发明得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,氮原子连接的基团为环烷基,具有空间定位的效果,避免链条状的C-O和C-C发生空间扭转而造成表面张力不稳定。且氮原子连接的环烷基能够使分子排列更加整齐、紧密,表面张力更低。



1. 一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱, 其特征在于: 具有以下结构式:



其中, 所述 $R_f$ 为C6的直链或支链全氟烷基;

X是C1-C12直链或支链亚烷基;

Y是 $-SCH_2CH(OH)-N(R_3)-R_4-$ ;

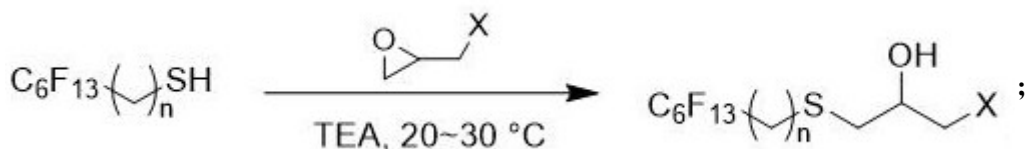
Z是 $-COO^-$ ;

所述 $R_3$ 为C2-C6的环烷基, 所述 $R_3$ 的基团两端均与所述N连接形成环状仲胺,  $R_4$ 为亚甲基。

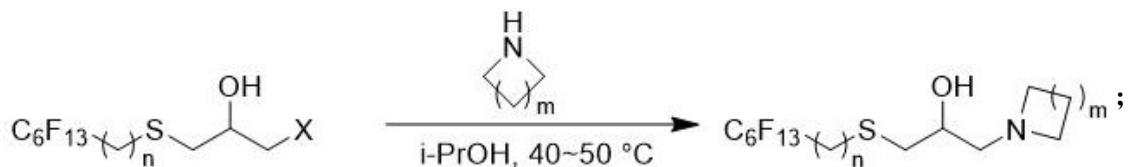
2. 根据权利要求1所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱, 其特征在于: 所述 $R_3$ 为C4的环烷基, 所述 $R_3$ 的基团两端均与所述N连接形成环状仲胺。

3. 一种根据权利要求1-2任意项所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

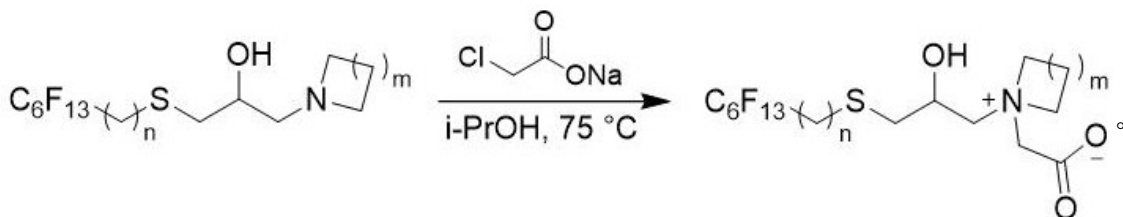
(1) 氟碳烷基硫醇与三乙胺加入到反应器中, 反应器排空, 缓慢加入3-取代环氧丙烷, 在20-30°C温度下反应6-8h, 得到中间体B, 其反应式为:



(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和环状仲胺, 在40-50°C温度下反应12-16h后, 加入碱搅拌, 反应液浓缩至干, 加入有机溶剂打浆, 过滤洗涤后滤液浓缩, 得到淡黄色液体, 即为中间体C, 其反应式为:



(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中, 再加入异丙醇, 升温回流反应10-12h, 反应液减压浓缩, 后重结晶得到白色固体产物, 即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱, 其反应式为:



4. 根据权利要求3所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)和步骤(2)的反应式中X为Cl, 或Br, 或OTf。

5. 根据权利要求3所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中所述环状仲胺为C2-C6的环状仲胺。

6. 根据权利要求3所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法, 其特征在于: 步骤(3)中中间体C与异丙醇在氯乙酸钠溶液中的反应温度为70°C-90°C。

7. 根据权利要求3所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中

所述三乙胺的加入量为氟碳烷基硫醇质量的0.2%-3%;所述3-取代环氧丙烷的加入量为氟碳烷基硫醇质量的20%-30%。

8.根据权利要求3所述氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述异丙醇的加入量为氟碳烷基硫醇质量的100%,所述环状仲胺的加入量为氟碳烷基硫醇质量的10%-60%。

9.一种根据权利要求1所述的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的应用,其特征在于:作为消防用泡沫灭火剂或用于消防用泡沫灭火剂组合物中。

## 一种氟碳烷基磺酰丙基甜菜碱及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氟碳表面活性剂,具体涉及一种氟碳烷基磺酰丙基甜菜碱及其制备方法和应用。

### 背景技术

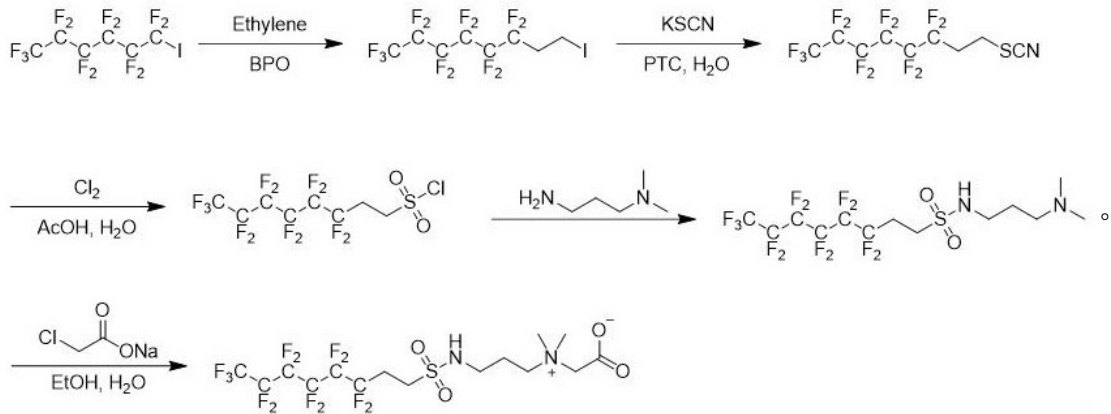
[0002] 氟表面活性剂具有独特的三高、两憎性能,即高表面活性,高耐热稳定性及高化学稳定性,同时含氟烷基既憎水又憎油。另外氟表面活性剂具备与碳氢表面活性剂良好的复配性能,复配体系具有更高的降低溶剂表面张力的能力,因而使得这类特种表面活性剂在许多领域发挥了其独特的作用。甜菜碱型两性表面活性剂是应用较早的表面活性剂,与阳离子、阴离子、非离子表面活性剂均有优良的复配性能,具有优异的协同增效作用,而且性质温和,具有良好的防腐性、杀菌性、抗静电性,且易于生物降解等优良特性,广泛应用于日化行业。

[0003] 氟碳甜菜碱表面活性剂是对甜菜碱类表面活性剂的结构改性,能够在更低的含量下展现出比甜菜碱表面活性剂更优的产品性能。当前,氟碳甜菜碱表面活性剂可以作为高效泡沫灭火剂中的关键材料,用作碳氢化合物的固体或液体表面的润湿剂,分散剂,用作含氟烯烃乳液聚合的乳化剂。其次还可以作为金属表面的去污剂,也作为驱油剂、脱模剂、灭火剂、电镀中间体等,市场潜力巨大。

[0004] 由于全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)存在生物蓄积性和生殖毒性,在2006年欧盟发布了对PFOS和PFOA的销售和使用限制令,因而PFOS和PFOA结构的表面活性剂受到巨大影响。全氟己基乙基结构的氟碳表面活性剂被认为是能够自然降解,且不存在生物蓄积性和生殖毒性,因而该结构的表面活性剂具有重大的应用价值。目前市场上全氟己基乙基结构的甜菜碱种类较少,因此探究和发展全氟己基乙基结构的甜菜碱的表面活性剂具有重大的经济价值。

[0005] 申请号US20110092735公开了全氟己基乙基磺酰胺丙基甜菜碱的合成,其合成方法为:首先使用全氟己基碘烷与乙烯在BPO引发下反应制备全氟己基乙基碘,接着全氟己基乙基碘与硫氰化钾反应制备全氟己基乙基硫氰,再接着使用氯气氧化得到全氟己基乙基磺酰氯,之后与N,N-二甲基-1,3-丙二胺反应,最后与氯乙酸钠反应,加入乙醇和水稀释得到27%的全氟己基乙基磺酰胺丙基甜菜碱产品,该产品在2% KCl溶液中,有效含量为0.1%时,测得表面张力为18.0 mN/m。

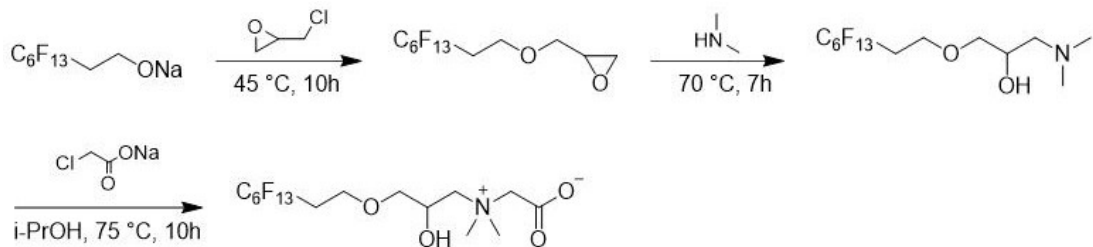
[0006] 其合成路线如下:



该化合物配置成27%的全氟己基乙基磺酰胺丙基甜菜碱溶液在消防领域性能表现优秀,同时也具有使用物料价格便宜,原料成本较低的优点。但也存在合成路线长,导致生产周期长;反应使用到剧毒气体氯气,对于实验室研发难度大,放大生产时对于设备和资质要求都较高,同时也存在安全风险高等缺点。

[0007] 公开号CN107903180公开了全氟己基乙醚丙基甜菜碱的合成,其合成方法为:将含12%全氟己基乙醇钠的全氟己基乙醇溶液与环氧氯丙烷反应,得到中间体与40%的二甲胺水溶液在高压釜中反应,蒸馏出大量的全氟己基乙醇后所得溶液与氯乙酸钠在异丙醇中反应,最后加水,搅拌1小时,得到含氟表面活性剂45%的产品,该产品有效含量0.1%时,测得表面张力为16.9 mN/m。

[0008] 其合成路线如下:



该产品性能优异,合成工艺路线短,原子利用率高,未使用有毒有害化学品,整体达到了绿色化学的要求。但由于在全氟己基乙醇溶液中原料全氟己基乙醇钠有效成分只占12%,原料利用率较低;同时全氟己基乙醇价格较高,原料成本较大;虽第二步可以通过减压蒸馏回收全氟己基乙醇,但也会面临全氟己基乙醇沸点较高,回收能耗大的问题。

[0009] 公开号CN103237577A公开了具有减低的氟含量的水性灭火泡沫,其中公开的结构式中,N原子后面连接两个甲基,N原子结构未定型,容易发生空间扭曲和旋转,造成分子排列不紧密,从而造成该氟碳表面活性剂的表面张力因空间排列容易发生改变而造成不确定性。

[0010] 综上所述,现有技术全氟己基乙基甜菜碱类氟碳表面活性剂在制备的过程中会出现原料成本较大、生产危害较大等技术问题,且表面张力也具有下降的空间。因此亟需提出一种安全性能好,生产环保,且表面张力低的全氟己基乙基甜菜碱类氟碳表面活性剂。

## 发明内容

[0011] 为了解决上述问题,本发明提出一种氟碳烷基磺醚丙基甜菜碱及其制备方法和应

用,原料反应活性高、利用率高、制备方法过程中设备成本低,得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱表面张力更低。

[0012] 为了实现上述目的,本发明是通过以下技术方案来实现的:

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,具有以下结构式:

$R_f-X-Y-Z$ ;

其中,所述 $R_f$ 为C6的直链或支链全氟烷基;

X是C1-C12直链或支链亚烷基;

Y是 $-SCH_2CHOH-N(R_3)-R_4-$ ;

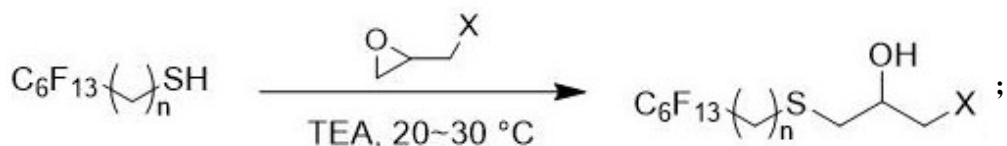
Z是 $-COO^-$ ;

所述 $R_3$ 为C2-C6的环烷基,所述 $R_3$ 的基团两端均与所述N连接形成环状仲胺, $R_4$ 为亚甲基。

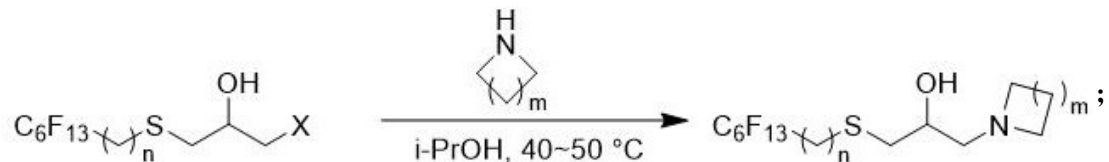
[0013] 进一步优选的,所述 $R_3$ 为C4的环烷基,所述 $R_3$ 的基团两端均与所述N连接形成环状仲胺。

[0014] 本发明还保护一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

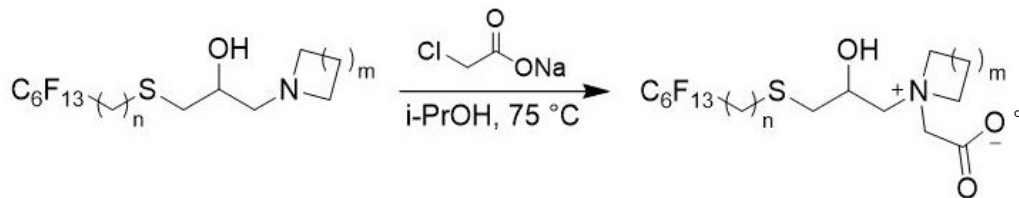
(1) 氟碳烷基硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器排空,缓慢加入3-取代环氧丙烷,在20-30°C温度下反应6-8h,得到中间体B,其反应式为:



(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和环状仲胺,在40-50°C温度下反应12-16h后,加入碱搅拌,反应液浓缩至干,加入有机溶剂打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C,其反应式为:



(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温回流反应10-12h,反应液减压浓缩,后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,其反应式为:



[0015] 进一步的,步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)的反应式中n为1,或2,或3,或4。

[0016] 进一步的,步骤(2)和步骤(3)的反应式中m为0,或1,或2,或3,或4。

[0017] 进一步的,步骤(1)和步骤(2)的反应式中X为Cl, 或Br, 或OTf。

[0018] 进一步的,步骤(2)中所述环状仲胺为C2-C6的环状仲胺。

[0019] 进一步的,步骤(1)中3-取代环氧丙烷的加入方式为缓慢滴加。

[0020] 进一步的,步骤(3)中中间体C与异丙醇在氯乙酸钠溶液中的反应温度为70°C-90

℃。

[0021] 进一步的,步骤(1)中所述三乙胺的加入量为氟碳烷基硫醇质量的0.2%-3%;所述3-取代环氧丙烷的加入量为氟碳烷基硫醇质量的20%-30%。

[0022] 进一步的,步骤(2)中所述异丙醇的加入量为氟碳烷基硫醇质量的100%,所述环状仲胺的加入量为氟碳烷基硫醇质量的10%-60%。

[0023] 进一步的,步骤(2)中所用碱为氢氧化钠,或碳酸钠,其加入量为氟碳烷基硫醇质量的20%-40%。

[0024] 进一步的,步骤(2)中有机溶剂打浆中,有机溶剂为石油醚,或庚烷,或甲苯。有机溶剂加入量为氟碳烷基硫醇质量的100%-300%。

[0025] 进一步的,步骤(3)中氯乙酸钠溶液的质量分数为10%-30%。

[0026] 本发明还保护一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的应用。

[0027] 本发明氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱作为消防用泡沫灭火剂。

[0028] 本发明氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱用于消防用泡沫灭火剂组合物中。

[0029] 进一步的,氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱用于消防用泡沫灭火剂组合物中时,氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱占消防用泡沫灭火剂组合物的质量的0.1%-10%。

[0030] 本发明氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱及其制备方法和应用,其有益效果在于:

(1) 由于采用特定的生产原料,原料活性高。氟碳烷基硫醇活性高,代替全氟己基乙醇,可以与环氧氯丙烷在少量三乙胺催化下即可反应,避免强碱乙醇钠的使用;同时还避免了使用过量的原料作为溶剂,避免了回收原料而增加生产成本。

[0031] (2) 中间体B生成的反应彻底,得到的中间体B纯度高,不需要后处理,因此可实现反应连续投料,缩短了生产时间,降低了生产成本。

[0032] (3) 原子利用率高,氟碳原料可以实现完全转换为目标产物。在合成过程中,未使用有毒有害的原料,大大降低了生产难度。

[0033] (4) 本发明得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,氮原子连接的基团为环烷基,具有空间定位的效果,避免链条状的C-O和C-C发生空间扭转而造成表面张力不稳定。且氮原子连接的环烷基能够使分子排列更加整齐、紧密,能够使表面张力更低。

## 附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0035] 图1是本发明的实施例1得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的核磁氢谱;

图2为本发明的实施例1得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的氟谱;

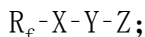
图3为本发明的实施例1得到的氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的LCMS谱图。

## 具体实施方式

[0036] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不

是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0037] 一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱，具有以下结构式：



其中，所述 $R_f$ 为C6的直链或支链全氟烷基；

X是C1-C12直链或支链亚烷基；

Y是 $-SCH_2CHOH-N(R_3)-R_4-$ ；

Z是 $-COO^-$ ；

$R_3$ 为C2-C6的环烷基， $R_3$ 的基团两端均与N原子连接形成环状仲胺， $R_4$ 为亚甲基。

[0038] 作为一种优选的， $R_3$ 为C4的环烷基， $R_3$ 的基团两端均与N原子连接形成环状仲胺。

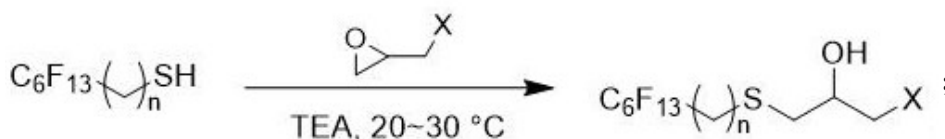
[0039] 作为一种优选的，X是C1-C4直链或支链亚烷基。

[0040] 本发明氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱具有以下结构式：

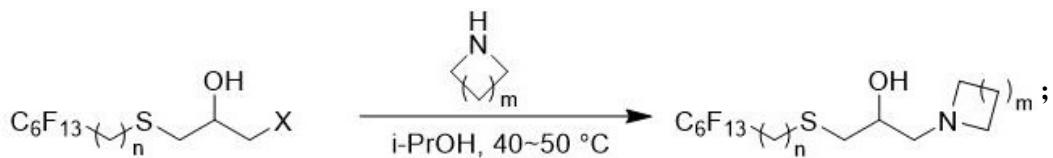
结构式	$R_f$	X	Y	Z
1#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_2H_4)-CH_2-$	$-COO^-$
2#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_3H_6)-CH_2-$	$-COO^-$
3#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_4H_8)-CH_2-$	$-COO^-$
4#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_2H_4)-CH_2-$	$-COO^-$
5#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_3H_6)-CH_2-$	$-COO^-$
6#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_4H_8)-CH_2-$	$-COO^-$
7#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_5H_{10})-CH_2-$	$-COO^-$
8#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_6H_{12})-CH_2-$	$-COO^-$
9#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_2H_4)-CH_2-$	$-COO^-$
10#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_3H_6)-CH_2-$	$-COO^-$
11#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_4H_8)-CH_2-$	$-COO^-$
12#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_2H_4)-CH_2-$	$-COO^-$
13#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_3H_6)-CH_2-$	$-COO^-$
14#	$C_6F_{13}-$	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$	$-SCH_2CHOH-N(C_4H_8)-CH_2-$	$-COO^-$

[0041] 一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法，包括以下步骤：

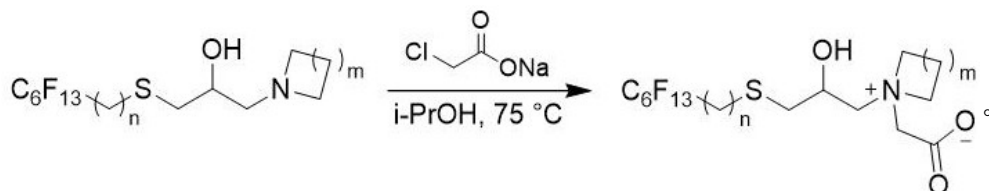
(1) 氟碳烷基硫醇与三乙胺加入到反应器中，反应器排空，缓慢加入3-取代环氧丙烷，在20-30℃温度下反应6-8h，得到中间体B，其反应式为：



(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和环状仲胺，在40-50℃温度下反应12-16h后，加入碱搅拌，反应液浓缩至干，加入有机溶剂打浆，过滤洗涤后滤液浓缩，得到淡黄色液体，即为中间体C，其反应式为：



(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温回流反应10-12h,反应液减压浓缩,后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,其反应式为:



#### [0042] 实施例1

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在30℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在30℃温度下反应8h,得到产品纯度为92.9%的中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和四氢吡咯,升温至50℃,在50℃温度下反应12h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到75℃回流反应12h,反应液减压浓缩,重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0043] 实施例2

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和四氢吡咯,升温至50℃,在50℃温度下反应12h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩,重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0044] 实施例3

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基甲硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和四氢吡咯,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0045] 实施例4

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基丙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和四氢吡咯,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0046] 实施例5

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基丁硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和四氢吡咯,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0047] 实施例6

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和C2环状仲胺,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0048] 实施例7

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和C3环状仲胺,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3) 将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0049] 实施例8

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1) 全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2) 向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和C5环状仲胺,升温至40℃,在40℃温

度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3)将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0050] 实施例9

一种氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的制备方法,包括以下步骤:

(1)全氟己基乙硫醇与三乙胺加入到反应器中,反应器通过氮气置换排空,在20℃下缓慢滴加环氧氯丙烷,滴加完后在20℃温度下反应6h,得到中间体B;

(2)向步骤(1)得到的中间体B中加入异丙醇和C6环状仲胺,升温至40℃,在40℃温度下反应16h后得到反应液,加入碳酸钠,反应液浓缩,加入正庚烷打浆,过滤洗涤后滤液浓缩,得到淡黄色液体,即为中间体C;

(3)将中间体C加入至氯乙酸钠溶液中,再加入异丙醇,升温到80℃回流反应12h,反应液减压浓缩后重结晶得到白色固体产物,即为氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱。

#### [0051] 化合物表征

将实施例1得到的最终产物采用核磁氢谱进行分析,得到的谱图如图1所示。从图1可以看出,其核磁分析为:

$^1\text{H}$ NMR (400MHz, Methanol- $d_4$ )  $\delta$  4.22 (dtd,  $J=10.2, 5.9, 1.8\text{Hz}$ , 1H), 4.06-3.82 (m, 5H), 3.71 (dt,  $J=11.6, 7.0\text{Hz}$ , 2H), 3.55 (dd,  $J=13.4, 10.1\text{Hz}$ , 1H), 2.92-2.80 (m, 2H), 2.762.62 (m, 2H), 2.60-2.42 (m, 2H), 2.17 (t,  $J=4.2\text{Hz}$ , 4H)。

[0052] 将实施例1得到的最终产物采用氟谱进行分析,得到的谱图如图2所示。从图2可以看出,其核磁分析为:

$^{19}\text{F}$ NMR (376MHz, MeOD)  $\delta$  -82.45, -115.30, -122.96, -123.94, -124.41, -127.36。

[0053] 将实施例1得到的最终产物采用LCMS分析,得到的谱图如图3所示。从图3可以看出,其LCMS分析为:

LCMS (ELSD, Acid) 谱图显示:  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 566.0$ , 而 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{F}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ 的 $m/z=565.0$ , 分析为目标分子量。

[0054] 结合核磁氢谱、氟谱和LCMS,确定氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱为目标产物结构。

#### [0055] 应用评价

对照品1:其质量组分及比例为27%全氟己基乙基磺酰胺丙基甜菜碱,30%乙二醇,其余为水。

[0056] 对照品2:其质量组分及比例为27%全氟辛基乙基磺酰胺甜丙基菜碱,30%乙二醇,其余为水。

[0057] 对照品3:其质量组分及比例为27%全氟丁基磺酰胺丙基甜菜碱,30%乙二醇,其余为水。

[0058] 对照品4:其质量组分及比例为27%全氟己基乙醚丙基甜菜碱,30%乙二醇,其余为水。

[0059] 将1#-14#氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱分别配置成样液1#-14#,样液1#-14#的质量组分分别为27%氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱,30%乙二醇,余量为水。与对照品1-4进行对比;

分别将对照品1-4和1#-14#氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱配置成的样液用去离子水稀

释2000倍,随后分别测各稀释液的表面张力,所得结果如表1所示:

表1 性能对比结果

样品	氟碳甜菜碱含量 (%)	表面张力 (mN/m)	界面张力 (mN/m)
样液 1#	27	16.95	1.08
样液 2#	27	16.87	1.08
样液 3#	27	16.83	1.07
样液 4#	27	16.75	1.01
样液 5#	27	16.68	0.98
样液 6#	27	16.57	0.96
样液 7#	27	16.60	0.98
样液 8#	27	16.73	1.01
样液 9#	27	16.70	1.00
样液 10#	27	16.68	0.99
样液 11#	27	16.63	0.98
样液 12#	27	16.92	1.01
样液 13#	27	16.84	1.00
样液 14#	27	16.79	0.99
对照品 1	27	16.31	1.21
对照品 2	27	17.47	1.46
对照品 3	-	18.02	1.57
对照品 4	27	17.40	1.26

[0060] 从表1表面张力测试结果发现,对照品1-4的表面张力普遍在17-18 mN/m之间,对照品1最低为16.31mN/m,样液6#(氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱)的表面张力为16.57 mN/m,与对照品1接近;但对对照品1的合成路线较长,生产周期长,同时在反应过程中需要用到剧毒气体氯气,对生产条件要求苛刻,且存在较大的安全风险。而本发明氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱生产过程更加简单,安全性能高,具有意想不到的效果。从表1界面张力测试结果发现,样液6#(氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱)的界面张力为0.96 mN/m,对照品1和对照品4的界面张力为1.2-1.3 mN/m。对照品2和对照品3的界面张力为1.4-1.6 mN/m。本发明样液6#(氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱)具有极低的表面张力和相对更低的界面张力,而表面张力和界面张力正是衡量泡沫液在燃料表面铺展性的两大最重要指标,更低的表面张力和界面张力使得泡沫在油类燃料上的铺展系数更大,因而在灭火过程中泡沫能够迅速覆盖油类燃料的燃烧面,隔绝空气,以达到快速灭火的目的。

#### [0061] 灭火性能测试

将样液6#与对照品1、对照品2、对照品3、对照品4分别配置成相应的灭火剂组合物。

[0062] 灭火剂组合物组成,按重量计为:8%碳氢起泡剂,3%乙二醇丁醚,0.6%氟碳表面活性剂溶液(测试样品),余量为水。将配置好的灭火剂组合物按照泡沫灭火剂(GB/T15308-2006)要求分别测试发泡性能、灭火性能和抗烧性能,得到的数据如表2所示;

表2 发泡、灭火和抗烧实验结果

样品名	发泡倍数	灭火时间	抗烧时间
对照品 1	7.74	1min52s	16min20s
对照品 2	7.71	1min59s	17min20s
对照品 3	7.77	2min01s	12min30s
对照品 4	7.81	1min58s	15min55s
样液 6#	7.79	1min52s	17min05s

[0063] 从表2可以看出,对比各个测试样品,发泡倍数均在7.7-7.8。

[0064] 灭火实验发现,对照品1与样液6#均在1min52s完成了灭火。其余样品均在2min左右,说明本发明的灭火速率好。

[0065] 抗烧实验发现,对照品2和样液6#抗烧时间较长,分别为17min20s和17min05s,均>17min,但对对照品2的氟碳表面活性剂的在合成的过程中引入有毒气体,生产工艺难度大,工艺复杂。其余样品,对照品1为16min20s,对照品4为15min55s,对照品3为12min30s。

[0066] 综合测试结果发现氟碳烷基硫醚丙基甜菜碱的抗烧时间长,灭火迅速,各项性能均处于对照样品的最优和前列,综合表现达到或超过对照样品。

[0067] 在本文中提及“实施例”意味着,结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本发明的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例,也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是,本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

[0068] 最后应说明的是:本发明实施例公开的仅为本发明较佳实施例而已,仅用于说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解;其依然可以对前述各项实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或替换,并不使相应的技术方案的本质脱离本发明各项实施例技术方案的精神和范围。



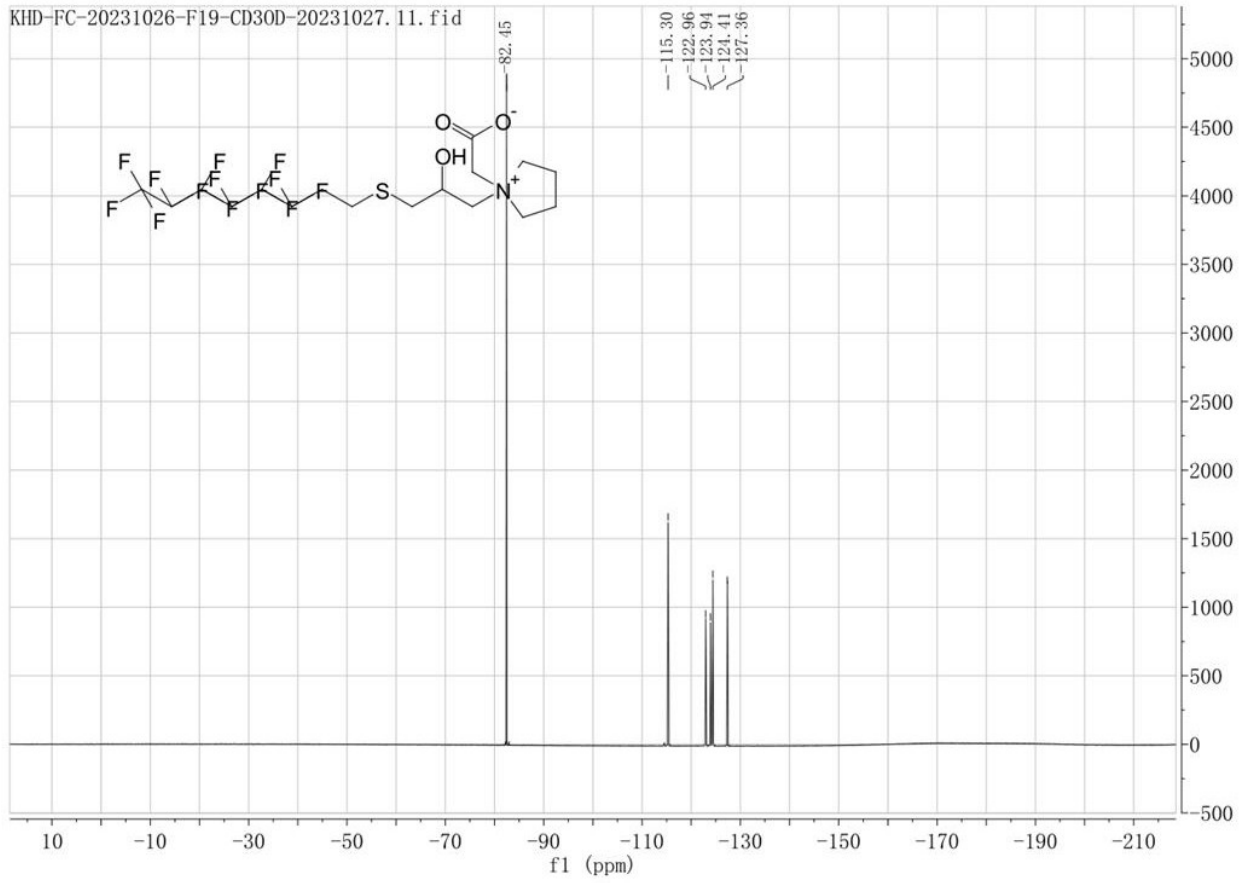


图 2

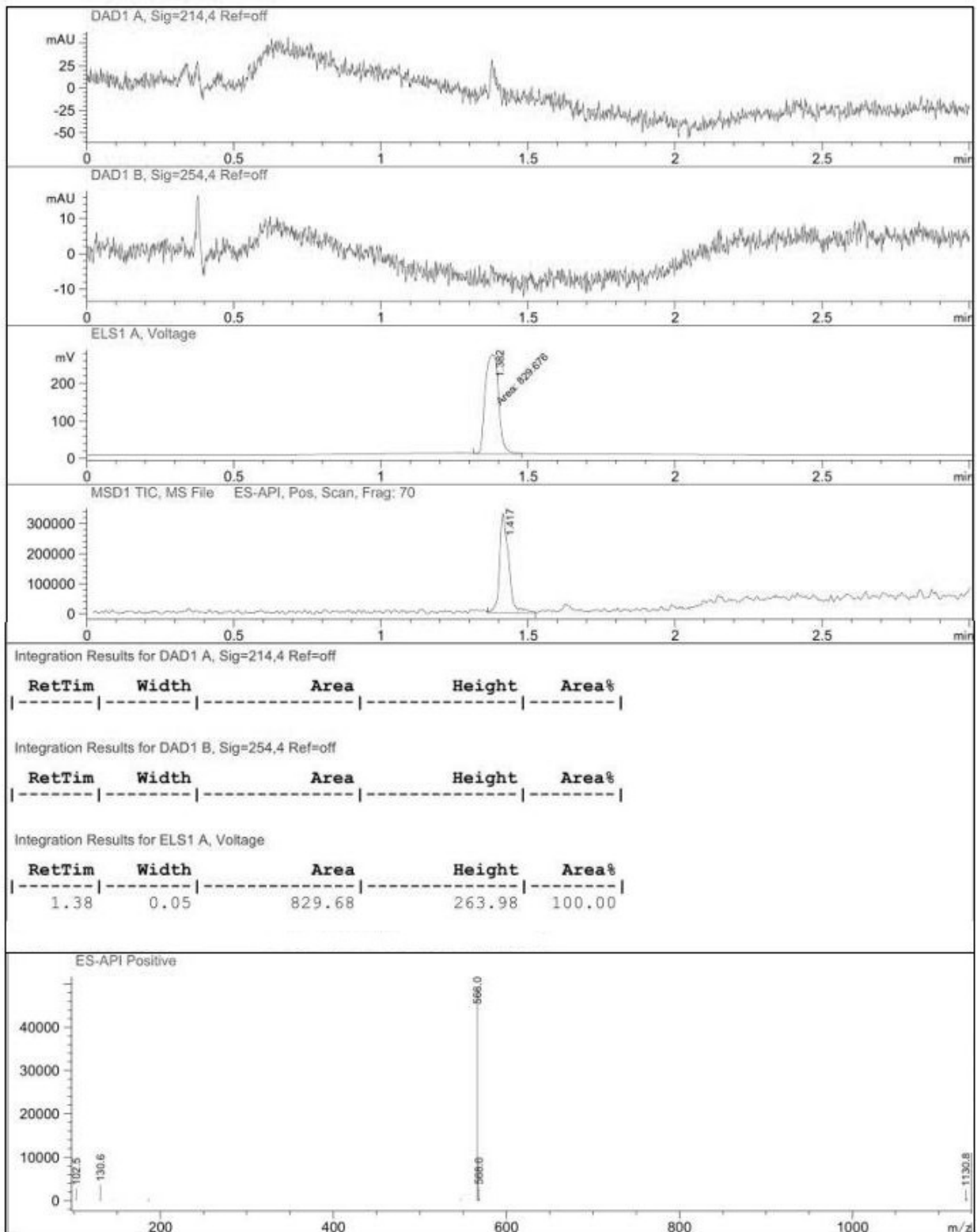


图 3