

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580010714. X

[51] Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)
C07C 17/00 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 22/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1938414A

[22] 申请日 2005.1.28

[21] 申请号 200580010714. X

[30] 优先权

[32] 2004.1.30 [33] US [31] 60/540,612

[86] 国际申请 PCT/US2005/003433 2005.1.28

[87] 国际公布 WO2005/074639 英 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.30

[71] 申请人 大湖化学公司

地址 美国印第安纳州

[72] 发明人 J·博格斯

S·M·布兰德斯塔德特 J·近

V·夏尔马 E·B·爱德华兹

V·赫德里克 A·杰克逊

G·莱曼 E·诺曼 R·考夫曼

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 柳春琦

权利要求书 12 页 说明书 156 页 附图 4 页

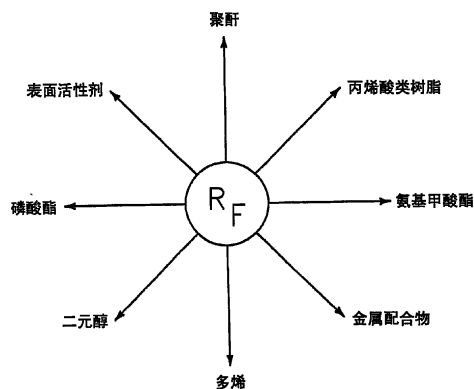
[54] 发明名称

生产方法和系统、组分、表面活性剂、单体单元、金属配合物、磷酸酯、二元醇、水性成膜泡沫以及泡沫稳定剂

[57] 摘要

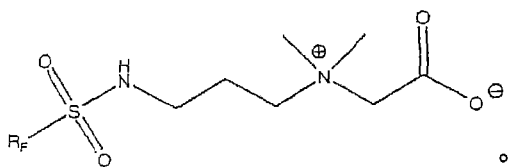
提供制备方法和体系，包括使卤代化合物反应、使化合物脱卤化，使醇类反应，使烯烃和饱和化合物反应，使含有至少两个 $-CF_3$ 基团的反应物与含有环状基团的反应物反应。 R_F -组分如 R_F -中间体， R_F -表面活性剂， R_F -单体， R_F -单体单元， R_F -金属配合物， R_F -磷酸酯， R_F -二元醇， R_F -氨基甲酸酯和/或 R_F -泡沫稳定剂。所述 R_F 部分可以包含至少两个 $-CF_3$ 基团，至少三个 $-CF_3$ 基团和/或至少两个 $-CF_3$ 基团和至少两个 $-CH_2-$ 基团。提供包含 R_F -表面活性剂组分的清洁剂、乳化剂、油漆、粘合剂、油墨、润湿剂、发泡剂和消泡剂。提供包含 R_F -单体单元的丙烯酸类、树脂和聚合物。提供包含其上有 R_F -组分的基质的

组分。提供可以包含 R_F -表面活性剂和/或 R_F -泡沫稳定剂的水性成膜泡沫(“AFFF”)配方。

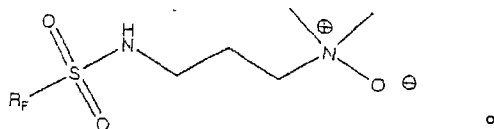


1. 一种包含 R_F - Q_s 的水性成膜泡沫配方，其中：
 R_F 对于含有至少两个部分的系统的第一部分的亲和力大于 Q_s ；
 Q_s 对于所述系统的第二部分的亲和力大于 R_F ； 并且
 R_F 包含至少两个 $-CF_3$ 基团和至少两个氢。
2. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 相对于 Q_s 是疏水性的。
3. 权利要求 1 的配方，其中 Q_s 相对于 R_F 是亲水性的。
4. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 是疏水性的并且 Q_s 是亲水性的。
5. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少一个 $-CH_2-$ 基团。
6. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少一个环状基团。
7. 权利要求 6 的配方，其中所述环状基团包含芳香族基团。
8. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少一个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。
9. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少三个 $-CF_3$ 基团。
10. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少两个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。
11. 权利要求 1 的配方，其中 R_F 包含至少 4 个碳原子，并且 4 个碳原子中的一个包含 $-CH_2-$ 基团。

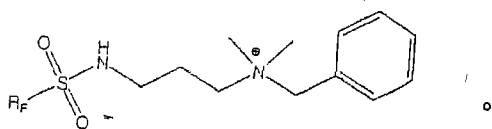
12. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



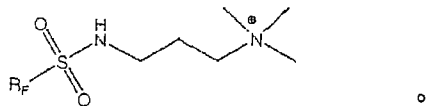
13. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



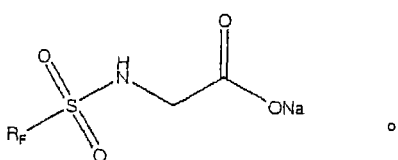
14. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



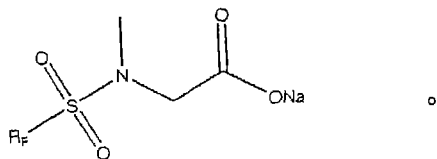
15. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



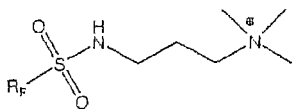
16. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



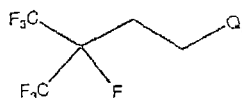
17. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



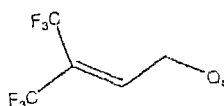
18. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



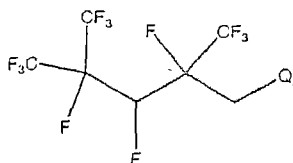
19. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



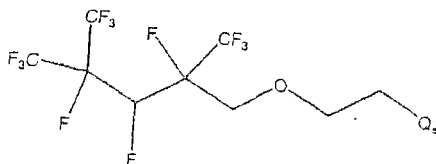
20. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



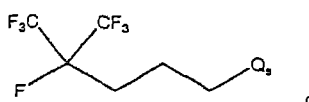
21. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



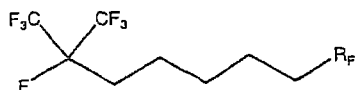
22. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



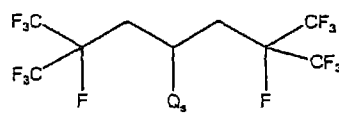
23. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



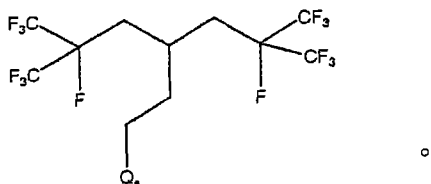
24. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



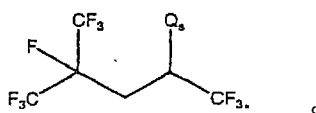
25. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



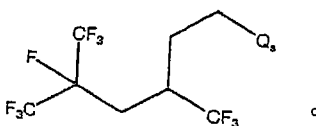
26. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



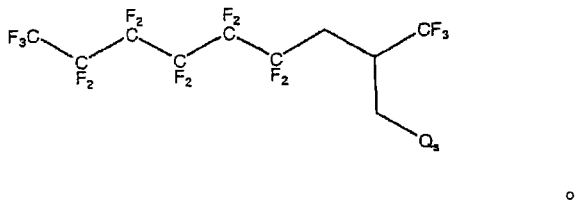
27. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



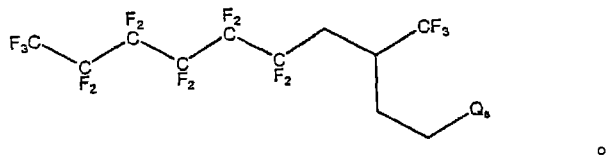
28. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



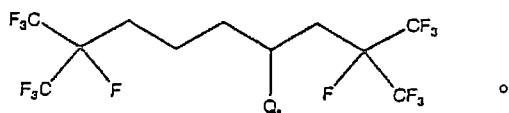
29. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



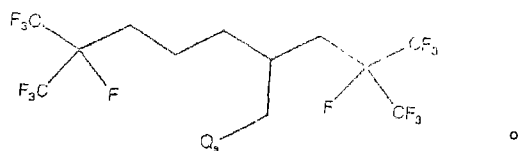
30. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



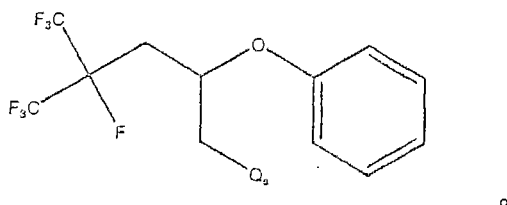
31. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



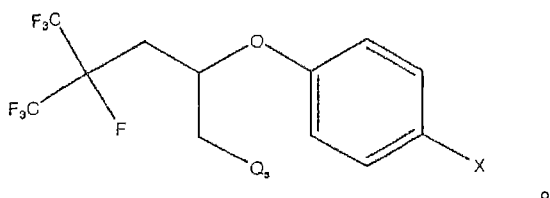
32. 权利要求 1 的配方, 其中 R_F-Q_s 是



33. 权利要求 1 的配方，其中 R_F - Q_s 是



34. 权利要求 1 的配方，其中 R_F - Q_s 是



35. 一种用于向衬底提供水性成膜泡沫配方的方法，所述水性成膜泡沫配方包含 R_F - Q_s ，其中：

R_F 对于含有至少两个部分的系统的第一部分的亲和力大于 Q_s ；

Q_s 对于系统的第二部分的亲和力大于 R_F ；并且

R_F 包含至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团和至少两个氢。

36. 权利要求 35 的方法，其中 R_F 相对于 Q_s 是疏水性的。

37. 权利要求 35 的方法，其中 Q_s 相对于 R_F 是亲水性的。

38. 权利要求 35 的方法，其中 R_F 是疏水性的并且 Q_s 是亲水性的。

39. 权利要求 35 的方法，其中所述衬底包括液体。

40. 权利要求 35 的方法，其中所述衬底是系统的一部分。

41. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少一个 $-CH_2-$ 基团。

42. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少一个环状基团。

43. 权利要求 42 的方法, 其中所述环状基团包含芳香族基团。

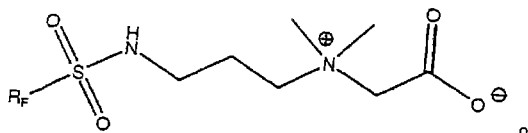
44. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少一个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。

45. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少三个 $-CF_3$ 基团。

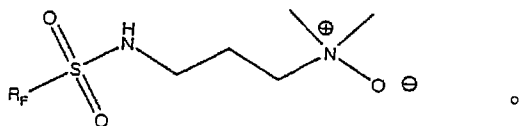
46. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少两个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。

47. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F 包含至少 4 个碳原子, 并且 4 个碳原子中的一个包含 $-CH_2-$ 基团。

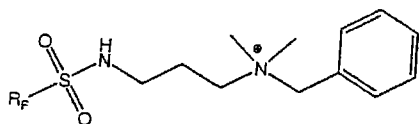
48. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



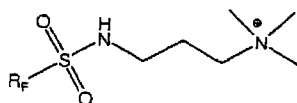
49. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



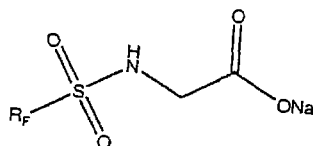
50. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



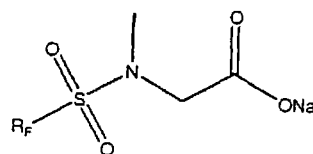
51. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



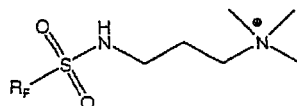
52. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



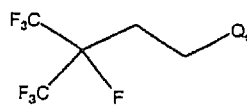
53. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



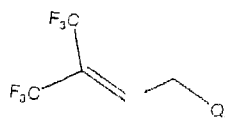
54. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



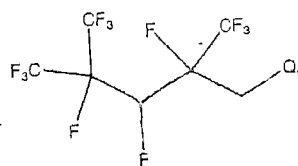
55. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



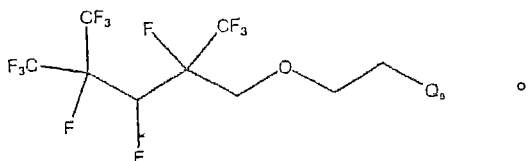
56. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



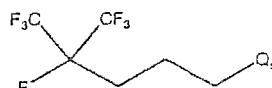
57. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



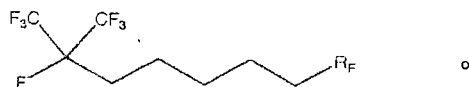
58. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



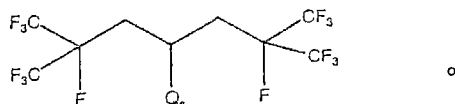
59. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



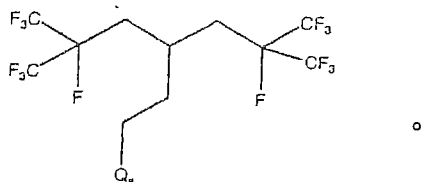
60. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



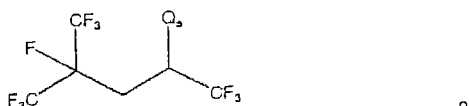
61. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



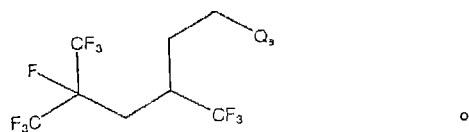
62. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



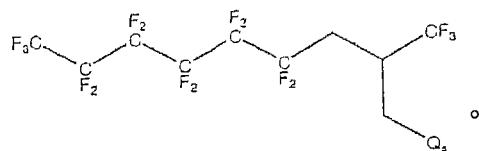
63. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



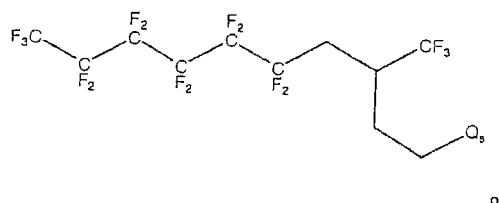
64. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



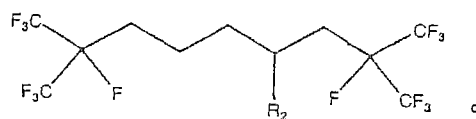
65. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



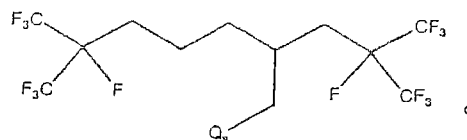
66. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



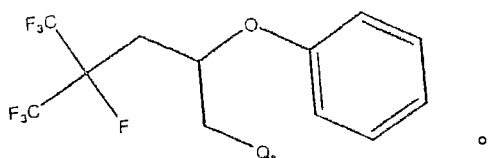
67. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



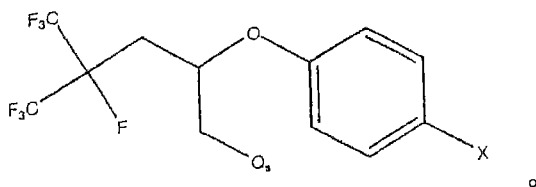
68. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



69. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



70. 权利要求 35 的方法, 其中 R_F-Q_s 是



71. 一种含有 R_F-Q_{FS} 的泡沫稳定剂, 其中 R_F 相对于 Q_{FS} 是疏水性的, 并且 R_F 包含至少两个 $-CF_3$ 基团和至少两个氢。

72. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少一个 $-CH_2-$ 基团。

73. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少一个环状基团。

74. 权利要求 73 的稳定剂, 其中所述环状基团包含芳香族基团。

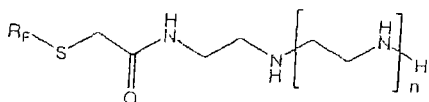
75. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少一个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。

76. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少三个 $-CF_3$ 基团。

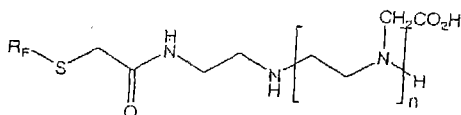
77. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少两个 $(CF_3)_2CF-$ 基团。

78. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F 包含至少 4 个碳原子, 并且 4 个碳原子中的一个包含 $-CH_2-$ 基团。

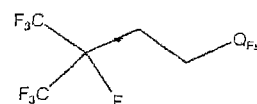
79. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



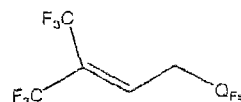
80. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



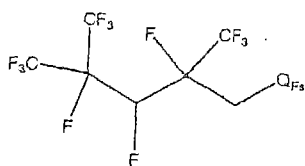
81. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



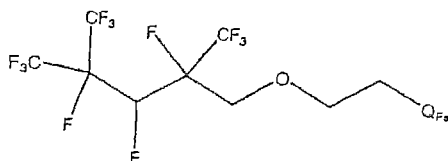
82. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



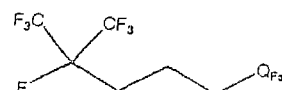
83. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



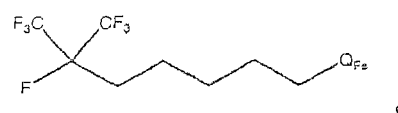
84. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



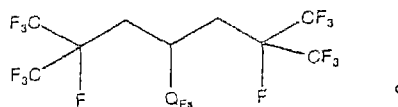
85. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



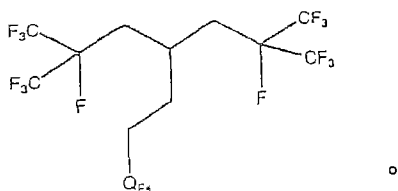
86. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



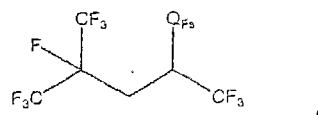
87. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



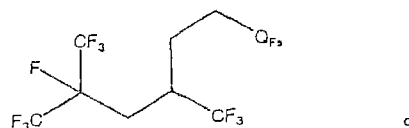
88. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



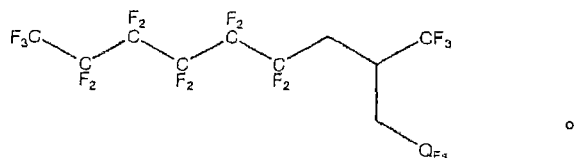
89. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



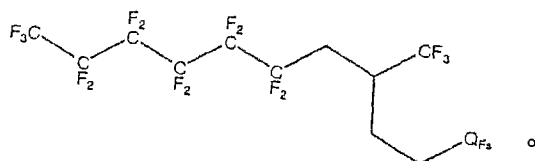
90. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



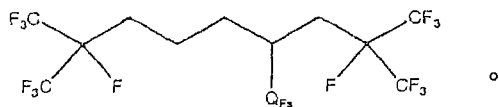
91. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



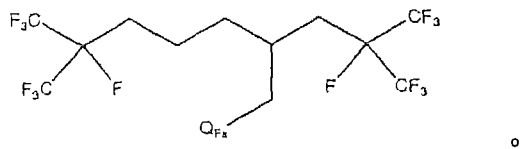
92. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



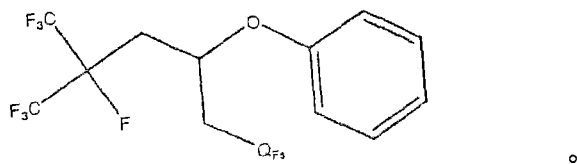
93. 权利要求 71 的稳定剂, 其中 R_F-Q_{FS} 是



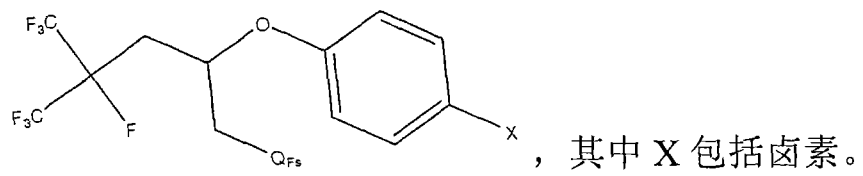
94. 权利要求 71 的稳定剂，其中 R_F-Q_{FS} 是



95. 权利要求 71 的稳定剂，其中 R_F-Q_{FS} 是



96. 权利要求 71 的稳定剂，其中 R_F-Q_{FS} 是



生产方法和系统、组分、表面活性剂、单体单元、金属配合物、
磷酸酯、二元醇、水性成膜泡沫以及泡沫稳定剂

优先权要求

本申请要求于 2004 年 1 月 30 日提交的美国临时专利申请序号 60/540,612 的优先权，该申请的名称为 Fluorine Functional Groups, Fluorine Compositions, Processes for Manufacturing Fluorine Compositions, and Material Treatments，该申请的全部内容通过引用结合到此。

技术领域

本发明涉及的领域是卤化组分(composition)、制备卤化组分的方法，更具体地说，是氟化组分、制备氟化组分的方法以及使用所述氟化组分处理基质的方法。

背景技术

组分例如表面活性剂和聚合物结合有氟，因而当该组分用于处理材料时以及当该组分用于提高材料性能时，影响该组分的性能。例如，结合有氟化官能团的表面活性剂可以独自地或以配方形式比如以水性成膜泡沫(AFFF)形式用作灭火剂。传统的含氟表面活性剂比如磺酸全氟-辛基酯衍生物(PFOS)具有直链的全氟化部分。

结合有氟的聚合物已经用于处理材料。示例性的氟化处理物包括诸如 Scotchguard®之类的组分。

发明概述

本发明提供生产方法和系统，其包括：反应器，具有至少一个包含玻璃的内侧壁；将卤代化合物与含烯丙基化合物在水存在下反应，生成卤代

中间体；将杂卤代醇的一部分脱卤化，生成同卤代醇，其中所述杂卤代醇包含至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团和至少一个除氟以外的卤原子；将一种醇反应，生成丙烯酸酯，其中所述醇包含至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团和环状基团；将烯烃与饱和化合物反应，生成饱和产物，其中所述烯烃包含至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团，所述饱和化合物包含至少两个另外的 $-\text{CF}_3$ 基团，而饱和产物同时包含烯烃的 $-\text{CF}_3$ 基团和饱和化合物的 $-\text{CF}_3$ 基团；和/或将包含至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团的第一反应物与包含环状基团的第二反应物反应，生成包含两个 $-\text{CF}_3$ 基团和环状基团的化合物。

R_F 组分比如是 R_F -中间体、 R_F -表面活性剂、 R_F -单体、 R_F -单体单元、 R_F -金属配合物、 R_F -磷酸酯、 R_F -二元醇、 R_F -氨基甲酸酯和/或 R_F -泡沫稳定剂。 R_F 部分可以包括至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团，至少三个 $-\text{CF}_3$ 基团，和/或至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团及至少两个 $-\text{CH}_2$ -基团。

提供 R_F -表面活性剂组分，比如 R_F - Q_s ，其中对于含至少两部分的体系的第一部分， R_F 部分比 Q_s 部分具有更大的亲和力，而对于体系的第二部分， Q_s 比 R_F 部分具有更大的亲和力。提供包含 R_F -表面活性剂组分的洗涤剂、乳化剂、油漆、粘合剂、油墨、润湿剂、发泡剂和消泡剂。

提供生产方法，包括供给第一化合物，其中所述第一化合物包括至少两个 $-\text{CF}_3$ 基团和两个氢，并且第一化合物的一部分表示 R_F -表面活性剂的 R_F 部分，以及将 Q_s 部分加到 R_F 部分以形成 R_F -表面活性剂。提供用于改变具有至少两部分的体系的一部分的表面张力的方法，所述方法包括加入 R_F -表面活性剂。

提供包含 R_F -单体单元的丙烯酸类、树脂和聚合物，其中所述 R_F 部分包含例如单体单元的侧基。提供包含其上具有 R_F -组分的基质的组分。

提供生产方法，该方法可以包括供给 R_F -单体，以及将 R_F -单体与另一种单体结合形成低聚物。示例性的低聚物可以包括 R_F -单体单元。

提供 R_F -金属配合物，其可以包括金属和配体，其中所述配体包括 R_F - Q_MC 。例如， Q_MC 部分用配合物的金属配位。

提供 R_F -磷酸酯，其可以包括 R_F - Q_PE ，其中 Q_PE 部分包括酯的含磷部分。

提供 R_F -二元醇，其可以包括 R_F - Q_h ，其中 Q_h 包括二元醇的羟基部分。

还提供 R_F -氨基甲酸酯, 比如 R_F-Q_U , 其中 Q_U 部分是氨基甲酸酯的残余部分。

提供水性成膜泡沫("AFFF")配方, 其可以包括 R_F -表面活性剂和/或 R_F -泡沫稳定剂。

附图简述

下面, 参考下列附图描述实施方案。

图 1 是示例性的 R_F -组分的总图。

图 2 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 3 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 4 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 5 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 6 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 7 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

图 8 是根据一个实施方案的用于制备组分的示例性系统。

发明详述

参考图 1-8 描述示例性 R_F -组分和生产系统。参考图 1, 示出了示例性 R_F -组分的总图。 R_F -组分包括但不限于 R_F -表面活性剂、 R_F -单体、 R_F -单体单元、 R_F -金属配合物、 R_F -磷酸酯、 R_F -二元醇、 R_F -氨基甲酸酯和或 R_F -泡沫稳定剂。在示例性实施方案中, 聚酞类、丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯类、金属配合物、多烯类和/或磷酸酯类同样可以包含 R_F 部分。

R_F -组分包含具有一个 R_F 部分和/或多个 R_F 部分的组分。 R_F 部分可以是 R_F -基团, 比如组分的侧基和/或部分。 R_F 部分可以包括至少两个 $-CF_3$ 基团, 并且 $-CF_3$ 基团可以是端基。 R_F 部分还可以同时包括 $-CF_3$ 基团以及含氟的其它基团, 比如 $-CF_2$ -基团。在示例性的实施方案中, R_F 部分可以包含比率小于或等于 2 的 $-CF_2$ -基团与 $-CF_3$ 基团, 比如 $(CF_3)_2CF$ -基团。 R_F 部分还可以包括氢。例如, R_F 部分可以包含两个 $-CF_3$ 基团和氢, 比如 $(CF_3)_2CH$ -基团。在其它实施方案中, R_F 部分还可以包含两个 $-CF_3$ 基团和 $-CH_2$ -基团。 R_F 部分可以包含至少三个 $-CF_3$ 基团, 比如两个 $(CF_3)_2CF$ -基团。在示例性实

施方案中, R_F 部分可以包含环状基团比如芳基。 R_F 部分可以包含至少两个 $-CF_3$ 基团和至少四个碳, 其中例如四个碳中的一个包括 $-CH_2-$ 基团。

在示例性实施方式中, R_F -组分可以表现出所需的表面能, 影响其所暴露其中的溶液的表面张力, 和/或影响它们被应用于和/或结合的材料的环境性能。示例性的组分包括但不限于其上具有 R_F -组分的基质和/或其中具有 R_F -组分的液体。 R_F 部分可以结合到组分比如聚合物、丙烯酸酯单体及聚合物、二元醇、含氟表面活性剂和/或 AFFF 配方中。这些组分可以用作分散剂或用于处理基质如纺织织物、纺织纱线、皮革、纸张、塑料、薄片、木材、陶瓷粘土、以及服饰制品、墙纸、纸袋、纸板箱、多孔陶器、建筑材料比如砖、石头、木材、混凝土、陶瓷、瓷砖、玻璃、灰泥、石膏、干式墙、碎料板、刨花板、地毯、帷幕、室内装璜、汽车(automotive)、遮篷织物以及雨衣。 R_F -组分可以由 R_F -中间体制备。

R_F 部分可以并入 R_F -组分中, 和/或可以是用于经过 R_F -中间体的 R_F -组分的起始原料。示例性 R_F -中间体包括上述的 R_F 部分, 以及可以使 R_F 部分并入组分中形成 R_F -组分的至少一个官能部分。官能部分可以包括例如卤素(例如碘)、硫醇、硫氰酸酯、磺酰氯、酸、酰卤、羟基、氰基、乙酸酯、烯丙基、环氧化物、丙烯酸酯、醚、硫酸酯、硫醇、磷酸酯和/或胺。例如, 在没有结合和/或反应的情况下, R_F -中间体可以包括 R_F -组分, 比如 R_F -单体和/或 R_F -金属配合物的配体。

R_F -中间体可以包括 R_F-Q_g , 其中 R_F 表示 R_F 部分, 而 Q_g 表示例如官能部分和/或作为另一个实例, 表示元素周期表中的元素。在示例性的实施方案中, Q_g 不是质子、甲基和/或亚甲基。示例性 R_F -中间体包括但不限于下表 1 所示的那些。

表 1. 示例性 R_F-中间体

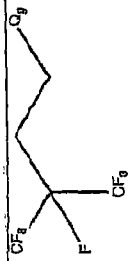
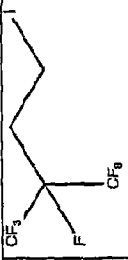
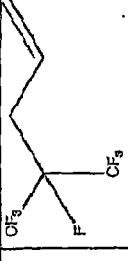
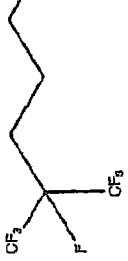
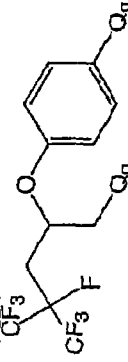
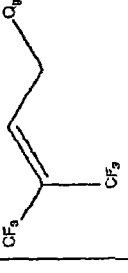
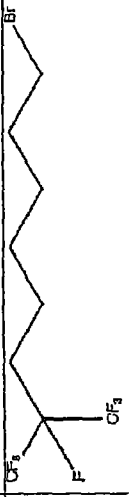
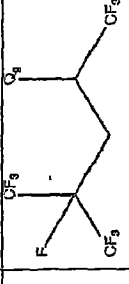
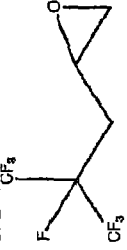
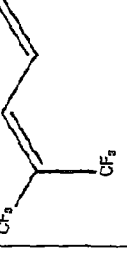
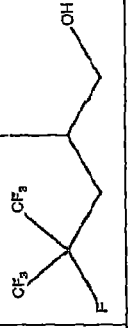
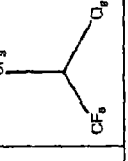
		
		
		
		
		
		

表 1. 示例性 R_F-中间体

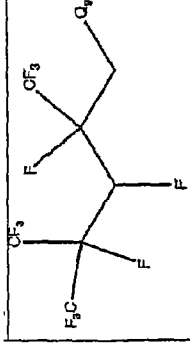
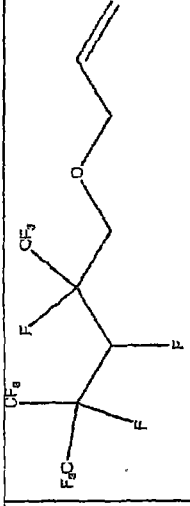
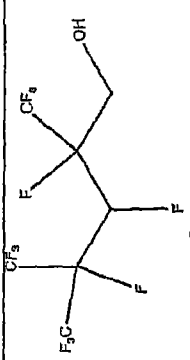
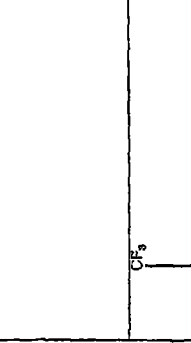
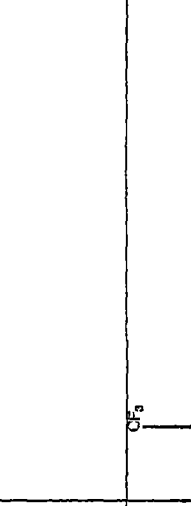
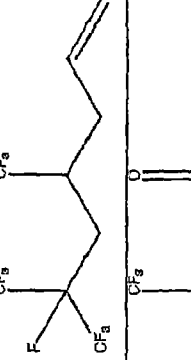
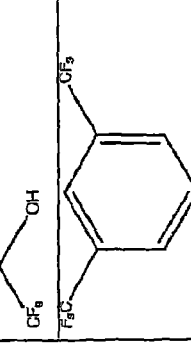
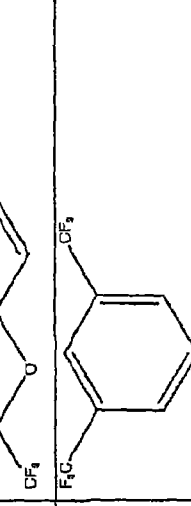
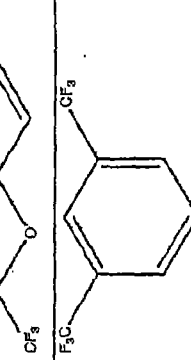
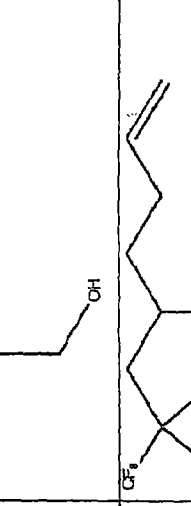
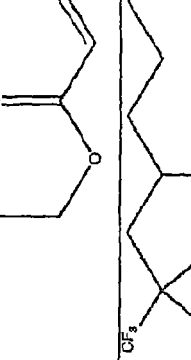
		
		
		
		

表 1. 示例性 R_F-中间体

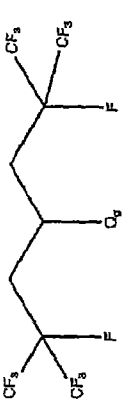
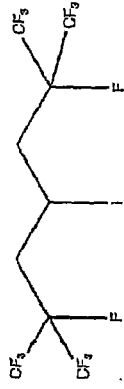
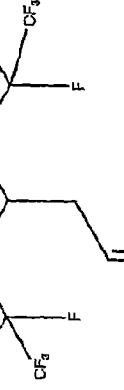
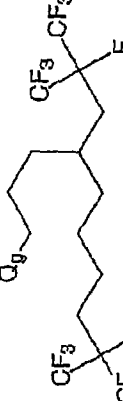
		
		
		

表 1. 示例性 R_F-中间体

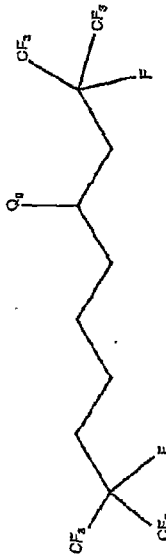
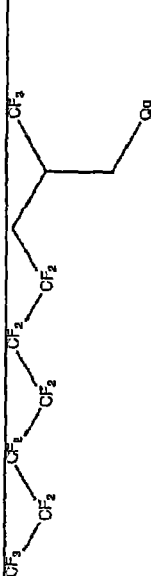
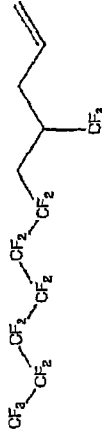
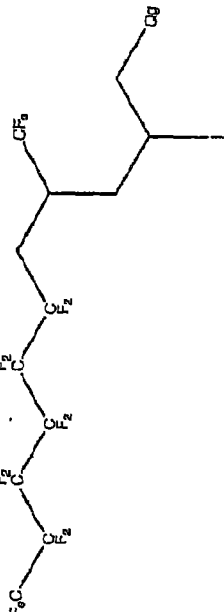
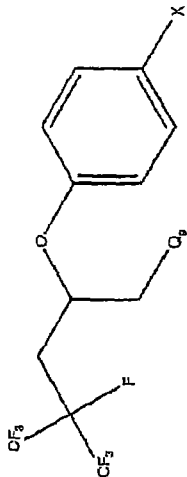
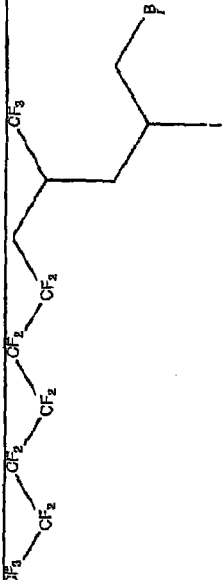
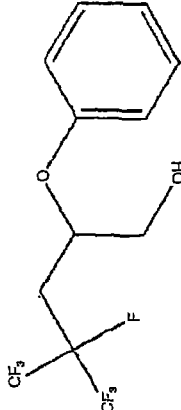
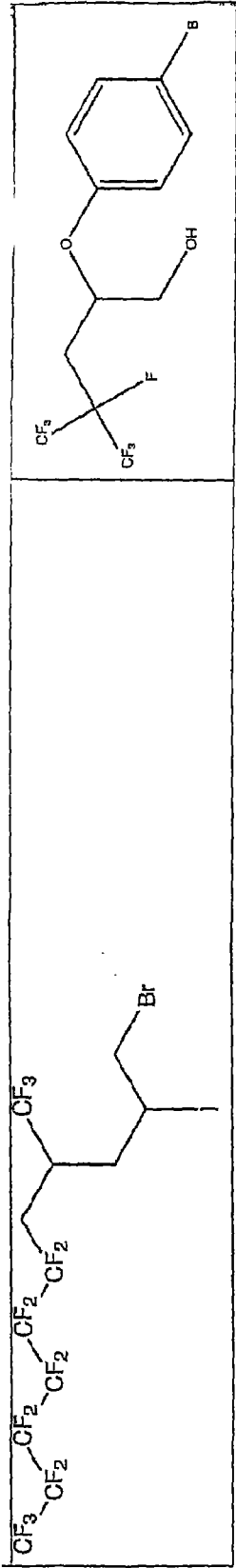
	
	
	
	

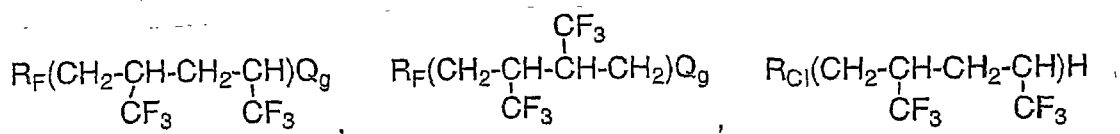
表 1. 示例性 R_F-中间体



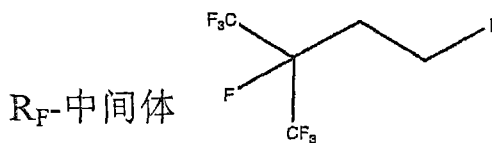
例如, R_F -中间体还可以包括 $Q_g(R_1-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_n R_F$, $R_F(R_1-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})Q_g$,

和/或 $R_F(R_1-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_n Q_g$ 和 $R_F(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_n Q_g$ 中的一个或两个,

其中, R_1 包括至少一个碳原子, 比如 $-\text{CH}_2-$ 。在示例性实施方案中, n 可以至少为 1, 在其它实施方案中, n 可以至少为 2, 并且 R_F -中间体可以包括

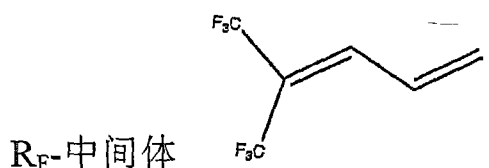


和或 $R_{Cl}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)H$ 中的一种或多种。



(4-碘-2-(三氟甲基)-1,1,1,2-四氟

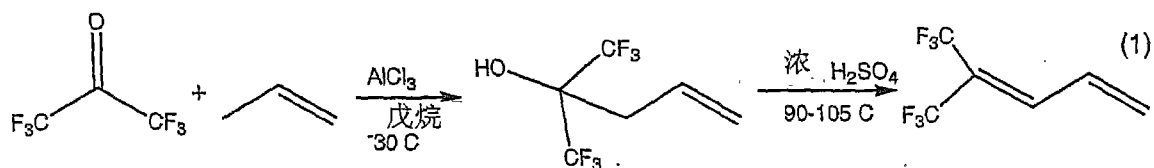
丁烷)可在, 例如, Matrix Scientific, P. O. Box 25067, Columbia, SC 92994-5067 处获得。



(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-

戊二烯)可以根据 J. Org. Chem., 第 35 卷, 第 6 期, 1970 年, 第 2096-2099 页的示例性方面制备, 其通过引用结合在此。1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-戊二烯也可以根据下列实例制备。

1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-戊二烯可以根据下列方案(1)制备。



参考上述方案(1), 可以将戊烷(300mL)放入 500mL 三颈烧瓶中, 并且冷却到低于 -30°C 。可以将六氟丙酮(59 克, 0.36 摩尔)、丙烯(16.2 克, 0.38 摩尔)和无水三氯化铝(0.77g, 0.006 摩尔)加入到戊烷中, 形成混合物。可以搅拌该混合物, 并且可以使温度在 3 小时内升温到室温。可以向混合物中加入 15% (wt/wt)的 HCl 水溶液(20 mL), 可以将混合物用 H_2O 洗涤 3 次。洗涤之后, 可以倾析出水层, 可以用 MgSO_4 干燥有机层(戊烷和丙烯)。残余的戊烷和丙烯可以在 60°C 下闪蒸掉, 获得 54.4 克的异构体形式的 1,1-二(三氟甲基)-3-戊烯-1-醇(气相色谱的面积百分比为 70%)。

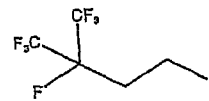
可以将粗制的 1,1-二(三氟甲基)-3-戊烯-1-醇(54 克)放入 250mL 三颈烧瓶中, 并加入 125 mL 浓 H_2SO_4 , 形成混合物, 可以将该混合物搅拌并缓慢加热到 95°C (在 34°C 到 55°C 之间, 从混合物中分离出具有较低沸点的化合物)。在 70°C 到 74°C 之间, 从作为气体的混合物中可以分离所制备的 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-戊二烯(15.6 克, 45.5%产率)。

示例性的 R_F -中间体可以由反应物 2-碘七氟丙烷制备。在一个示例性的实施方案中, 卤代化合物比如 2-碘七氟丙烷可以参考图 2 制备。参考图 2, 描述了系统 20, 其包括与烷基反应物储存器 24、卤化试剂储存器 26 和卤代化合物储存器 28 连接在一起的反应器 22。根据示例性实施方案, 系统 20 可以用于使用卤化试剂在反应器 22 内卤化烷基反应物, 以生成卤代化合物。在烷基反应物储存器 24 内的烷基反应物可以包含烯烃比如氟-烯烃, 例如六氟丙烯。例如, 卤化试剂储存器 26 内的卤化试剂可以包括盐和双原子卤素的混合物, 例如 KF 和 I_2 、 KF 和 Br_2 , 以及盐比如铵盐。在一个示例性实施方案中, 反应器 22 可以用玻璃和/或 hastelloy[®], 比如 hastelloy[®] C 衬里。根据另一个实施方案, 导管 29 可以配置成向反应器 22 提供储存器 24 和 26 的内含物和/或向储存器 28 提供反应器 22 的内含物。导管 29 可以用玻璃和/或 hastelloy[®], 比如 hastelloy[®] C 衬里。例如, 导管 29 和反应器 22 都可以用玻璃和/或 hastelloy[®], 比如 hastelloy[®] C 衬里。

在一个示例性实施方案中, 可以使用反应介质向反应器 22 提供卤化试剂, 所述反应介质比如极性、非质子溶剂, 包括例如乙腈和/或二甲基甲酰胺(DMF)。反应介质可以通过另一个导管(未示出)加入, 或通过储存器 26 与卤化试剂同时加入。同时, 卤化试剂和反应介质可以在反应器 22 内

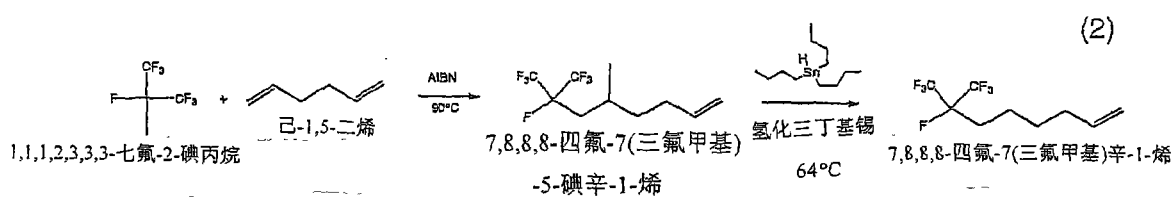
形成混合物，可以向反应器 22 中加入烷基反应物，形成包括试剂、介质和反应物的另一种混合物。烷基反应物在这种混合物中可以反应，生成卤代化合物。在一个示例性实施方案中，当烷基反应物在混合物内反应时，反应介质可以处于液相。例如，当烷基反应物反应时，还可以搅拌混合物，并且还可以加热混合物。在一个示例性实施方案中，可以向其中含有 KF、I₂ 和乙腈的反应器 22 提供六氟丙烯，并且将该反应器 22 的一部分内含物加热到至少约 90°C，和/或约 90°C 到约 135°C，从而生成 2-碘七氟丙烷。还可以向其中含有 KF、I₂ 和乙腈并且内部压力约为 446 kPa 到 929 kPa 的反应器 22 提供六氟丙烯，从而生成 2-碘七氟丙烷。

卤代化合物还可以从反应器 22 经过导管 29 移动到储存器 28。在一个示例性实施方案中，在储存器 28 和反应器 22 之间的导管 29 可以包括冷凝器(未示出)。在反应器 22 中生成的一部分卤代化合物可以转变成气体，该气体可以输送到冷凝器中，冷凝器可以将气体转变为液体，该液体可以离开冷凝器并输送到储存器 28 中。在示例性实施方案中，在反应器 22 和 28 之间，配置成包括冷凝器的导管 29 可以称作蒸馏设备。上述的卤代化合物比如 2-碘七氟丙烷可以通过将至少一部分 2-碘七氟丙烷加热到至少约 40°C，将其从反应器 22 中移出。



上述示例性的卤代化合物可以用于制备 R_F-中间体比如 (1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-4-碘丁烷)。例如并且只是作为举例，可以将 105.14 克的 2-碘七氟丙烷和 10 克的乙烯加入到 800mL 帕尔反应器中。该反应器可以加热到约 180°C，加热约 6 小时。然后，可以冷却反应器，移出一部分内含物，得到约 105.99 克的 R_F-中间体 1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-4-碘丁烷，纯度约为 86% (气相色谱确定)。1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-4-碘丁烷还可以在 56°C/96 托下进行蒸馏。1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-4-碘丁烷还可以购自 Matrix Scientific (目录号 1104)。

卤代化合物还可以用于制备 R_F-中间体比如杂卤代中间体 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)-5-碘辛-1-烯。可以根据下面的方案(2)，制备该 R_F-中间体，然后脱卤化，生成另一 R_F-中间体。



参考上述方案(2)，可以将 2-碘七氟丙烷(231.3 克, 0.782 摩尔)、1,5-己二烯(126.6g, 0.767 摩尔)和 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN) (13.6g, 0.083 摩尔)一起加入到洁净干燥的 750mL 不锈钢高压釜设备中，该不锈钢高压釜设备装备有防爆膜、热电偶、加热带、电子温度控制器、带有针形阀的汲取管、带有针形阀的气体出口、压力计和搅拌器。然后，可以密封该设备，并缓慢加热到约 60°C，其中可以观察到放热，并且可以将温度缓慢上升到约 80°C。设备的内含物可以在 80°C 下保持约 72 小时，得到约 337 克的粗制材料。可以将内含物真空蒸馏(53°C/5.0 托)，得到约 125 克面积百分比纯度为 99.6% (由气相色谱确定)的 R_F-中间体 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)-5-碘辛-1-烯 (m/z 377.7 (M^+), 251 (M^+-1)), IR 光谱：在(w) 3082cm⁻¹ 的烯烃的 C-H 伸缩、在(w) 1643cm⁻¹ 的 C=C 伸缩，以及在 729、1149、1224 和 1293 cm⁻¹ 的指纹带。¹H NMR、¹⁹F NMR、¹³C NMR、高分辨率 MS 同样可以用于确定 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)-5-碘辛-1-烯。

再次参考上述方案(2)，可以将 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)-5-碘辛-1-烯(36.1 克, 0.095 摩尔)加入到 100mL 三颈圆底烧瓶中，所述 100mL 三颈圆底烧瓶装备有回流冷凝器、加热套、热电偶、电子加热控制器和搅拌器，并且被加热到 75°C。可以将氢化三丁基锡(34.6 克, 0.119 摩尔)通过加料漏斗在 3 小时内滴加，形成混合物。在加入过程中，可以观察到放热。可以将混合物真空蒸馏(25°C/5.0 托)，得到 15.6 克的 R_F-中间体 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)辛-1-烯，该产物是澄清液体，并且具有约 99.8% 的面积百分比纯度(通过气相色谱确定)，以及 5.5g 较低纯度的 7,8,8,8-四氟-7(三氟甲基)辛-1-烯(m/z 252(M^+), 183(M^+-CF_3), 69($M^+-C_8H_{11}F_4$), 55($M^+-C_5H_4F_7$)); IR: 在(w) 3087cm⁻¹ 的烯烃的 C-H 伸缩、在(w) 1644cm⁻¹ 的 C=C 伸缩，以及在 720、1135、1223 和 1315 cm⁻¹ 的指纹带；¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ 1.40-1.50 (m, 2H), 1.54-1.65 (m, 2H), 1.95-2.14 (m, 2H), 4.95-5.06 (m, 2H), 5.72-5.85

(ddt, $J=17.1, 10.2, 6.7, 1\text{H}$); ^{19}F NMR (CDCl_3 , CFCl_3 , 282 MHz) δ -76.57 (d, $J=7.9, 7\text{F}$), -183.2 (m, ^1F)。

参考图 3, 描述了系统 30, 该系统 30 包括被配置成接收来自从卤代化合物储存器 33 的卤代化合物比如上述 2-碘七氟丙烷的反应器 32。例如, 卤代化合物还可以包括至少两个 CF_3 -基团; 至少一个 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -基团; 和/或至少两个 CF_3 -基团及除氟之外的卤素。反应器 32 还可以配置成接收来自含烯丙基化合物储存器 34 的含烯丙基化合物以及来自水储存器 35 的水。含烯丙基化合物可以包括例如酯, 比如乙酸烯丙酯。作为另一个实例, 含烯丙基化合物还可以包括醇比如烯丙醇。

反应器 32 可以配置成使卤代化合物与含烯丙基化合物在水存在下反应, 生成 R_F -中间体, 并将该 R_F -中间体提供给中间体储存器 36。卤代化合物、含烯丙基化合物和水可以在反应器 32 中结合, 形成混合物。例如, 在形成混合物之前, 可以向水中加入盐比如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 形成水溶液。盐可以多达溶液的 30% (wt/wt)。

在一个示例性实施方案中, 在卤代化合物包括 2-碘七氟丙烷; 含烯丙基化合物包括乙酸烯丙酯; 水溶液包括 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的情况下, R_F -中间体可以包括 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯。2-碘七氟丙烷与乙酸烯丙酯在溶液存在下的反应可以包括将反应器 32 内的至少一部分混合物加热到至少约 80°C 、约 65°C 到约 100°C , 和/或约 80°C 到约 90°C 。

在另一个示例性实施方案中, 在卤代化合物包括 2-碘七氟丙烷; 含烯丙基化合物包括烯丙醇; 溶液包括 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的情况下, R_F -中间体可以包括 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇。2-碘七氟丙烷与烯丙醇在溶液存在下的反应可以包括将反应器 32 内的至少一部分混合物加热到至少约 80°C 、约 65°C 到约 100°C , 和/或约 80°C 到约 90°C 。

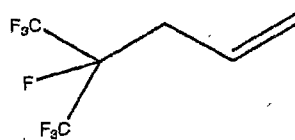
反应器 32 中可以加入引发剂, 以促进卤代化合物与含烯丙基化合物的反应。示例性的引发剂可以包括 AIBN。反应器 32 可以包含约 0.01% (wt/wt)到约 10% (wt/wt)和/或约 0.1% (wt/wt)到 5% (wt/wt)的引发剂。

根据一个示例性实施方案, 可以将 R_F -中间体在反应器 32 内生成后提供给中间体储存器 36。提供 R_F -中间体可以包括从反应器的残余内含物分离 R_F -中间体, 这些内含物包括反应物和或副产物。将 R_F -中间体提供给储

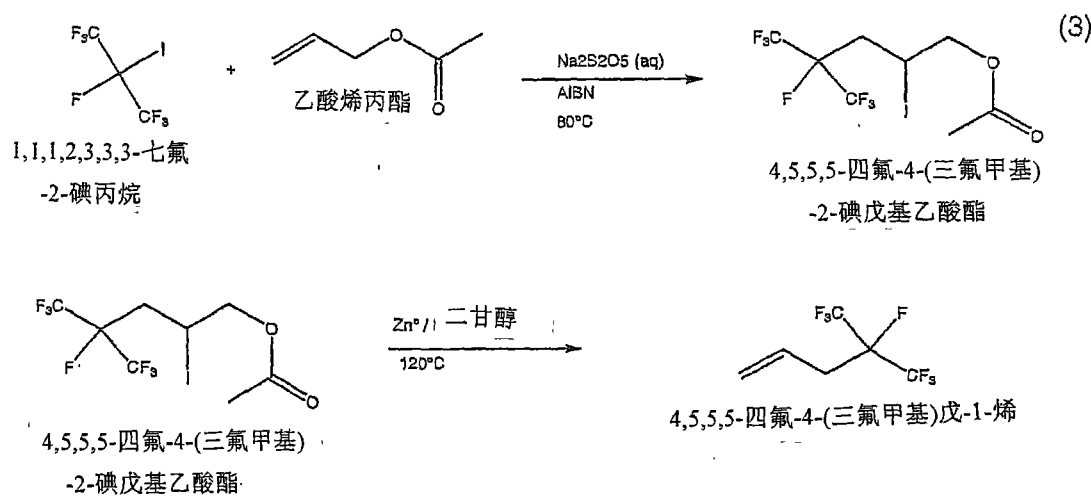
存器 36 的示例性方法可以包括液/液分离和/或蒸馏。

如上生成的 R_F -中间体还可以反应生成包含其它 R_F -中间体的其它中间体。例如，一部分中间体可以是不饱和的，以生成包含卤代烯烃的 R_F -中间体。在一个示例性实施方案中，使中间体不饱和可以包括将中间体暴露于还原剂。例如，还原剂可以包括 Zn 和/或 Zn 与二甘醇的混合物。根据一个实施方案， R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯可以是不饱和的，以生成 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯。例如， R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯可以与 Zn 和二甘醇的混合物结合，形成另一种混合物，可以将所述另一种混合物加热到至少约 120°C，生成 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯。作为另一个实例， R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇可以在还原剂比如 Zn 和二甘醇混合物的存在下反应，生成 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯。

根据另一个实施方案，还原剂可以包括 $POCl_3$ 、吡啶和/或 $POCl_3$ 与吡啶的混合物。例如， R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇可以在 $POCl_3$ 与吡啶的混合物存在下反应，生成 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯。例如，可以在这种反应进行的同时，将混合物的温度保持在约 0°C 到约 5°C 之间。



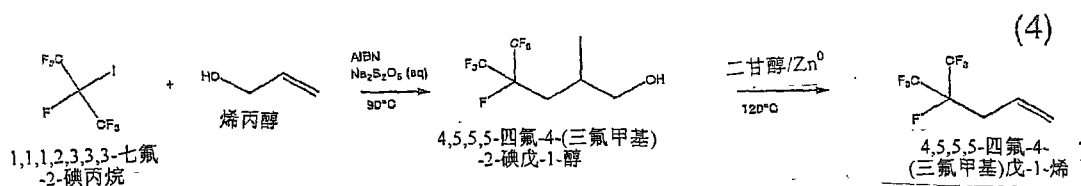
在一个示例性方面， R_F -中间体 (4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯) 还可以根据下列文献制备：*Synthesis and Characterization of a New Class of Perfluorinated Alkanes: Tetrakis(perfluoroalkyl)alkane*. G. Gambaretto 等, *Journal of Fluorine Chemistry*, 5892 (2003) 第 1-7 页以及 Knell 等的美国专利 3,843,735，这两篇文献都通过引用结合在此。例如，4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯还可以根据下面的方案(3)制备。



参考上述方案(3), 可以将 AIBN (9.2g, 0.06 摩尔), 1,1,1,2,3,3,3-七氟-2-碘丙烷 (1651g, 5.6 摩尔) 和 293 克 30% (wt/wt) 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 水溶液放入 2L 的压力反应器中, 形成混合物。可以将反应器密封并且在自动产生的压力下加热到 80°C 。可以将乙酸烯丙酯 (587g, 5.9 摩尔) 缓慢地加入到这种混合物中, 并且可以再搅拌混合物 4 小时。搅拌后, 可以观察到有机层, 移出有机层, 用 H_2O 洗涤两次并用 MgSO_4 干燥, 得到 2212 克 94% (气相色谱测定的面积百分比) 的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯。

可以将二甘醇 (2944g) 和锌粉 (1330g) 放入装备有简单蒸馏装置的 5L 的 5 颈烧瓶中, 形成混合物。可以搅拌混合物, 并加热到 120°C , 可以缓慢加入 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯 (4149g)。当加入 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊基乙酸酯时, 可以闪蒸 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯 (2075 克), 并收集在 1L 的冰阱中。可以蒸馏冰阱的内含物, 得到 > 99.5% (气相色谱确定的面积百分比) 的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯 (沸点 54°C)。

R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯还可以根据下面的方案(4)制备。

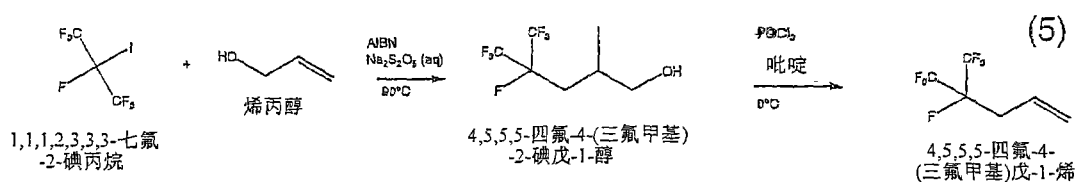


参考上述方案(4)，可以将约 10.3 克的 2-碘七氟丙烷加入到玻璃压力管中。该管可以用隔膜密封，加热到约 75°C ，并且可以将 1.9 mL 30% (wt/wt) 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 水溶液由注射器穿过隔膜加入到管中，在管内形成混合物。可以将混合物加热到约 80°C ，并且可以将 0.07 克的 AIBN 溶解在烯丙醇中形成溶液。可以将这种溶液穿过隔膜缓慢地加入到管中，形成另一种混合物。可以搅拌所述的另一种混合物并且在约 80°C 的温度下保持 3 小时。然后，可以冷却混合物，并且在分离后，可以移出 11.2 克作为有机层的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇。 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇可以占高达 93% 的比例(气相色谱确定的面积百分比)。

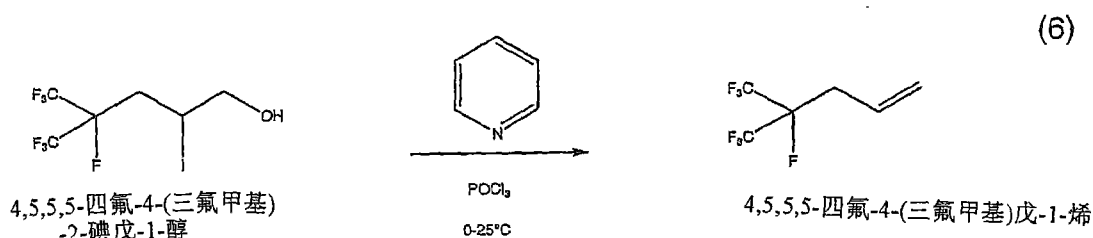
可以将约 11g 的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇加入到玻璃压力管中，并且可以将约 13 克的 30% (wt/wt) 乙酸水溶液加入到所述另一个管中形成混合物。可以将该混合物加热到约 80°C ，并且可以通过固体加入系统缓慢加入 4 克锌粉。混合物在冷却之前可以再搅拌 2 小时，并且加入 2 mL 的 1.5 N HCl，以使混合物相分离。倾析出有机层，得到 3 克的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯，其纯度可以为 75.14% (气相色谱确定的面积百分比)。

作为另一个实例，可以将约 254 克二甘醇和 127.5 克 Zn 粉加入到 1000 mL 三颈圆底烧瓶中形成混合物，该圆底烧瓶装备有迪安和斯塔克 (dean-stark) 装置、温度计和汲取管。可以将混合物边搅拌边加热到 120°C ，并且可以将约 213.81 克的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇缓慢地泵送到混合物液面下。收集到约 111.4 克的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯，其纯度可以为 88% (气相色谱确定的面积百分比)。

R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯可以根据下面的方案(5)制备。



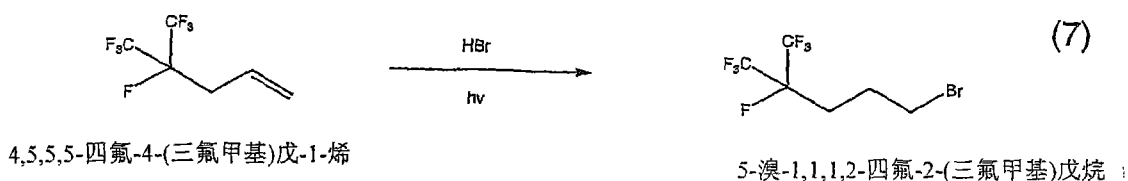
参考上述方案(5), R_F -中间体 4,5,5,5 四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇可以如上所述制备, 并且根据下面的方案(6)进行转变。



参考上述方案(6), 可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇 (11.42g, 0.032 摩尔) 和吡啶 (84.17g, 1.06 摩尔) 加入到 250mL 的两颈圆底烧瓶中, 形成混合物, 该烧瓶装备有热电偶、磁力搅拌棒、加热套以及含有三氯化磷 (2.23g, 0.015 摩尔) 的 50 mL 均压加料漏斗。可以将混合物冷却到 0°C - 5°C , 而 POCl_3 可以在 25 分钟时间内滴加。可以观察到反应混合物的颜色从黄色改变成暗红色和放热。可以使混合物温热到室温, 然后保持过夜。可以吸出部分混合物, 在 H_2O 中洗涤, 并用 MgSO_4 干燥, 然后用气相色谱和/或气相色谱/质谱进行分析。

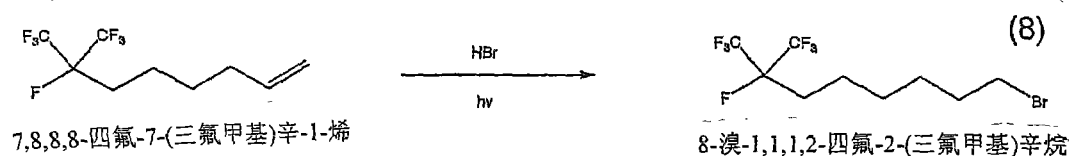
气相色谱、气相色谱/质谱和 $^1\text{H NMR}$ 可以用于确定 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯。

R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯同样可以用于制备其它 R_F -中间体。例如, 并且只是作为举例, 根据下面的方案(7), 可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯卤化, 生成包括至少两个 CF_3 -基团和除氟之外的卤素的 R_F -中间体, 比如 R_F -中间体 5-溴-1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)戊烷。



参考上述方案(7), 可以将约 45g (0.214 摩尔)的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯装入 50mL 自动注射器中, 并且在经由克莱森接合器供给到石英管中之前在加热线圈中气化, 所述克莱森接合器端接到 250mL 两颈圆底烧瓶中, 其中所述圆底烧瓶装备有含 10% (wt/wt) KOH 溶液的 HBr 洗涤器。石英管可以装备有内热电偶、干冰和丙酮回流冷凝器, 并且被紫外光 (254 nm)圆盘传送带包围着。在加入 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯的同时, 可以从调节储罐中将无水 HBr 通过相同的克莱森接合器加入到石英管中。可以将 HBr 和 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯的供给速率分别设定为 39.3 g/小时和 13.4 g/小时。可以收集约 53.94g (0.19 摩尔)产物, 该产物用 NaHCO_3 洗涤, 然后用 H_2O 洗涤, 用分子筛干燥。可以吸出产物的样品用于气相色谱/质谱分析(m/z 290.8 (M^+), 209.0($\text{M}^+ - \text{HBr}$), 189.1($\text{M}^+ - 101.9$))。

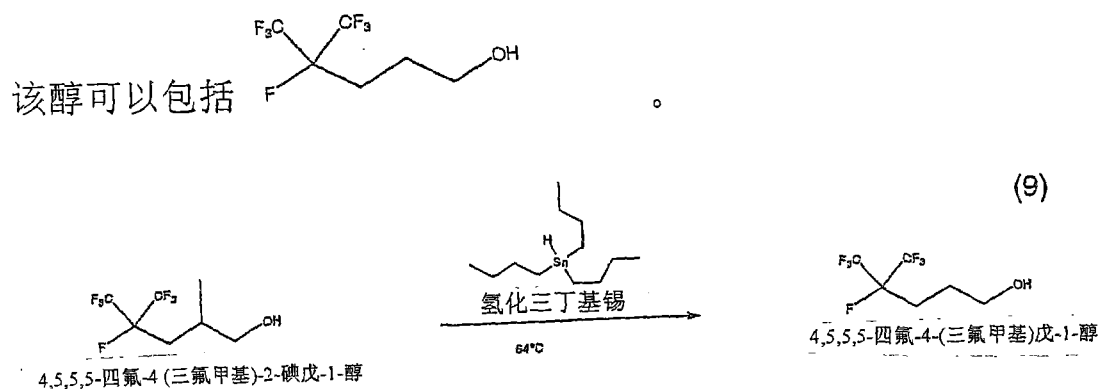
作为另一个实例, 例如根据下面的方案(8), 使用如上所述制备的 R_F -中间体 7,8,8,8-四氟-7-(三氟甲基)辛-1-烯制备另一种 R_F -中间体, 包括诸如 8-溴-1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)辛烷的 R_F -中间体。



参考上述方案(8), 可以将 67.06 克 (0.266 摩尔)的 R_F -中间体 7,8,8,8-四氟-7-(三氟甲基)辛-1-烯加入到 250 mL 压力管中, 所述压力管装备有 9 英寸的 Pen-Ray[®] Hg 灯、压力计、搅拌器和汲取管。可以将该管密封, 可以将气态无水 HBr 鼓泡入系统中, 并且压力保持在约 184 kPa。可以将该管辐照 3 小时, 管内的混合物可以用 NaHCO_3 洗涤, 然后用水洗涤两次并用分子筛干燥, 以产生约 68.89 克(0.21 摩尔)的 R_F -中间体 8-溴-1,1,1,2-四

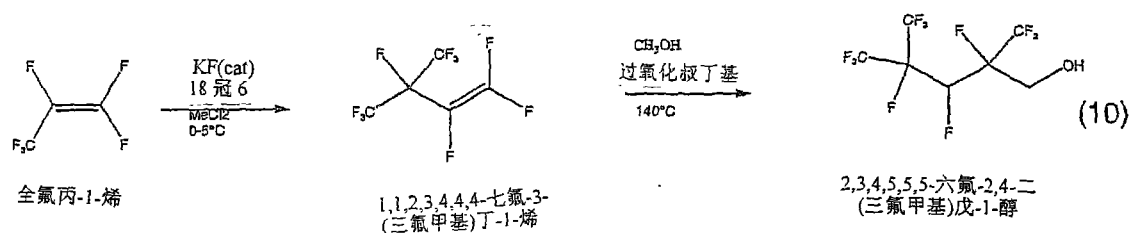
氟-2-(三氟甲基)辛烷。

具有醇官能团的 R_F -中间体可以用作原料，以制备其它 R_F -中间体。例如，并且只是作为举例，可以将一部分上述的 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇脱卤化氢化。例如，可以将 R_F -中间体比如包括至少两个 CF_3 -基团和氟之外的卤素的杂卤代化合物 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇脱卤化氢化，生成同卤化的醇。例如，脱卤化氢化可以包括将中间体暴露于氢化三丁基锡。根据一个示例性实施方案， R_F -中间体可以包括 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇，并且例如根据下面的方案(9)，

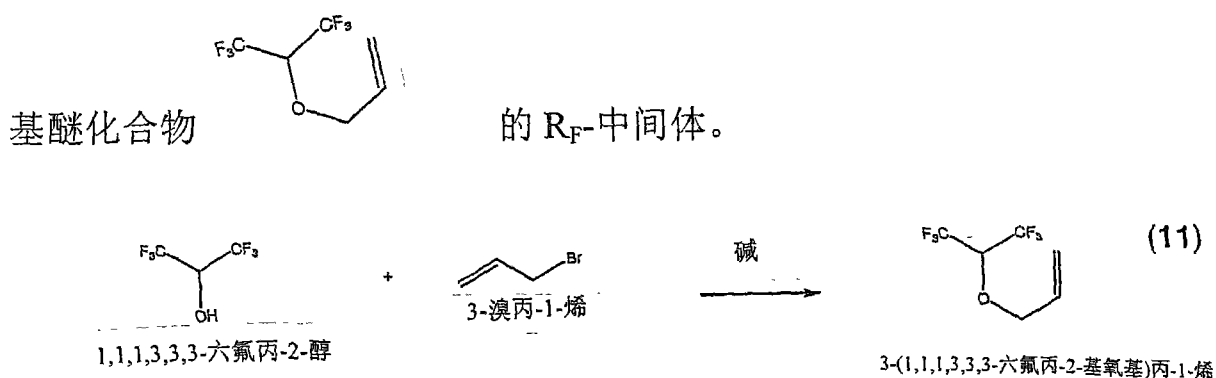


根据上述方案(9)，500mL 两颈圆底烧瓶可以装备有热电偶、搅拌器和加热套。可以将约 212.1 g (0.599 摩尔)的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇 (212.1g, 0.599 摩尔)加入到该烧瓶中，并加热到约 60°C 到 70°C。由 100mL 的均压加料漏斗，在 4 小时期间内滴加约 196.4g (0.675 摩尔)的氢化三丁基锡，随后，连续加热并搅拌 2 小时。通过真空蒸馏可以获得 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇，并通过气相色谱/质谱鉴定(m/z 228(M^+), 211(M^+-OH), 159(M^+-CF_3))。

再一种 R_F -中间体，例如 2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-二(三氟甲基)戊醇，可以根据下面的方案(10)描述的程序制备，并且在美国专利 3,467,247 中有详细描述，该美国专利通过引用结合在此。

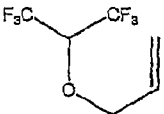


根据此公开的一个示例性实施方案, 具有醇官能团的 R_F -中间体, 比如上述的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇和/或 2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-二(三氟甲基)戊-1-醇可以与卤代烯烃反应, 生成另一种 R_F -中间体比如烯丙基醚化合物。如上所述, R_F -中间体可以包括至少两个 CF_3 -基团; 至少一个 $(CF_3)_2CF$ -基团; 和/或至少三个 CF_3 -基团。例如, 示例性卤代烯烃包括含有除氟之外的卤素比如溴的烯烃。3-溴丙-1-烯可以用作卤代烯烃。可以在碱溶液比如 KOH 水溶液存在下, 将卤代烯烃暴露于醇。在一个示例性实施方案中, 可以制备醇、卤代烯烃和反应介质的混合物, 所述反应介质含有相转移催化剂比如四丁基硫酸氢铵, 并且在保持混合物至少低于 $10^\circ C$ 的同时, 向这种混合物中加入碱性溶液。根据上述和下面的方案(11), 通过 R_F -中间体 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇与 3-溴丙-1-烯的反应可以制备包括烯丙基醚化合物

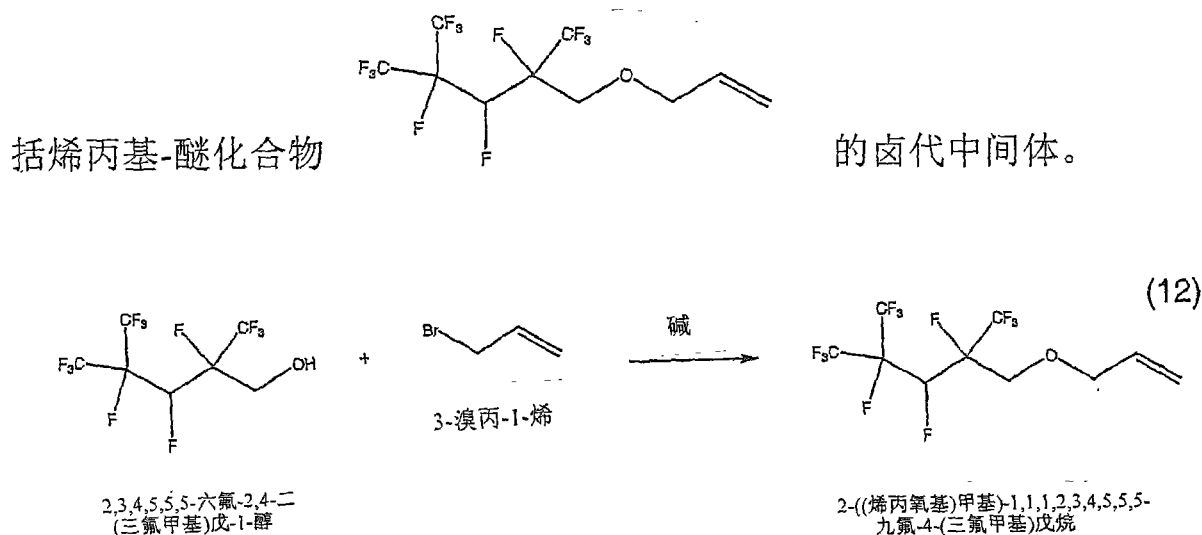


参考上述方案(11), 500mL 三颈烧瓶可以装备有温度计、搅拌器和冷凝器。可以将约 40.86g 的 NaOH 溶解在 120g 的去离子 H_2O 中, 形成混合物。可以向该混合物中加入约 170.1 克的六氟异丙-2-醇。约 15 分钟之后, 可以在室温下向该混合物中加入 100.5 克的 3-溴丙-1-烯。可以搅拌混合物

约 2 天。然后, 可以将混合物相分离产生约 178.6g 的粗制产物

() , 面积百分比纯度(由气相色谱确定)约为 92.4%, 其中烯丙基溴的面积百分比为 3.2%。可以蒸馏粗制产物, 得到 99.94% (气相色谱确定的面积百分比)并且沸点为 83.5°C 的 3-(1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基氧基)丙-1-烯。

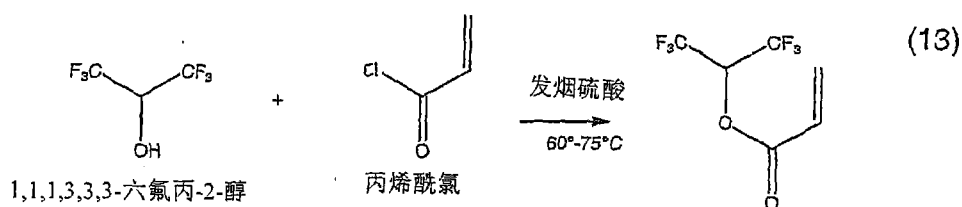
作为另一个实例, 根据方案(9)和下面的方案(12), 可以通过 R_F -中间体 1,2,3,4,4,4-七氟-2,4-二-(三氟甲基)戊-1-醇与 3-溴丙-1-烯的反应制备包



参考上述方案(12), 可以向 1L 三颈烧瓶中加入 2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-二(三氟甲基)戊-1-醇(551g, 1.66 摩尔)、烯丙基溴(221.2g, 1.83 摩尔)和四丁基硫酸氢铵(5 摩尔%), 形成混合物。可以将混合物冷却到约 10°C, 并且可以将 50% (wt/wt) KOH (400 克)在 2 小时期间内加入。然后, 可以将混合物在 10°C 下搅拌约 72 小时。72 小时之后, 可以加入另外 100mL 的 33% (wt/wt) KOH, 可以将混合物再搅拌 12 小时。可以取出部分并使用气相色谱进行分析, 以监测反应, 并且在检测不到 2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-二(三氟甲基)戊-1-醇之后, 可以将混合物用 H_2O 洗涤一次、用 10% (wt/wt) HCl 洗涤两次, 再用 H_2O 洗涤一次。合并的有机层可以用 $MgSO_4$ 干燥, 得到约 516 克材料, 所述的材料含 20.04 克纯度为 28.21% (气相色谱确定的面积百分

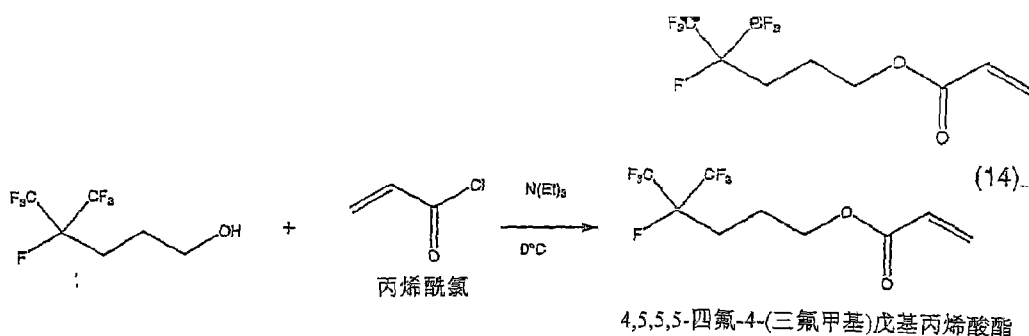
比)的 2,3,4,5,5,5-六氟-2,4-二(三氟甲基)戊基烯丙基醚。

根据此公开的另一个实施方案,包括同卤代醇的 R_F -中间体,比如上述的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇可以反应生成丙烯酸酯。例如,可以将同卤代醇暴露于丙烯酰化合物,以生成丙烯酸酯。在一个示例性实施方案中,同卤代醇可以包括 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇,丙烯酰化合物可以包括丙烯酰氯。例如,根据下面的方案(13), 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇可以在碱溶液存在下与丙烯酰氯反应,同时保持溶液的温度在约 0°C ,以生成 R_F -中间体 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸酯。



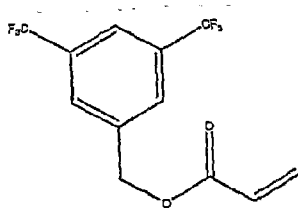
参考上述方案(13), 1000mL 的三颈烧瓶可以装备有温度计、搅拌器和带有汲取管的滴液漏斗。可以向该烧瓶中,加入约 130.6 克的丙烯酰氯、168.8 克的 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-醇和 1 克的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,形成混合物。可以通过汲取管向混合物中加入约 30%(wt/wt)的发烟硫酸,同时保持混合物在 60°C - 75°C 。加入之后,可以将混合物在 60°C - 70°C 下保持约 4 小时。混合物的单级真空蒸馏可以得到约 183 克的粗制产物 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基丙烯酸酯,纯度约为 95.7% (气相色谱确定的面积百分比)。粗制的 1,1,1,3,3,3-六氟丙-2-基可以再次蒸馏,以将纯度提高至 99.7% (气相色谱确定的面积百分比)。

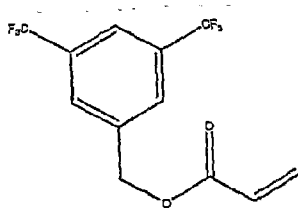
作为另一个实例,包括同卤代醇的卤代中间体比如上述的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇可以反应生成丙烯酸酯。根据下面的方案(14),可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇暴露于丙烯酰氯,生成

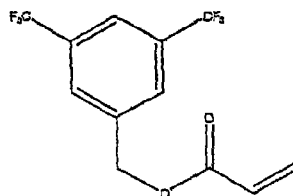


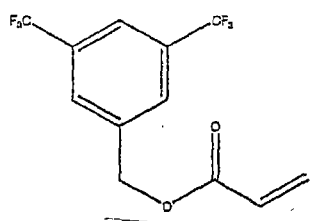
参考上述方案(14)，可以向 15mL 三颈圆底烧瓶中加入 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇(2.59g, 0.011 摩尔)和三乙胺(1.3g, 0.013 摩尔)，以形成混合物，所述三颈圆底烧瓶装备有水冷回流冷凝器、热电偶、搅拌器和加料漏斗。可以使用冰水浴将混合物保持在约 0°C。可以将丙烯酰氯(1.38 克, 0.015 摩尔)在约 15 分钟内通过加料漏斗滴加到混合物中。在约 1 小时的保持时间后，可以向烧瓶中加入 10 mL H₂O，可以观察到两相，分离出有机相。有机相可以通过气相色谱/质谱进行分析，可观察到峰，并且确定具有 283 的 m/z。

作为另一个实例，可以通过含有至少两个 CF₃-基团和环状基团的醇比如 3,5-二(三氟甲基)苄醇反应生成丙烯酸酯，以制备 R_F-中间体。醇可以与丙烯酰化合物比如丙烯酰氯反应，生成丙烯酸酯。在一个示例性实施方案



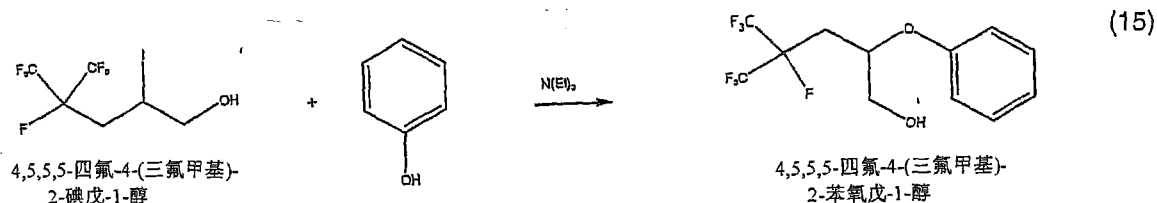
中，丙烯酸酯可以包括 。例如，并且只是作为举例，可以将 200mL 的 CH₂Cl₂ 和 25 克的 3,5-二(三氟甲基)苄醇放入 500mL 烧瓶中，形成混合物。在搅拌混合物的同时，可以向该混合物中加入约 13.8 克的三乙胺。然后，可以在冰浴中冷却混合物，并且可以将 10.5mL 的丙烯酰氯缓慢地加入到混合物中。然后，可以搅拌混合物约 1 小时，再用 HCl 水溶液猝灭。可以使混合物相分离，可以将有机层用饱和 KCl 溶液洗涤，并用 MgSO₄ 干燥。有机溶剂可以通过蒸发除去，余下 25.16 克固体



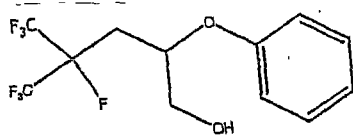


可以为>98%(气相色谱确定的面积百分比)。

还可以制备具有环状基团的 R_F -中间体。根据一个示例性实施方案, 包含至少两个 CF_3 -基团的一种反应物比如杂卤代中间体, 可以与另一种包含环状基团的反应物比如苯酚反应, 生成包含至少两个 CF_3 -基团和环状基团的 R_F -中间体。所述的一种反应物可以包含醇, 比如上述制备的 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇。例如, 并且只是作为举例, R_F -中间体可以根据下面的方案(15)进行制备。



参考上述方案(15), 可以将约 3.9 克(0.04 摩尔)的苯酚和 5.5 克(0.05 摩尔)的三乙胺放入洁净并干燥的 25 mL 两颈圆底烧瓶中, 形成混合物, 所述两颈圆底烧瓶装备有搅拌器、热电偶、加热套以及含 4.7 克 (0.042 摩尔) 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇的 50 mL 均压加料漏斗。可以将混合物逐渐升温到 68°C, 然后可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇

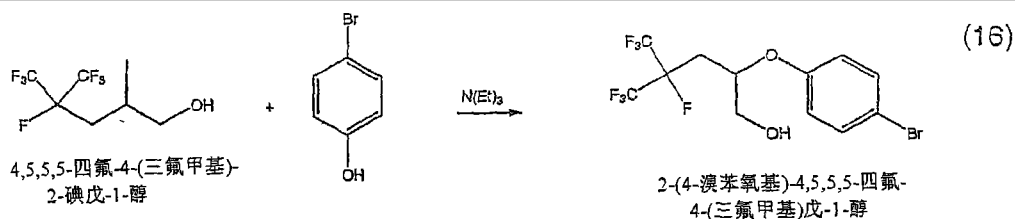


在 30 分钟之内滴加。

320.1 (M^+), 94 (M^+-226))。

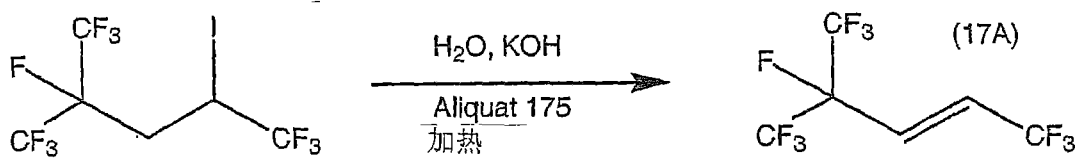
的产率可以为 42% (m/z

作为另一个实例, 可以根据下面的方案(16)制备杂卤代的并含有环状基团的 R_F -中间体。



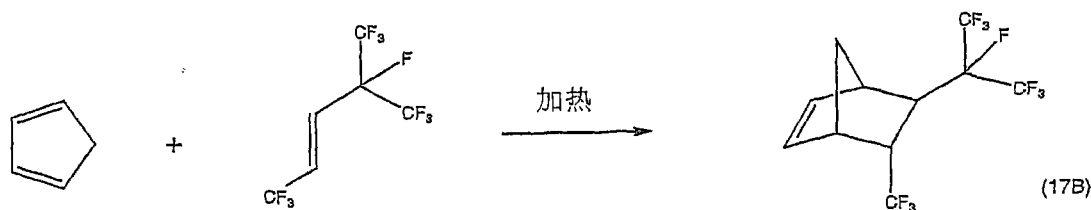
参考上述方案(16), 可以向 50mL 两颈圆底烧瓶中加入约 13.7 克 (0.079 摩尔) 4-溴苯酚和 9.0 克 (0.089 摩尔)三乙胺, 所述两颈圆底烧瓶装备有热电偶、搅拌器、加热套以及 50 mL 均压加料漏斗。可以将圆底烧瓶的内含物逐渐加热到 93°C, 然后使用加料漏斗在 15 分钟之内滴加 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-2-碘戊-1-醇(23.1g, 0.065 摩尔)。可以将内含物再回流 1 小时, 然后取样并用气相色谱分析。对于 2-(4-溴苯氧基)-4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇, 气相色谱确定的产率可以为 43%。

根据此公开的另一个实施方案, 可以根据下面的方案(17A 和 B)制备二环卤代中间体。



参考上述方案(17A), 可以向 500 mL 三颈烧瓶中加入 60.40g 的 KOH (0.917 摩尔)、5.86 g 在 150mL 去离子水中的甲基三丁基氯化铵(Aliquat 175, ~5 重量%), 形成溶液, 所述三颈烧瓶装备有搅拌器、原料的加入口以及顶部有回流蒸馏头、热电偶和收集烧瓶的填充柱。可以将所得溶液加热到 97°C, 并且将 110 g (0.281 摩尔) 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷通过注射泵在 2 小时之内滴加到液面下。在此加入过程中, 所得产物可以被收集在顶部的收集烧瓶中, 而反应可以继续加热直到顶部温度达到 94°C 为止。所收集的材料可以用硫酸镁干燥, 得到 74.18 g 粗反应产物, 经 GC 分析, 该粗制产物由主要产物和起始原料组成。粗反应材料进行蒸馏, 获得 42.6 g 的(E)-1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)戊-2-烯(分离产率为 57.5%)。(^1H -NMR ($CDCl_3$): δ 6.45 (d, J=12 Hz, ^1H), 6.45(dhep, ^1H)。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 90.5 (dhep, J=27, 202 Hz, CFCH), 120 (qd, 27, 287 Hz,

CF_3CF), 121.6 (q, $J=220$ Hz, CHCF_3), 124.4 (m, CHCF), 128.2 (qd, $J=21, 36$ Hz, CHCF_3)。 ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3\text{w}/\text{CCl}_3\text{F}$): $\square$ -66.4 (d, $J_{\text{H-F}}=3$ Hz CF_3CH), -76.9 (d, $J_{\text{F-F}}=8$ Hz, CF_3CF), -186.9 (m, CF_3CF)。



参考上述方案(17B), 可以在不锈钢高压釜中加入 5.26 克 (0.08 摩尔) 环戊二烯和 14.67 克 (0.06 摩尔) (E, Z)-1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)戊-2-烯, 形成混合物, 所述高压釜可以装备有 6.9×10^3 kPa 的防爆膜、搅拌器、外热电偶、阀门和压力计。可以将混合物在自动产生的压力下保持在约 140°C 到 250°C 约 4 到 72 小时。5-(三氟甲基)-6-(全氟丙-2-基)双环[2.2.1]庚-2-烯的产率可以大于 12(气相色谱确定的面积百分比)。反应样品也可以用气相色谱/质谱进行分析。(m/z 330(M^+)、261(M^+-CF_3)、161($\text{M}^+-(\text{CF}_3)_2\text{CF}$)。

参考图 4, 示出了用于制备 R_F -中间体的系统 40, 系统 40 包括提供给反应器 48 以生成产物比如调聚物 49 的试剂比如主链物 42、调聚体 44 以及引发剂 46。在示例性实施方案中, 系统 40 可以进行调聚反应方法。根据一个实施方案, 可以将主链物 42 暴露于调聚体 44, 以形成调聚物 49。根据另一个实施方案, 主链物 42 可以在引发剂 46 的存在下暴露于调聚体 44。反应器 48 还可以配置成在暴露过程中向试剂提供热量。

主链物 42 可以包括至少一种含 CF_3 化合物。含 CF_3 化合物可以具有含至少一个侧基 CF_3 -的 C-2 基团。在示例性实施方案中, 主链物 42 可以包含烯烃比如三氟丙烯。例如, 主链物 42 还可以包含 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯和/或 6,7,7,7-四氟-6-(三氟甲基)庚-1-烯。

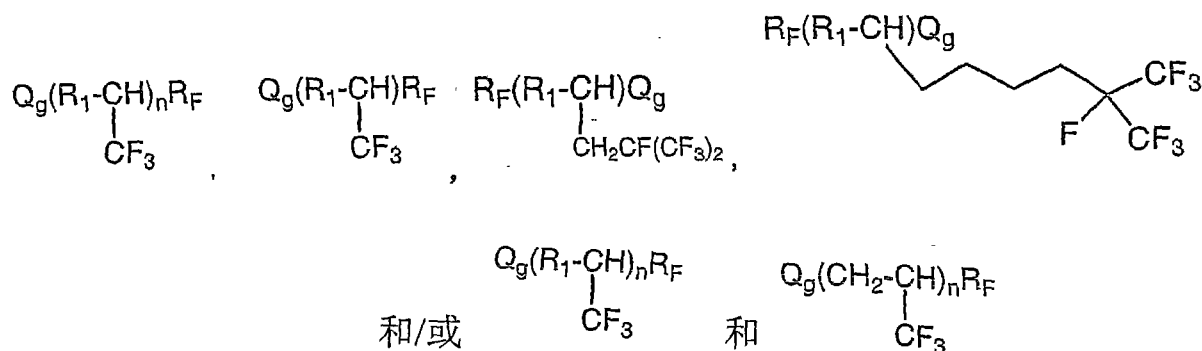
调聚体 44 可以包含卤素比如氟和/或氯。调聚体 44 可以包含至少四个氟原子, 并且可以表示为 $\text{R}_\text{F}\text{-Q}$ 和/或 $\text{R}_\text{Cl}\text{-Q}$ 。 R_F 可以是如上所述那样, 并且可以包含至少四个氟原子, 而 Q 基团可以包含元素周期表中的一个或多

个原子。例如，在 R_F 基团为 $(CF_3)_2CF-$ 和/或 $-C_6F_{13}$ 的情况下， Q 基团可以为 H 或 I 。例如， R_F-Q 可以为 2-碘氟丙烷。 R_{Cl} 基团可以包含至少一个 $-CCl_3$ 基团。示例性的调聚体可以包含上述的卤代化合物，比如 $(CF_3)_2CFI$ 、 $C_6F_{13}I$ 和/或三氯甲烷。在示例性实施方案中，主链物 42 可以包含三氟丙烯，调聚体 44 可以包含 $(CF_3)_2CFI$ ，其中主链物 42 与调聚体 44 的摩尔比为约 0.2 : 1 到约 10: 1、约 1: 1 到约 5: 1 和/或约 2: 1 到约 4: 1。例如，主链物 42 可以包含 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯和/或 6,7,7,7-四氟-6-(三氟甲基)庚-1-烯，调聚体 44 可以包含 $(CF_3)_2CFI$ 。

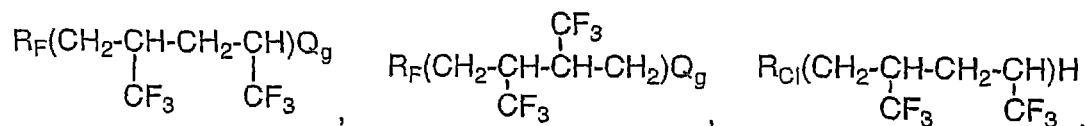
反应器 48 可以是任何实验室规模或工业规模反应器，在某些实施方案中，可以配置反应器 48 以控制其中的试剂的温度。根据示例性实施方案，反应器 48 可以用于在试剂暴露过程中提供从约 $90^\circ C$ 到约 $180^\circ C$ 、 $60^\circ C$ 到约 $220^\circ C$ 和/或 $130^\circ C$ 到约 $150^\circ C$ 的温度，根据其它实施方案，反应器 48 可以配置成使试剂温度保持在约 $90^\circ C$ 。

将主链物 42 暴露于调聚体 44 而制备的调聚物 49 可以包括 $R_F(R_T)_nQ$ 和/或 $R_{Cl}(R_T)_nH$ 。 R_T 基团可以包含至少一个含侧基的 C-2 基团，所述侧基

包含至少一个 $-CF_3$ 基团，比如 $-\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-$ 。例如，示例性的调聚物 49 可以包含



中的一个或两个，其中 R_F 包含至少一个碳原子比如 $-\text{CH}_2-$ 。例如，在示例性实施方案中， n 可以至少为 1，在其它实施方案中， n 可以至少为 2，产物可以包含



和/或
$$\text{R}_{\text{Cl}}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)\text{Z}$$
 中的一个或多个, Z 为 H、Br 和/或 Cl。

在一个示例性实施方案中, 主链物三氟丙烯可以暴露于调聚体

$(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$, 形成调聚物 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{I}$, 并且, 作为另一个实例,

三氟丙烯可以暴露于调聚体 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$, 形成调聚物 $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{I}$ 。

根据另一个实施方案, 主链物三氟丙烯还可以与调聚体 CCl_3H 接触, 形成

调聚物 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{H}$ 。当使用相对于调聚体过量的主链物时, 可以生成 n 至少为 2 的产物。例如, 可以利用至少 2: 1 摩尔比的主链物与调聚体获得 n 至少为 2 的产物。例如, 并且只是作为举例, 至少 2 摩尔的主链物三氟丙烯可以暴露于至少一摩尔的调聚体 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$, 生成调聚物

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2)_n\text{I}$ 和 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{CF}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_n\text{I}$ 中的一个或两个。

在另外的实施方案中, 可以将引发剂 46 在试剂暴露过程中提供给反应器 48。引发剂 46 可以包含热的、光化学的(UV)、自由基和/或金属配合物, 例如包含过氧化物比如过氧化二叔丁基。引发剂 46 还可以包含催化剂, 比如 Cu。例如, 可以将引发剂 46 和主链物 42 以约 0.001 到约 0.05 和/或约 0.01 到约 0.03 的摩尔比提供给反应器 48。例如, 可以将引发剂 46 和主链物 42 以约 0.001 到约 0.05 和/或约 0.01 到约 0.03 的摩尔比提供给反应器 48。

根据示例性实施方案, 如下表 2 所提及的那样, 各种引发剂 46 和调聚体 44 可以用于调聚主链物 42。使用光化学的和/或金属配合物引发剂 46 的调聚反应可以在间歇条件下使用 Carius 管式反应器 48 进行。使用热的、过氧化物和/或金属配合物引发剂 46 的调聚反应可以在 160mL 和/或 500mL Hastelloy® 反应器 48 中进行。调聚体 44 (纯的和/或作为过氧化物溶液)可以在约 60°C 到约 180°C 温度下作为气体提供, 调聚体 44 $[\text{T}]_0$ /主链物 42 $[\text{Tx}]_0$ 初始摩尔比 R_0 可以在 0.25 到 3.0 之间变化, 反应时间为 2 到 22

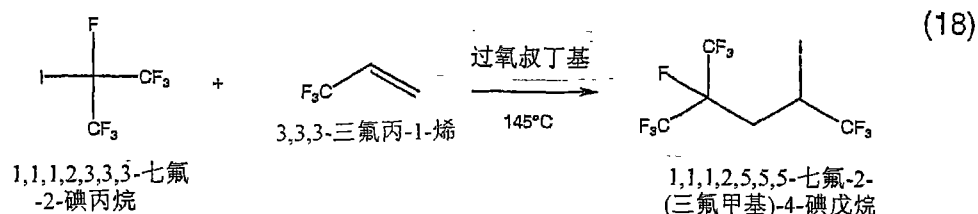
小时。产物混合物可以通过气相色谱分析和/或产物可以蒸馏成不同馏分，并通过 ^1H 和 ^{19}F NMR 和/或 ^{13}C NMR 进行分析。单加成($n=1$)和二加成($n=2$)产物可如下表 2 所示地识别。

表 2 三氟丙烯主链物的调聚反应

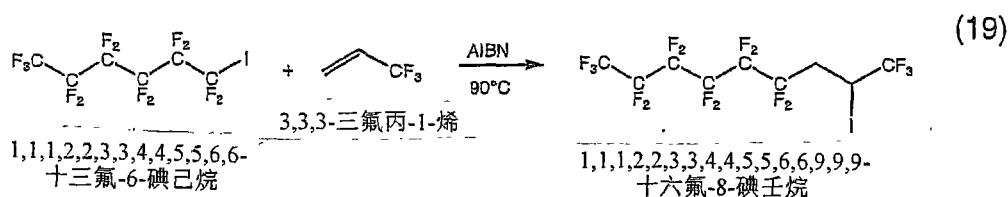
批次 ^{a)}	引发剂	R_0^b	C_0^b	T (°C)	t_r (hrs)	P (bars) max min	主链物 %浓度	GC ^c 产率 (%)		
								调聚体	单加成物 (n=1)	二加成物 (n=2)
1	Therm	0.50	-	160	20	22 17	79.2	27.6	51.9	20.5
2	Therm	0.25	-	160	20	39 34	36.8	52.8	26.2	21
3	Therm	0.50	-	180	22	30 11	73.4	2.4	65.9	31.2
4	Perk	0.50	0.03	62	20	7 5	79.2	23.8	35.4	40.8
5	AIBN	0.50	0.03	82	19	10 7	79.2	17.4	38.8	42
6	TRIG	0.50	0.03	134	6	16 0.6	89.6	3.7	19	63.8
7	DTBP	0.50	0.03	140	6	17 0.2	97.9	3.7	19	63.8
8	DTBP	0.50	0.03	143	4	19 0.8	94.3	9.6	21	66.6
9	DTBP	1.4	0.03	150	4	13 1.1	95.2	22.5	54.4	15.7
10	DTBP	0.75	0.03	145	4	20 3.0	93.8	6.8	34.1	49.0
11	DTBP	1.2	0.03	150	4	20 5.0	90.0	14.9	46.3	33.4
12	DTBP	1.4	0.03	150	4	21 3.5	95.0	12.6	54.1	28.6
13	DTBP	1.5	0.03	150	4	19 5.0	95.0	24.6	43.9	28.3

- a) 调聚体在批次 1-9 中可以为 $C_6F_{13}I$, 在批次 10-13 中可以为 $(CF_3)_2CFI$
- b) $R_0 = [T]_0/[Tx]_0$; $C_0 = [In]_0/[Tx]_0$
- c) 重 TFP 调聚物 ($n > 2$) 可以构成产物的残余部分
- d) 引发剂可以是 Perk.16s(叔丁基环己基二碳酸酯); AIBN; Trig.101 (2,5-二-(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷); 和 DTBP。

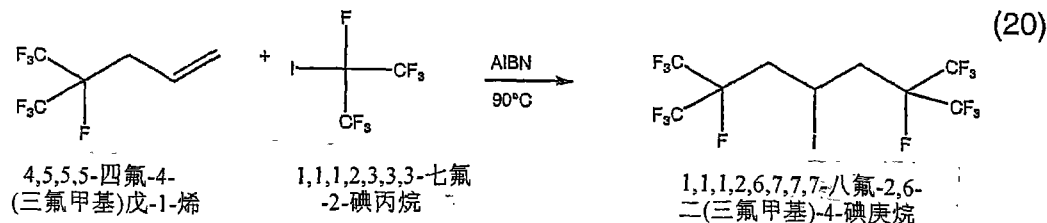
例如, 并且只是作为举例, 根据下面方案(18), 主链物三氟丙烯可以与调聚体 2-碘氟丙烷结合, 生成调聚物 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷。



作为另一个实例, 根据下面的方案(19), 调聚体 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟-6-碘己烷可以和主链物三氟丙烯结合, 生成调聚物 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,9,9,9-十六氟-8-碘壬烷。

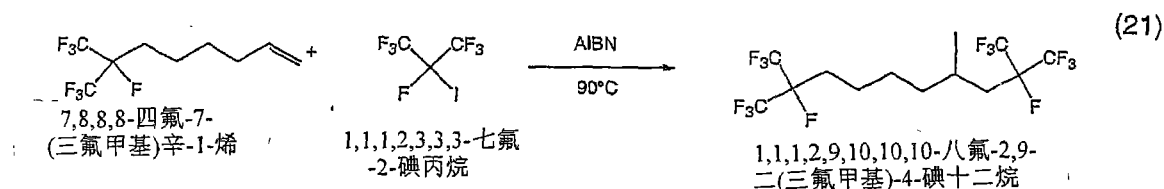


作为另一个实例, 根据下面的方案(20), 包含至少两个 CF_3 -基团的主链物比如 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯和/或 6,7,7,7-四氟-6-(三氟甲基)庚-1-烯可以与包含具有至少两个 CF_3 -基团的饱和化合物的调聚体结合, 生成包含饱和化合物的调聚物。



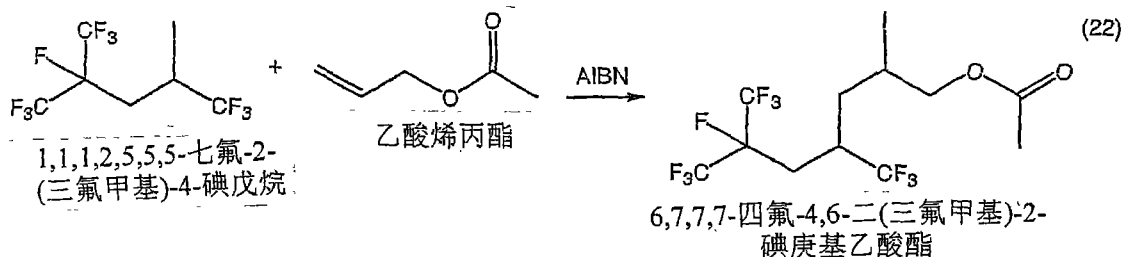
参考上述方案(20), 可以向玻璃压力管中提供 3-全氟异丙基-1-丙烯 (20 克, 0.095 摩尔) 和 2-碘七氟丙烯 (28.18 克, 0.095 摩尔), 以形成混合物。

向该混合物中,可以加入 AIBN (0.51 克),可以将混合物加热到 85°C 并在 85°C 保持 24 小时。在加热过程中,可以再加入 AIBN (3 小时之后,加入 0.11 克,21 小时之后加入另外的 0.1 克)。然后,可以将混合物用 H₂O 洗涤两次,经过气相色谱分析,面积百分比纯度确定为 56%。



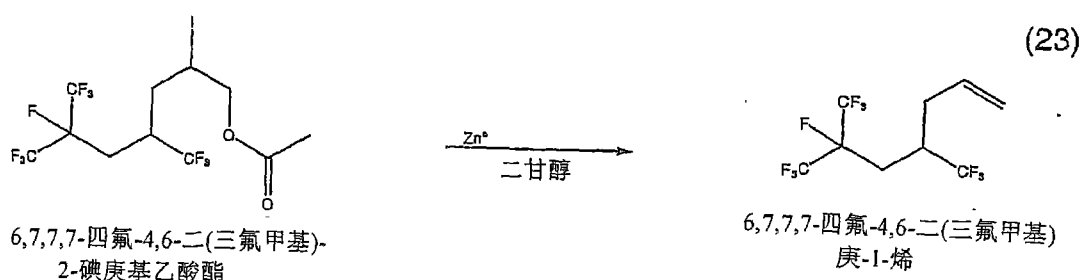
参考上述方案(21),可以向密封并抽真空的 250 mL 不锈钢高压釜中加入 30.4 克(0.121 摩尔) 6,7,7,7-四氟-6-(三氟甲基)庚-1-烯、41.32 克(0.140 摩尔)七氟-2-碘丙烷和 0.209 克 (0.0013 摩尔) 2,2'-偶氮二异丁腈,以形成混合物,所述高压釜装备有汲取管和阀门、压力计、防爆膜、排气阀、搅拌器以及热电偶。然后,可以将混合物缓慢加热到 90°C,并保持 24 小时。保持期之后,吸出样品,并用气相色谱和气相色谱/质谱进行分析(GC-HP-5 柱(RT: 15.9min), GC/MS (m/z 421(M^+-1), 211($M^+-C_6H_5F_7I$), 127(I^+))。

根据其它实施方案,可以将包含调聚物的 R_F-中间体进一步改性,生成其它 R_F-中间体。例如,并且只是作为举例,根据下面的方案(22),可以将 R_F-中间体 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷进一步改性,产生下面所示的其它中间体。



参考上述方案(22),500 mL 三颈烧瓶可以装备有搅拌器、热电偶、回流冷凝器和隔膜。可以将约 483 克 (1.23 摩尔) 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷加入该烧瓶中。可以将约 12.4 克 (0.08 摩尔) AIBN 加入到含

约 123 克 (1.23 摩尔)乙酸烯丙酯的注射泵中,形成混合物。注射泵可以通过穿过隔膜插入的 Teflon 管连接到烧瓶上。可以将 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷保持在约 80°C 到 90°C。在注射泵中的乙酸烯丙酯和 AIBN 的混合物可以以每小时 15mL 的速率充入(加入)到烧瓶中。可以对混合物取样,并用气相色谱分析,测得面积百分比纯度为约 78.3%的 6,7,7,7-四氟-4,6-二(三氟甲基)-2-碘庚基乙酸酯。



参考上述方案(23), 250 mL 三颈烧瓶可以装备有热电偶、搅拌器、50 mL 均压加料漏斗以及短路蒸馏仪。可以向烧瓶中加入约 150 克二甘醇和 26.01 克 (0.4 摩尔) 锌, 形成混合物。可以将该混合物保持在约 50°C 到 65°C, 可以将真空保持在约 5.3 kPa 到 8.7 kPa。可以将约 33 克 (0.067 摩尔) 6,7,7,7-四氟-4,6-二(三氟甲基)-2-碘庚基乙酸酯放入到 50 mL 加料漏斗中, 并且在约 1 小时内滴加。相似地, 与 6,7,7,7-四氟-4,6-二(三氟甲基)-2-碘庚基乙酸酯的加入相一致, 可以将 6,7,7,7-四氟-4,6-二(三氟甲基)庚-1-烯反应蒸馏并收集在 50 mL 接收烧瓶中。总共可以收集约 39.7 克的粗 R_F-中间体 6,7,7,7-四氟-4,6-二(三氟甲基)庚-1-烯, 其由气相色谱确定为具有 53% 的面积百分比纯度。

参考图 5, 示出可以用于包含酯官能团的调聚物生产的系统 50。系统 50 可以包括反应器 56, 所述反应器 56 被配置成接收试剂比如酯 54 和调聚物 52 以及在其它实施方案中的引发剂 59。调聚物 52 可以被氟化, 并且可以由通式 $Q_1(R_T)_nQ_2$ 表示。 Q_1 和 Q_2 基团可以包含元素周期表中的一个或多个原子, 包括 Q 和/或 Q_g , 并且根据示例性实施方案, Q_1 和 Q_2 基团不是必须不同, 也不是它们必须相同。在示例性实施方案中, Q_1 基团可以包含至少一个 $-CF_3$ 基团, 而在其它实施方案中, 包含至少两个 $-CF_3$ 基团。 Q_2

基团在一个实施方案中还可以包含 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 基团,而在其它实施方案中还可以包含 $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 基团。 Q_2 基团在某些实施方案中可以包含卤素,在其它实施方案中可以包含氢。例如,调聚物 52 可以包含含上述调聚物 49 的

R_F -中间体,如 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{I}$ 和/或 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{H}$ 。

酯 54 可以包括含烯丙基化合物比如乙酸烯丙酯。

根据一个另外的实施方案,在酯 54 暴露于调聚物 52 的过程中,可以在反应器 46 内使用引发剂 59。引发剂 29 可以包含化合物比如偶氮二异丁腈 (AIBN);过氧化物比如:过氧化二苯甲酰、过氧新戊酸叔戊酯、过氧新戊酸叔丁酯、DTBP (过氧化二叔丁基)和/或金属配合物比如氯化铜、氯化铁,还可以使用钨和/或钨的配合物。

可以将酯 54 暴露于调聚物 52,生成含酯的调聚物 58。含酯的调聚物 58 可以包括组分 $\text{Q}_1(\text{R}_\text{T})_n\text{R}_\text{E}$,其中 R_E 基团包含至少一个酯基和/或 Q_g ,比如乙酸酯基。在示例性实施方案中,调聚物 52 可以包含式 $\text{R}_\text{F}(\text{R}_\text{T})_n\text{Q}_2$,其中 R_F 基团包含至少一个氟原子,比如 $-\text{CF}_3$ 基团,和/或如上所述那样。例如,可以将 $\text{R}_\text{F}(\text{R}_\text{T})_n\text{Q}_2$ 暴露于酯 54,生成含酯的调聚物 58,比如 $\text{R}_\text{F}(\text{R}_\text{T})\text{R}_\text{E}$ 。

根据一个实施方案,调聚物 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{I}$ 可以暴露于酯即乙酸烯

丙酯,生成含酯的调聚物 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{CH}_2\underset{\text{I}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 。在示例性实施方案中,可以将反应在反应器 56 内的试剂在试剂暴露过程中加热到至少 82°C ,加热大约 10 小时。例如,还可以将试剂在 AIBN 存在下于相同温度暴露相等的时间。

在一些实施方案中,系统 50 的方法可以是放热的,引发剂可以防止达到可以使产物分解和/或重排的温度。例如,当反应器的内含物温度高于 90°C 并且使用过氧化二苯甲酰引发剂时,酯和调聚物的反应温度可以升高到约 160°C - 180°C ,并且在这样高的温度,所获得的酯可以进行热重排,生成例如 $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{I}$ 。AIBN 可以用作引发剂,并且滴加以避免这样的重排,并且提供高达 80-82% (通过气相色谱)或 75% (通过蒸馏)的产

率。

参考图 6, 系统 60 包括反应器 62, 所述的反应器 62 被配置成接收试剂比如调聚物 64 和还原剂 66, 并生成含烯丙基的调聚物 68。调聚物 64 可以包含 R_F -中间体, 比如上述含酯的调聚物 58。例如, 调聚物 64 可以

包含 $Q_1(R_T)_nR_E$, 比如

$$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2\underset{\underset{|}{|}}{CH}CH_2OC(=O)CH_3$$

还原剂 66 可以包含一种或多种试剂, 比如活性锌和甲醇的混合物。可以使用其它还原剂。反应器 62 可以配置成在大约 65°C 下将试剂 66 暴露于调聚物 64, 并且将这些材料回流约 3 小时, 加或减 2 小时。例如,

并且只是作为举例, 可以将调聚物 64 比如

$$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2\underset{\underset{|}{|}}{CH}CH_2OC(=O)CH_3$$

, 加入到反应器 62 中, 其中反应器 62 含有两倍过量的在甲醇溶液中的活性 Zn 粉。反应器 62 可以配置成在调聚物 64 加入过程中和/或加入之后搅拌溶液和/或甚至剧烈搅拌溶液。根据一些实施方案, 在加入调聚物 64 后, 调聚物 64 与试剂 66 的反应可以是放热的, 并且如果需要, 可以将调聚物 64 在 MeOH 回流下滴加以控制放热。例如, 调聚物 64 的转化可以用蒸馏后约为 75% 的含烯丙基的调聚物 68 的总产率进行定量。

在示例性实施方案中, 含烯丙基的调聚物 68 可以包含 $Q_1(R_T)_nR_A$, 其中 R_A 基团包含如上所述的 Q_g 和/或至少一个烯丙基。含烯丙基的调聚物 68 可以包含 $R_F(R_T)_nR_A$, 并且同样地, 包含至少一个氟原子。例如并且只是作为举例, 试剂锌和甲醇可以暴露于调聚

物

$$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2\underset{\underset{|}{|}}{CH}CH_2OC(=O)CH_3$$

, 生成含烯丙基的调聚

物

$$(CF_3)_2CF(CH_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CH})_nCH_2CH=CH_2$$

。例如, 含烯丙基的调聚物 68 可以用作聚合物形成中的单体。

在示例性实施方案中, 当顺序参考图 4、5 和 6 时, 系统 40、50 和 60 可以顺序排列, 以由主链物 42 和调聚体 44 制备含烯丙基的调聚物 68。在这种排列中, 在系统 40 中制备的调聚物 49 可以用作系统 50 中的调聚物 52, 在系统 50 中制备的调聚物 58 可以用作系统 60 中的调聚物 64。同样

地，含烯丙基的调聚物 68 可以包括含氟单体，该含氟单体含有三氟

丙烯的调聚物。调聚物 49、52、64 和 68 可以包含 $(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_n$ ，其中 n 至少为 1。

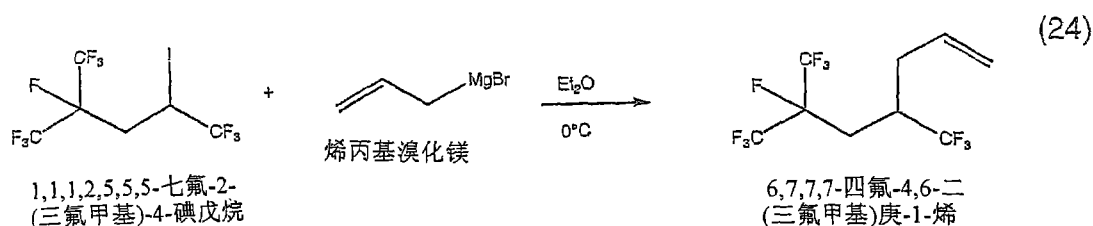
例如，并且只是作为举例，参考下面的表 3，可以制备具有所列举特性的调聚物、酯和单体。

表 3 调聚物、酯和单体特性

批号	产物	GC* 产率 (%)	G.C. RT (min)	沸点	
				°C	压力
1	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{I}$	54.1	3.6	25 71-73	0.4mmHg 20-25 mmHg
2	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{I}$	56.0	5.5	30 100-105	0.2mmHg 20-25 mmHg
3	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	55.8	11.5	70-72	0.1mmHg
4	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	48.3	13.4	110-115	0.05mmHg
5	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	80.7	3.2	68-70 105-108	20-25 mmHg Atm.press.
6	$\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	47.3	5.3	100-103	20-25mmHg
7	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{I}$	54.1	1.5	100-110	Atm.press.
8	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{I}$	45.8	3.2	65-70	20-25mmHg
9	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	80.5	8.2-8.9	115-120 65-70	20-25 mmHg 1mmHg
10	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}_2\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	63.8	10.8-11.1	78-84	0.1mmHg
11	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	69.3	1.3-1.5	105-110	Atm.press.
12	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CH}})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	86.9	2.9-3.1	63-64	20-25mmHg

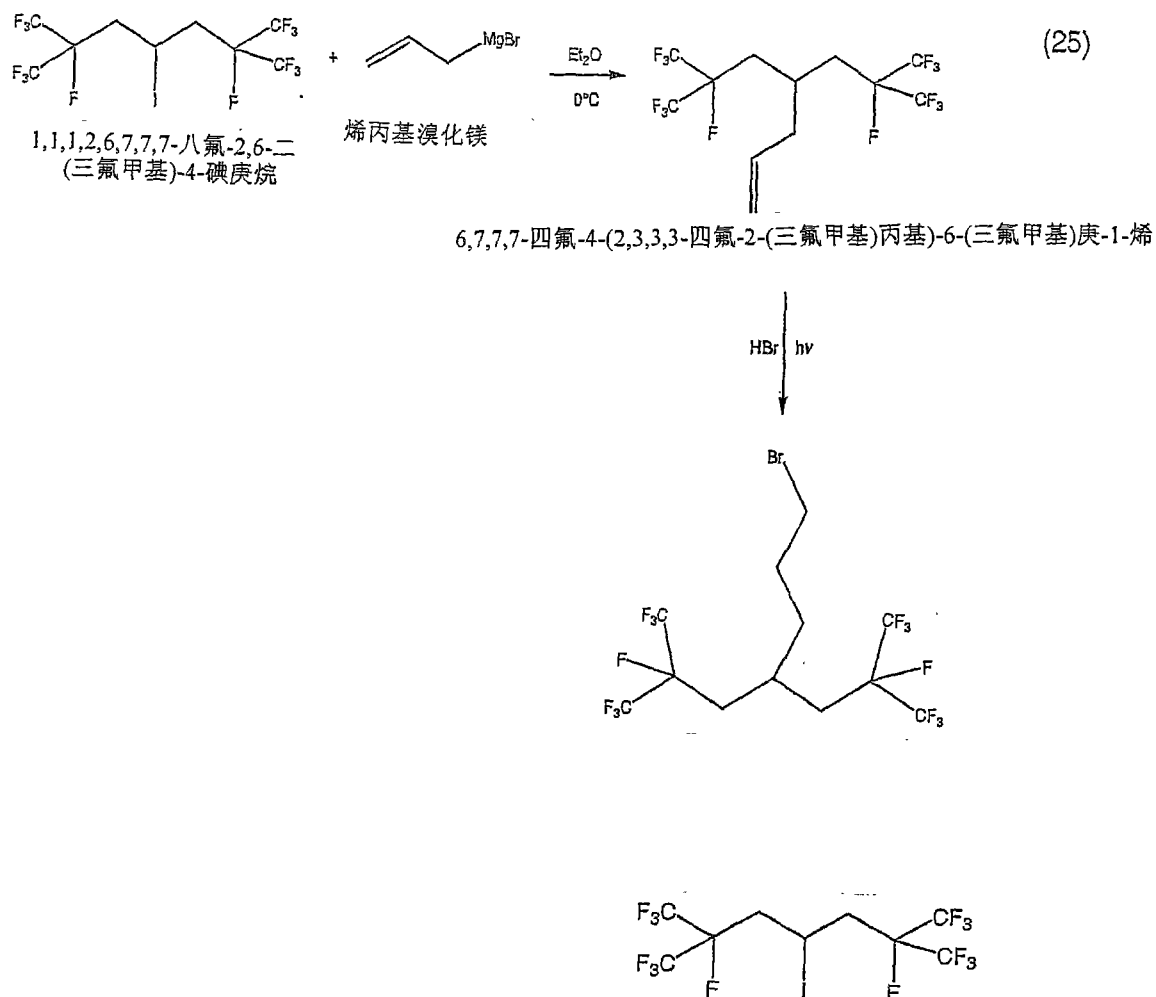
*GC 分析: 柱 OV1 (在红色硅藻土色谱载体 G 上的 3% 硅脂); 长为 2m, 直径为 1/8", 50-200°C 的装料台。

根据此公开的另一个实施方案, 上述包含调聚物的 R_F -中间体可以根据下面的方案(24)进行改性。

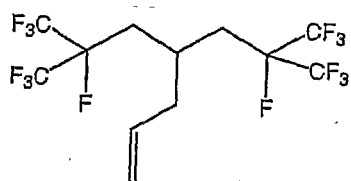


根据上述方案(24), 150mL 三颈圆底烧瓶可以装备有回流冷凝器、搅拌器、热电偶、加热套和 150mL 的均压加料漏斗, 该均压加料漏斗可以包含 70mL 在 1.0M 的乙醚溶液中的烯丙基溴化镁。可以向该烧瓶中, 加入约 27.64 克 (0.07 摩尔) 的 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷。可以将烯丙基溴化镁溶液缓慢地加入到烧瓶中, 其中可以观察到放热以及颜色从橙色改变为无色。烯丙基溴化镁可以在 2.5 小时的时间内加完, 然后将反应混合物保持在室温下过夜。在保持期之后, 可以将反应混合物在水中洗涤, 以猝灭任何未反应的烯丙基溴化镁, 可观察到有机层, 将其倾析, 用 MgSO_4 干燥。干燥有机层的样品可以通过气相色谱/质谱分析(m/z 306 (M^+), 237 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$))。

根据此公开的另一个实施方案, 可以对包含上述调聚物的 R_F -中间体进行改性, 生成其它 R_F -中间体。例如, 并且只是作为举例, 可以将 R_F -中间体 1,1,1,2,6,7,7,7-八氟-2,6-二(三氟甲基)-4-碘庚烷根据下面的方案(25)进行改性, 生成 R_F -中间体 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙基)-6-(三氟甲基)庚-1-烯。



参考上述方案 25，干燥烧瓶中可以加入 (488 克)以及无水乙醚(306 mL)以形成混合物。可以将混合物用冰/水浴冷却到 0°C ，并且将在乙醚中的 1M 烯丙基溴化镁(976 mL)在 3 小时内缓慢地加入到混合物中，可以将混合物升温到室温过夜。然后，可以将饱和氯化铵(500 mL)以使混合物的温度保持在 $< 5^\circ\text{C}$ 的速率滴加到混合物中，并且可以加入去离子水(250 mL)以帮助盐溶解并形成二相混合物，有机层可以从该混合物中分离出来，并用硫酸镁干燥、过滤、在 5 托和 41°C - 43°C 下蒸馏，得到澄清液体(361 g, 84.2%)。残留乙醚可以汽化，得到 359.6 克可以被 NMR



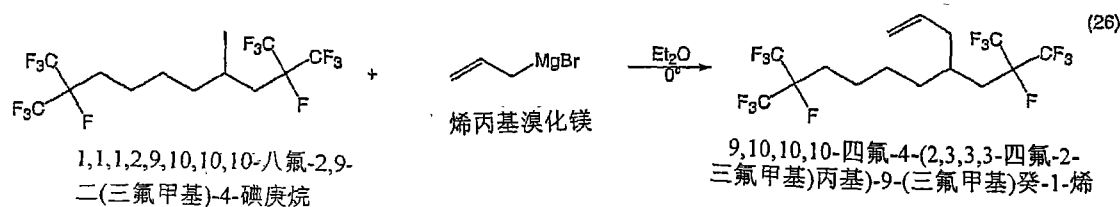
确定的。

作为另一个实例，向装备有加料漏斗的 500 mL 干燥的圆底烧瓶内，可以将 120 克 (0.24 摩尔)的(1,1,1,2,6,7,7,7-八氟-2,6-二(三氟甲基)-4-碘庚

烷)加入到 150 mL 无水 THF 中, 形成混合物。在 N_2 气氛下, 可以将混合物在剧烈搅拌的同时冷却到 0°C 。向该混合物中, 可以以使混合物的温度保持低于约 5°C 的速率加入 120 mL 2M 的烯丙基溴化镁在 THF 中的溶液。加入烯丙基溴化镁溶液之后, 可以允许烧瓶缓慢地升温到室温。

可以在反应过程中形成白色粉状悬浮物, 并且可以通过抽滤移出, 形成滤饼。滤饼可以用 100 mL 的 THF 洗涤, 收集滤液, 并将其加入到 3-5mL 水中, 以破坏任何残余的烯丙基溴化镁。可以将 THF 蒸馏出来, 可以用水洗涤残余溶液。有机层(90.7 克)可以用 $MgSO_4$ 干燥, 并在 40°C - 41°C /5 托下蒸馏, 分离出约 63 克 63.5% (气相色谱确定的面积百分比)的 R_F -中间体 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙基)-6-(三氟甲基)庚-1-烯。

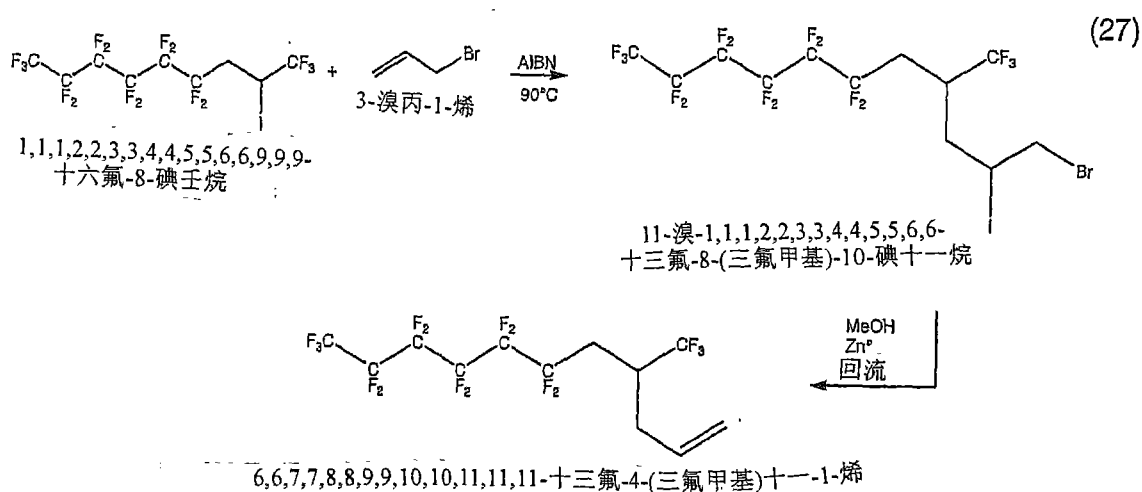
如在上述方案(25)中所进一步公开的, 可以将 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙基)-6-(三氟甲基)庚-1-烯进行改性, 以制备另一种 R_F -中间体。参考上述方案, 可以向 100 mL 压力管中, 加入 60 克 (0.14 摩尔) 的 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙基)-6-(三氟甲基)庚-1-烯, 所述压力管装备有 9 英寸的 Pen-Ray[®] Hg 灯、压力计、搅拌器和汲取管。可以密封所述管, 并且可以将气态无水 HBr 鼓泡进入系统中, 以保持 101.37kPa 到 308.27kPa 的压力。可以用 Pen-Ray 灯辐照所述管, 直到压力停止降低为止。然后, 可以将混合物用水洗涤一次, 并用 10%的碳酸氢钠水溶液洗涤一次。有机层可以被检定为高达 92.7% (气相色谱确定的面积百分比), 并且可以用 $MgSO_4$ 干燥, 在 73°C - 74°C /3.1 托下蒸馏。



参考上述方案(26), 可以向 250mL 三颈圆底烧瓶中加入 71.05 克 (0.13 摩尔)的 R_F -中间体 1,1,1,2,8,9,9,9-八氟-2,8-二(三氟甲基)-4-碘辛烷, 然后在冰浴中冷却到 0°C , 所述三颈圆底烧瓶装备有热电偶、搅拌器和回流冷凝器。可以用 150mL 均压加料漏斗在 3 小时时间内滴加约 121.37 克 (0.14

摩尔)在乙醚中的 1.0M 烯丙基溴化镁。加入之后,可以将溶液逐渐升温到室温,并保持 48 小时。然后,可以将混合物用去离子水猝灭,有机层倾析出并用 MgSO_4 干燥。粗制的 R_F -中间体 8,9,9,9-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)丙基)-8-(三氟甲基)壬-1-烯可以通过质谱检定(m/z 462(M^+), 420.1(M^+-42), 279.1(M^+-183))。

根据另一个实施方案,可以将包含上述调聚物的 R_F -中间体,比如 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,9,9,9-十六氟-8-碘壬烷根据下面的方案(27)进行改性。



此公开的一个实施方案提供了含有上述 R_F 部分的 R_F -表面活性剂组分。示例性的 R_F -表面活性剂组分可以称作 $\text{R}_\text{F}\text{-Q}_\text{s}$ 。在具有至少两部分的体系中, R_F 对体系的第一部分的亲和力可以大于 Q_s , 而 Q_s 对体系的第二部分的亲和力可以大于 R_F 。体系可以包含液/液体系、液/气体系、液/固体系和/或气/固体系。例如, 液/液体系可以包含这样的体系: 所述的体系至少具有包括水的一个部分并且相对于包括水的部分是疏水性的另一个液体部分。液/液体系还可以包含水不是体系一部分的体系, 比如烃液体体系。在示例性实施方案中, R_F 可以相对于 Q_s 是疏水的, 和/或 Q_s 可以相对于 R_F 是亲水的。例如, R_F 可以是疏水的, 而 Q_s 可以是亲水的。疏水部分可以被称作 R_F -表面活性剂的尾部, 而亲水部分可以被称作 R_F -表面活性剂的头部。 R_F -表面活性剂可以包括具有含氟的尾部或疏水部分的那些表面活性剂。 R_F -表面活性剂尾部或疏水部分可以被称作 R_F 部分, 而 R_F -表面活

性剂头部或亲水部分可以被称作 Q_s 部分。示例性的 R_F -表面活性剂包括下表 4 中的那些。

表 4 R₁-表面活性剂

表 4 · R_F-表面活性剂

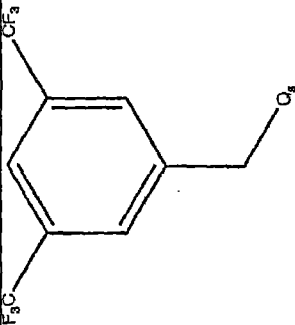
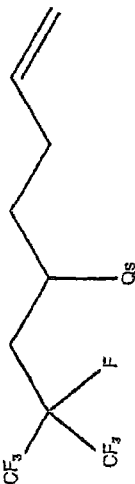
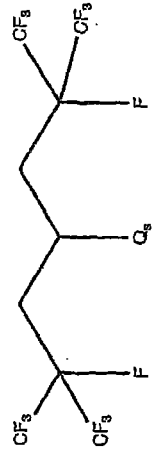
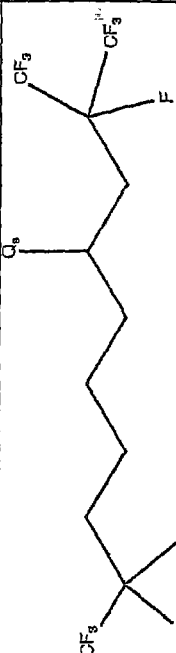
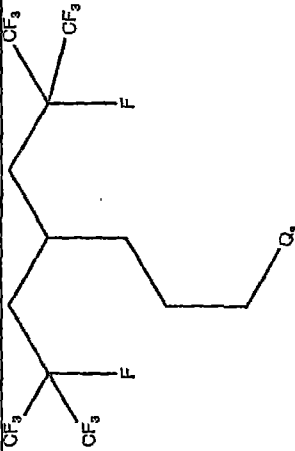
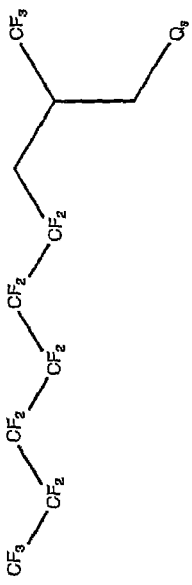
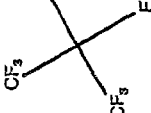
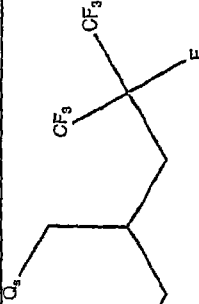
	
	
	
	

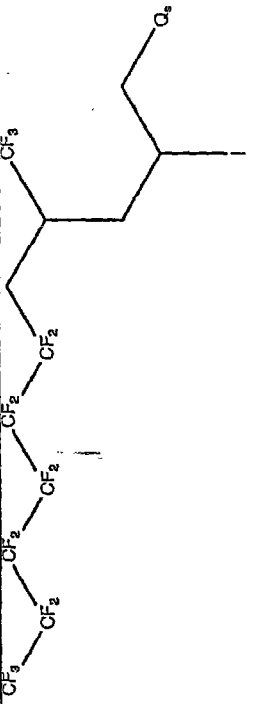
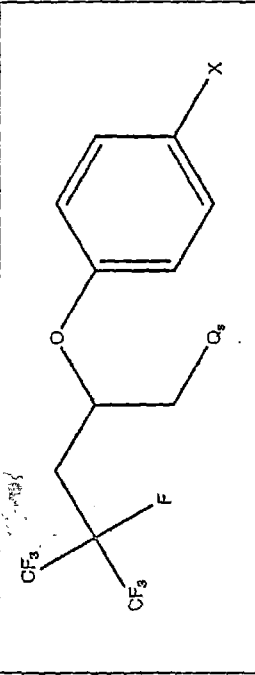
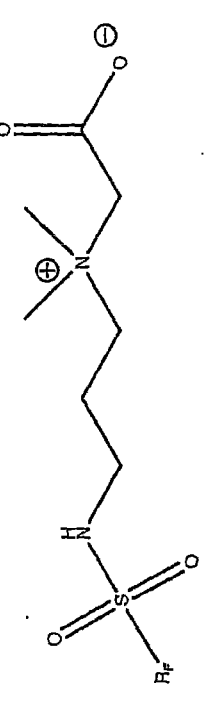
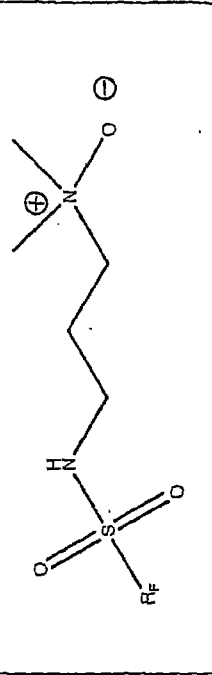
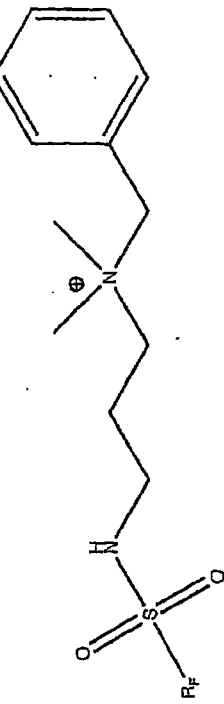
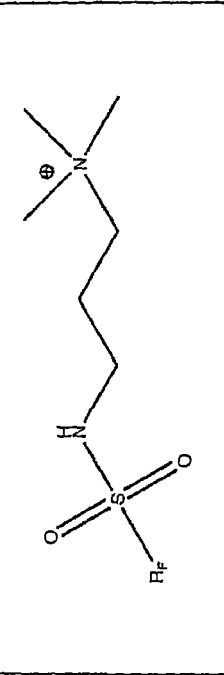
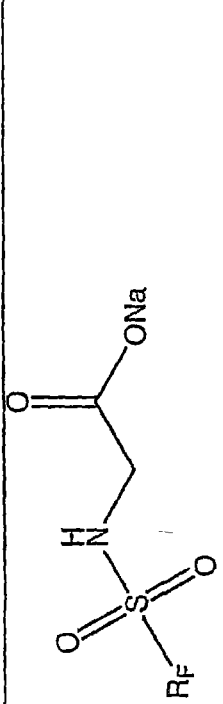
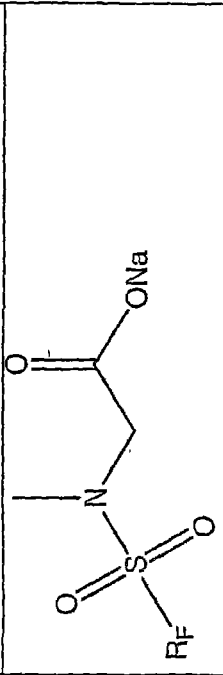
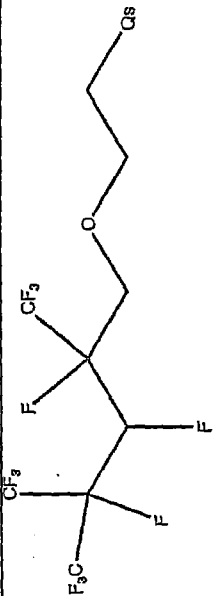
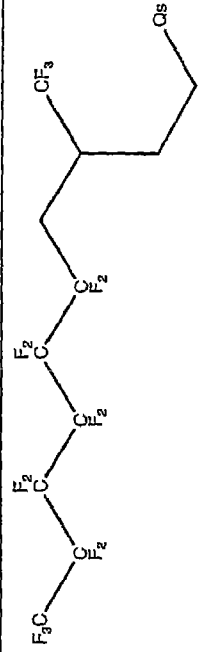
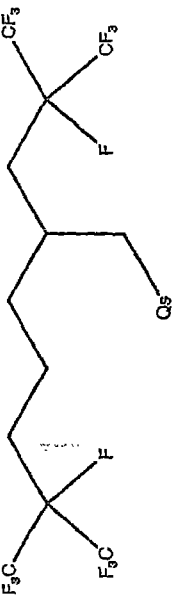
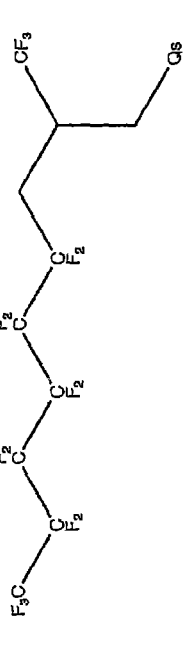
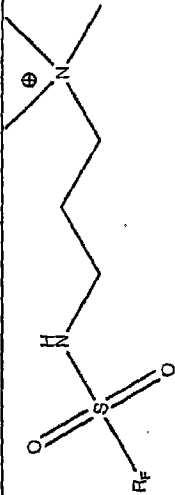
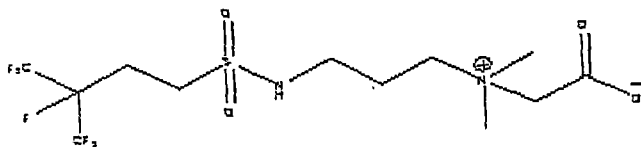
表 4 R _F -表面活性剂	
	
	
	
	

表 4 R_F-表面活性剂

R_F-表面活性剂还可以包含



NMR: ¹H (D6-DMSO, 300 MHz) δ 1.8 (m, 2H), 2.6 (m, 2H), 3.0 (m, 2H), 3.1(bs, 6H), 3.6 (m, 2H), 3.9 (m, 4H), 7.9 (bs, 1H); ¹³C (D6-DMSO, 75 MHz) δ 22.6, 22.9, 23.1, 43.1, 50.0, 60.8, 64.4, 88-93 (ds), 114.5-126.5 (qd); 以及 ¹⁹F (CFCl₃, D6-DMSO, 282 MHz) δ -76.4 (d, 6.95 Hz, 6F), -183.4 (m, 1F)。

根据此公开的一个实施方案, 提供了 R_F-表面活性剂的生产方法。示例性的 R_F-表面活性剂的生产方法包括提供 R_F-中间体, 比如具有至少两个 -CF₃ 基团的上述 R_F-中间体。例如, 示例性的 R_F-中间体可以包含 R_F-Q_g, 其中 Q_g 被指定随后附着到 R_F-表面活性剂的 Q_s 部分。用于制备表面活性剂的示例性方法可以在 German Offen. 1,924,264 和美国专利 3,721,706 中找到, 这两篇文献的内容通过引用结合在此。下面描述用于制备 R_F-表面活性剂的示例性方法。

例如, 参考图 7, 示出了系统 70, 系统 70 可以配置成进行包括 R_F-中间体反应生成 R_F-表面活性剂的方法, 其中所述 R_F-中间体包含至少一个氟原子。系统 70 可以包含反应器 71 和 75。反应器 71 可以配置成将 R_F-中间体 72 暴露于自由基试剂 73。在示例性的实施方案中, R_F-中间体 72 可以包含 R_F 部分, 比如上述的那些。

例如, 试剂 73 可以包含 HSCH₂CO₂H。例如, 可以将 R_F-中间体 72 在自由基引发剂比如 AIBN 的存在下暴露于试剂 73, 以制备 R_F-中间体 74, 比如 R_F-C₃H₆-S-CH₂CO₂H。

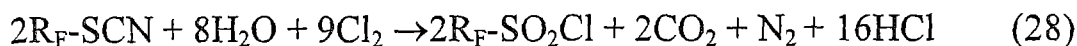
在示例性实施方案中, 反应器 75 可以配置成将 R_F-中间体 74 与试剂 76 结合以制备 R_F-表面活性剂 77。例如, 试剂 76 可以包含 HO(CH₂CH₂O)_n-CH₃, 而 R_F-表面活性剂 77 可以包含 R_F-C₃H₆-S-CH₂C(O)(CH₂CH₂)_nCH₃, 其中 n 至少为 1。

作为另一个实例, 试剂 73 可以包含自由基引发剂和/或乙烯 (CH₂=CH₂)。例如, 通过在反应器 71 内将 R_F-中间体 72 暴露于试剂 73,

可以制备 R_F -中间体 74, 比如 $R_F-CH_2CH_2I^+N(CH_3)_3$ 。反应器 72 可以配置成使 R_F -中间体 74 暴露于试剂 76 以生成 R_F -表面活性剂 67。例如, 试剂 76 可以包括吡啶。例如, R_F -表面活性剂 77 可以包括诸如 R_F-Q_s 的 R_F -表面活性剂, 其中 Q_s 包括季铵离子比如 $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3I^-$ 。

根据另一个实施方案, 通过将杂卤代 R_F -中间体比如碘 R_F -中间体与例如硫氰酸钾反应, 可以将 R_F -中间体转变成硫氰酸酯 R_F -中间体比如 $RF-SCN$ 。可以使用乙酸作为催化剂在无水乙醇中进行该反应。可以使用与 R_F -中间体相比过量 30 摩尔%的 $KSCN$ 。可以将乙醇、乙酸、 R_F -中间体和 $KSCN$ 加入到反应容器中, 加热到回流, 并保持回流直到反应完成。可以通过气相色谱分析 R_F -中间体的反应混合物来检测反应进展。反应一旦完成, 可以将所生成的 KI 从反应混合物中过滤掉, 可以蒸发除去乙醇, 可以将硫氰酸酯 R_F -中间体用热水(70°C)洗涤两次。试剂 73 可以包括上述的 $KSCN$ 、乙醇和乙酸的混合物。可以将 R_F -中间体在约 83°C 的温度和/或回流温度下暴露于该混合物, 以制备中间体 74 比如 R_F-SCN 。

然后, 可以将 R_F -中间体 74 暴露于试剂 76, 生成中间体 77。如示例性的反应序列(28)所示, 可以将 R_F -中间体 74 比如 R_F-SCN 湿法氯化, 得到 R_F -中间体的磺酰氯。



R_F-SCN 、水和作为溶剂的乙酸可以加入到反应器 75 中。当将在反应器 75 内的混合物温度保持在 20°C-30°C 时, 可以将氯以 30 分钟增量加入到反应容器中。在每 30 分钟氯加入的末端, 可以向反应器 75 中加入 0.314 克的水。对于所加入的每克氯, 可以加入 4.5 摩尔/1 摩尔的 R_F-SCN 。当加入该量时, 在反应器 75 内的混合物可以取样, 并用气相色谱分析 R_F-SCN 。当反应完成时, 在反应器 75 内的混合物可以用氯仿稀释到 65% (wt/wt) R_F-SO_2Cl , 加热到约 40°C, 并用其两倍体积的 40°C 水洗涤。洗涤之后, 洗涤后的混合物可以使用迪安-斯达克榻分水器通过水的共沸蒸馏进行干燥。可以使用卡尔·费歇尔滴定法测定水量。水含量可以小于 0.1%。如上所述, 试剂 76 可以包括 Cl_2 、 H_2O 和乙酸的混合物。 R_F -中间体 74 可以在

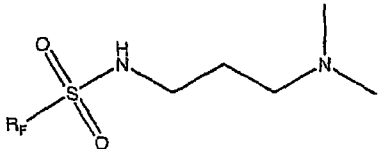
约 30°C-40°C 温度下暴露于该混合物，以制备 R_F-中间体 67，比如 R_F-SO₂Cl。

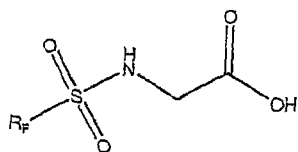
参考图 8，在另一个实施方案中，示出了系统 80，系统 80 被配制成由 R_F-中间体制备 R_F-表面活性剂，所述 R_F-中间体如在系统 70 中制备的 R_F-中间体，比如 R_F-中间体 77。系统 80 可以包含反应器 81 和 82。例如，反应器 81 可以配置成使 R_F-中间体 83 比如上述的 R_F-中间体 77 暴露于试剂 84。例如，R_F-中间体 83 可以具有上述的通式 R_F-SO₂Cl。在一个示例性实施方案中，将 R_F-中间体 83 暴露于试剂 84，使中间体 83 酯化，生成可以包含亚磺酰氨基胺(sulfonamidoamine)的 R_F-中间体 85。可以将二甲基氨基丙胺(H₂N(CH₂)₃N(CH₃)₂, DMAPA)用于如示例性反应方案(29)所示那样酯化中间体 83，并且描述如下。



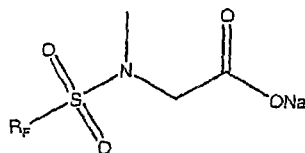
酯化反应可以在氯仿溶液中于回流下进行。溶剂和反应物可以是干燥的，使得含水量至少小于 0.1 重量%。在可以浸渍在冷却浴中的反应器 81 中，可以将 DMAPA 溶解在其 1.5 倍体积的氯仿中。可以将 DMAPA 摩尔当量的 65% (wt/wt) R_F-SO₂Cl 的氯仿溶液加入到反应器 81 中，同时保持反应器 81 的内含物温度低于 50°C。当加入完毕后，可以升高内含物的温度至回流，并在回流下保持 5 小时。然后，可以将反应器 81 内含物冷却到 60°C，并用等体积的 60°C 水洗涤 3 次。可以在真空下除去残余氯仿，纯的产物可以用 90°C 水洗涤两次。可以对洗涤后的纯产物进行取样，并且使用专用于伯胺的湿法化学法分析游离的 DMAPA。

根据一个示例性实施方案，试剂 84 可以包含 DMAPA 和 CHCl₃ 的混合物。例如，可以将中间体 83 在约 30°C-65°C 的温度暴露于该混

合物，制备 R_F-中间体 85，比如 。作为另一个实例，试剂 84 可以包含 2-氨基乙酸和 CHCl₃ 的混合物，可以将中间体 83 在约 30°C-65°C 的温度暴露于该混合物，制备 R_F-中间体 85，比如

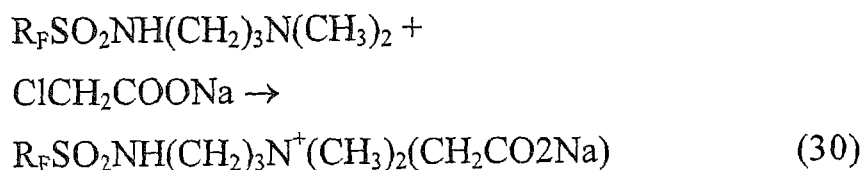


。试剂 84 还可以包含 2-(甲基氨基)乙酸和 CHCl_3 的混合物, 可以将中间体 83 在约 30°C - 65°C 的温度暴露于该混合物,

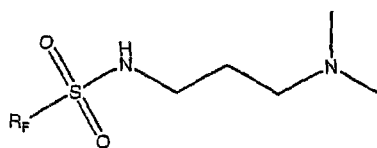


制备中间体 85, 比如

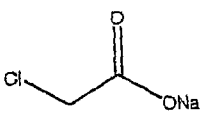
然后, 可以将中间体 85 在反应器 82 内使用例如乙酸盐试剂比如一氯乙酸钠, 进行甜菜碱化(betainized), 得到 R_F -表面活性剂 87, 比如, 如示例性反应序列 (30) 所示和下面描述的两性 R_F -表面活性剂 $\text{R}_\text{F}\text{-SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})$ 。

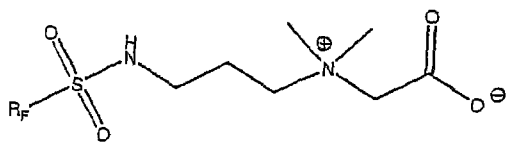


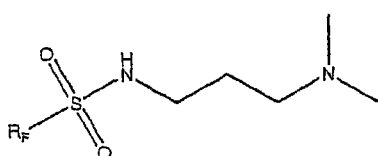
可以将该磺酰胺溶解在足够的无水乙醇中, 形成 40% (wt/wt) 的溶液。可以向含 40% (wt/wt) 溶液的反应器 82 中加入等摩尔量的一氯乙酸钠, 形成混合物。然后, 可以将混合物回流 8 小时, 再取样并滴定游离 OH^- 。如果 OH^- 大于 1.5×10^{-3} 当量, 则混合物再回流 1 小时并重新分析。可以重复这个程序, 直到游离 OH^- 小于 1.5×10^{-3} 当量为止。如果在连续的两次取样中都没有出现 OH^- 下降, 则可以加入另外的一氯乙酸钠, 其量根据将 OH^- 降低到低于 1.5×10^{-3} 当量的值所需要的量计算。可以过滤掉副产物 NaCl , 并加入足够的水, 得到在环境温度下易流动溶液。

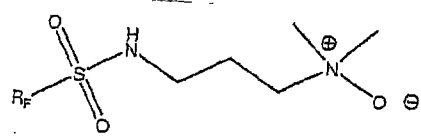


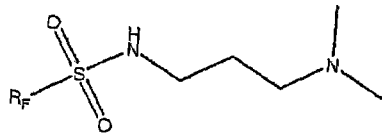
反应器 82 可以配置成使中间体 85 比如暴露于试剂 86, 生成 R_F -表面活性剂 87。根据一个示例性实施方案, 试

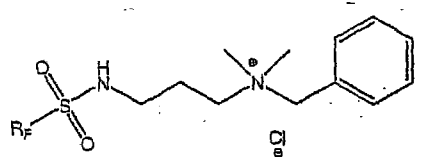
剂 86 可以包含  和乙醇的混合物。例如，可以在混合物回流的同时将中间体 83 暴露于该混合物，制备出 RF-表面活性剂 87，比

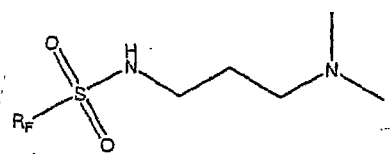
如 。作为另一个实例，试剂 86 可以包含 50% (wt/wt) 的 H₂O₂/H₂O 的混合物，且中间体 83 如

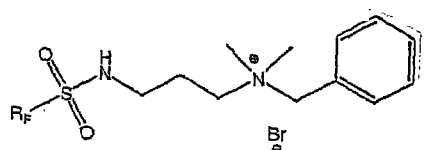
，例如，可以在约 35°C 温度暴露于该混合物，以

制备 R_F-表面活性剂 87，比如 。试剂 86

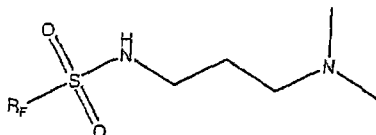
还可以包含 1-(氯甲基)苯，并且中间体 85，比如 ，可以暴露于 1-(氯甲基)苯以制备 R_F-表面活性剂 87，比如

。根据另一个实例，试剂 86 可以包含

1-(溴甲基)苯，并且中间体 85，比如  可
以暴露于 1-(溴甲基)苯，以制备 R_F-表面活性剂 87，比如

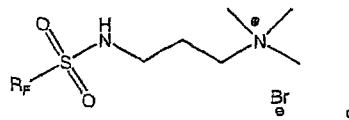
。作为另一个实例，试剂 86 可以包含

溴甲烷，并且中间体 85，比如

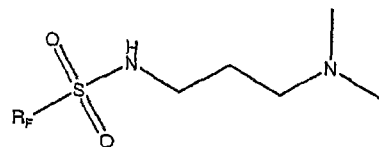


，可以暴

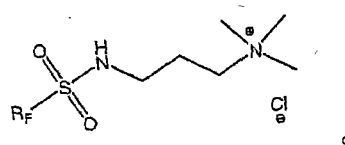
露于溴甲烷以制备 R_F -表面活性剂 87，比如



试剂 86 还可以包含氯甲烷，并且中间体 85 比如

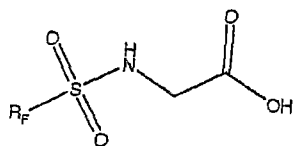


可以暴露于氯甲烷以制备 R_F -表面活性剂 87，比如



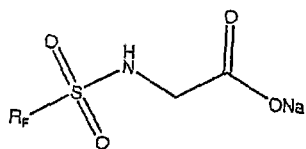
根据另一个实施方案，试剂 86 还可以包含碱性溶液比如 NaOH，并且

中间体 85，比如



，可以与该溶液接触，制备出 R_F -

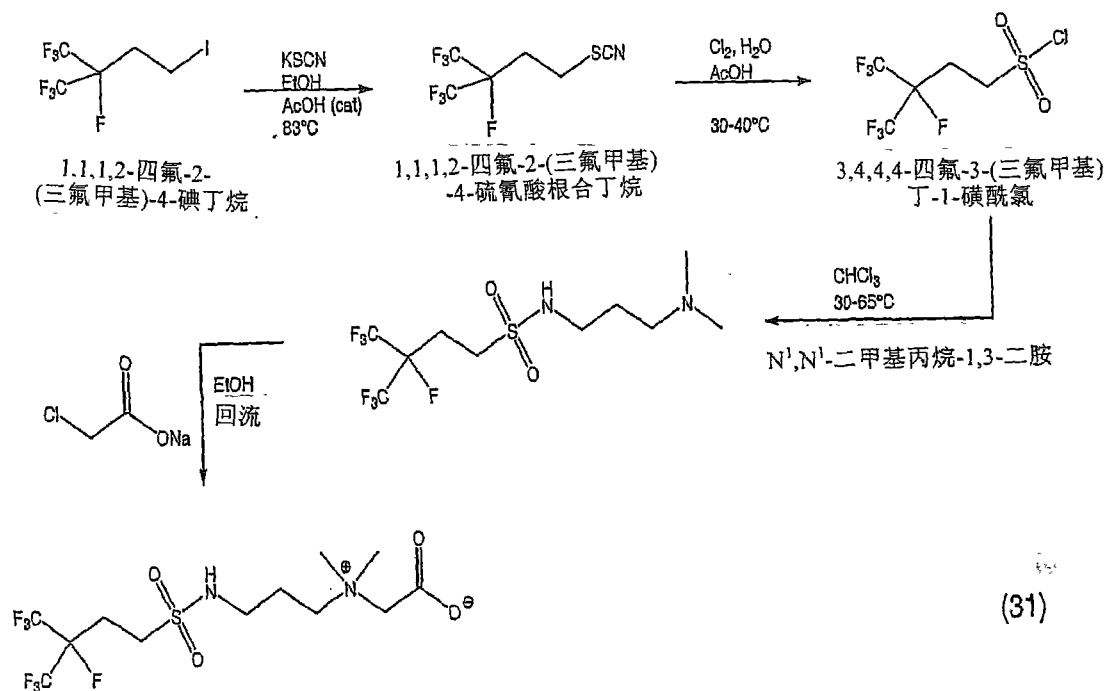
表面活性剂 87，比如



系统 70 和 80 可以依次结合，并且根据下面的方案(31)-(45)制备 R_F -表面活性剂。在可以使用 LC/MS 确定化合物的情况下，可以使用下面表 5 的 LC/MS 参数。

表 5. LC-MS 参数

柱类型:	Phenomenex Luna C18 柱, 5 微米
柱尺寸:	2 × 50 mm
柱温:	25°C
梯度泵	Agilent 1100 Quat PumP G1311A
检测器:	Agilent Diode Array Detector G13115B
检测波长:	250 nm (以 360 nm 为参照)
质量检测器:	Agilent 1100 MSD G1946C
源:	电喷雾阳离子
碎片器(Fragmentor)	80
软件	ChemStation Rev A.08.03
浓度:	约 100 ppm
注射器: Rheodyne	10 微升
洗脱类型:	梯度
流量:	0.3mL/min
流动相:	A: 水 (JT Baker HPLC 级) w/ 0.05% HCO ₂ H B: 乙腈 w/ 0.05% HCO ₂ H
梯度条件:	在 6 分钟内从 90:10 的 A:B 增加到 100% B, 然后在 100% B 下保持 4 分钟

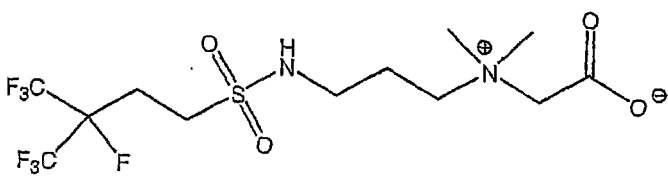


根据上述方案(31), 可以将 1,1,1,2-四氟-4-碘-2-三氟甲基-丁烷(100 克)与硫氰酸钾(39 克)的混合物溶解在 55mL 的乙醇和 1mL 乙酸中, 并且加热到回流, 其中可以允许将其回流两天。可以将混合物冷却到室温, 并在真空下浓缩到干燥。可以向干固体中加入去离子水(100mL), 所得油状物可以倾析出, 并经 NMR 分析确定为 1,1,1,2-四氟-4-硫氰酸酯-2-三氟甲基-丁烷(69.9 克, 88.4%)。

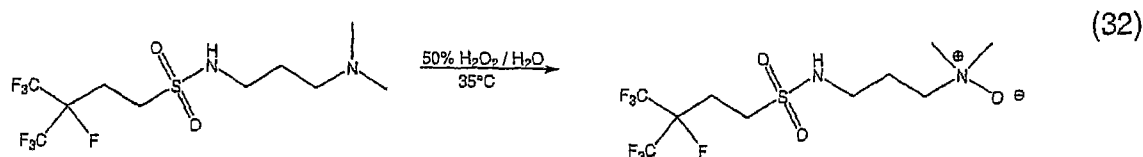
可以将 1,1,1,2-四氟-4-硫氰酸酯-2-三氟甲基-丁烷(25.5 克)在 25 mL 含有 2 mL 水的乙酸中形成的混合物在 40°C 下用氯气喷射两天, 并且混合物被间歇加热, 从而形成非均匀混合物。可以将该混合物冷却到室温, 并用氯仿(50mL)稀释。可以将有机部分用水洗涤两次, 用硫酸镁干燥, 过滤, 在真空下浓缩。经 NMR 分析, 所得黄色油状物可以包含大量的残余乙酸。可以将黄色油状物溶解在氯仿中, 用水洗涤两次(25mL/每次), 用硫酸钠干燥, 过滤, 在真空下浓缩, 经 NMR 分析确定为 4,4,4,3-四氟-4-三氟甲基-丁磺酰氯 (23.8 克, 80%)。

可以将 4,4,4,3-四氟-4-三氟甲基-丁磺酰氯(23.8 克)溶解在 50 mL 乙醚中, 并在环境温度下在 20 分钟内滴加到二甲基氨基丙胺(8.2g)与 11.2 mL 三乙胺(TEA)的溶液中, 形成混合物。可以将混合物在乙酸乙酯(100mL)与水(150mL)之间分配。可以将有机层分离出来, 用饱和碳酸氢盐溶液(50mL)和盐水(50mL)洗涤, 用硫酸钠干燥, 过滤, 在真空下浓缩成黄色半固体。NMR 和 LC/MS 分析可以表明该黄色半固体是单磺化和双磺化的材料的混合物。可以将半固体在己烷中研磨, 过滤的固体经 NMR 分析确定为 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-丁烷-1-磺酸 (3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(9.9 克)。

可以将 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-丁烷-1-磺酸 (3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(10 克)溶解在 50 mL 含有 3.2 克氯乙酸钠的乙醇中形成混合物, 并且可以回流过夜。可以将混合物过滤, 在真空下浓缩, 并使用氯仿蒸馏两次,

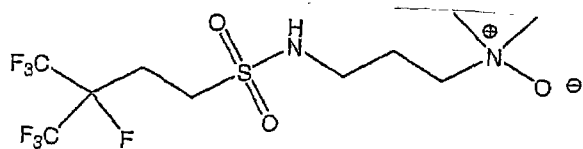
经 NMR 分析得到 。该产物

可以放置在 60°C 和 0.1 托下的库格尔若蒸馏器(Kugelrohr)上, 得到浅黄色泡沫状固体(10 克, 84%)。

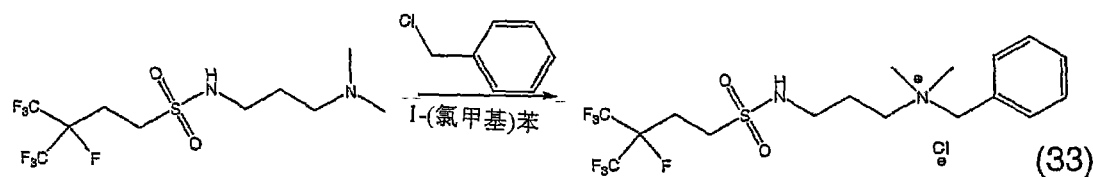


根据上述方案(32), 可以将 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-丁烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(9 克)溶解在 20 mL 乙醇和 3.5 mL 的水中, 并用 5.9 mL 50% (wt/wt)的过氧化氢处理。可以将所得混合物加热到 35°C 过夜, 通过 LC/MS 分析确定反应完成。

可以向混合物中加入脱色碳 Norit (4 克), 搅拌 30 分钟, 并通过硅藻土过滤。可以另外加入碳(4 克), 将混合物加热到 50°C, 将加热后的混合物再通过硅藻土过滤, 将所得滤饼用乙醇洗涤, 将合并后的滤液在真空下浓缩, 留下白色固体。该白色固体经过 NMR 和 LC/MS 分析可以确定为

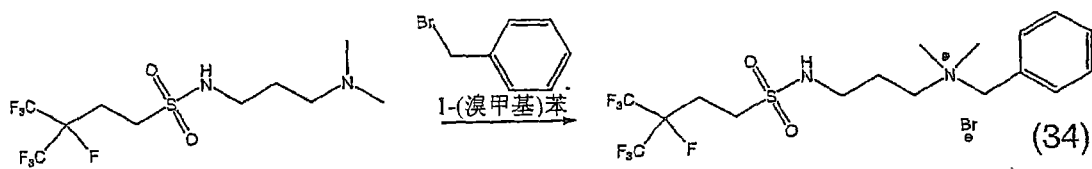
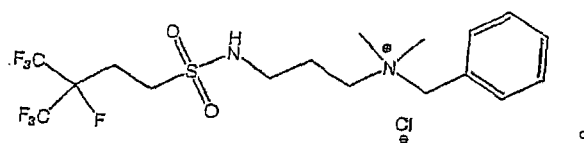


。可以将白色固体在 45°C 和 0.1 托的库格尔若蒸馏器上干燥, 经 NMR 分析获得 8.7 克(92%)的产物。



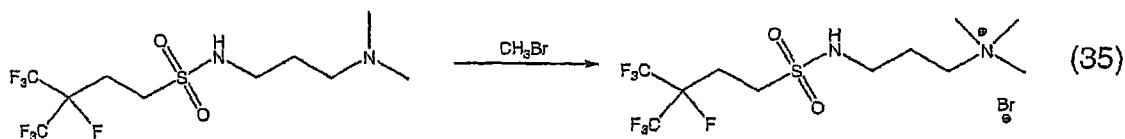
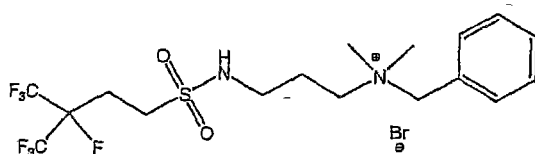
根据上述方案(33), 可以将 5.0 克 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酸-(3-二甲基氨基-丙基)酰胺溶解在 100mL 三颈圆底烧瓶内的 15 mL 叔丁基甲基醚中, 所述三颈圆底烧瓶装备有搅拌棒、回流冷凝器和热电偶。可以将 1.75 克的苄基氯加入到烧瓶中形成混合物, 将该混合物加热到回流(56°C)并搅拌。当温度达到 56°C 时, 可以形成白色沉淀。3 小时后, 可以将混合物冷却到室温。可以通过过滤收集固体, 用氯仿洗涤、空气

干燥, 获得 2.83 克经 NMR 确定的



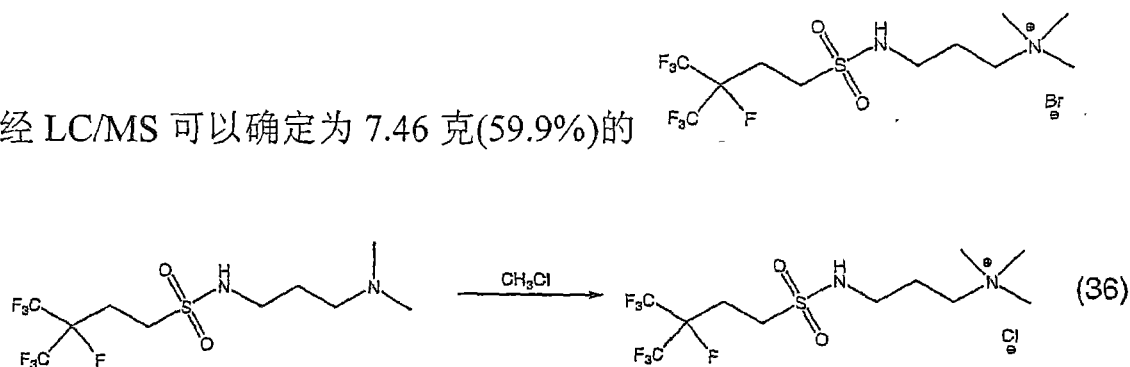
根据上述方案(34), 可以将 5.0 克的 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酸-(3-二甲基氨基-丙基)酰胺溶解在 100mL 三颈圆底烧瓶内的 15.0 mL 叔丁基甲基醚中, 所述三颈圆底烧瓶装备有搅拌棒、回流冷凝器和热电偶。可以将苄基溴(2.36 克)加入到烧瓶中形成混合物, 将该混合物加热到回流 (56°C) 并搅拌 2 小时。当混合物温度达到 56°C 时, 可以形成白色沉淀。2 小时之后, 混合物变得太稠而难以搅拌。可以将混合物冷却到室温, 通过过滤收集固体并在 45°C 的真空烘箱中干燥过夜, 获得 6.24 克

(99.6%) 可以经 NMR 确定的

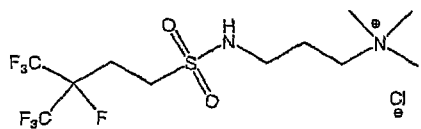


根据上述方案(35), 可以在带有特氟隆衬里盖子的 25 × 250mm 培养管中, 将 10.0 克 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酸-(3-二甲基氨基-丙基)酰胺溶解在 13.8 mL 2.0M 的溴甲烷的乙醚溶液中, 形成混合物。可以将该混合物加热到 45°C 4 小时, 以形成稠密的沉淀。可以将混合物冷却到室温, 将固体通过过滤收集并在真空下干燥, 获得白色固体, 该白色固

体经 LC/MS 可以确定为 7.46 克(59.9%)的

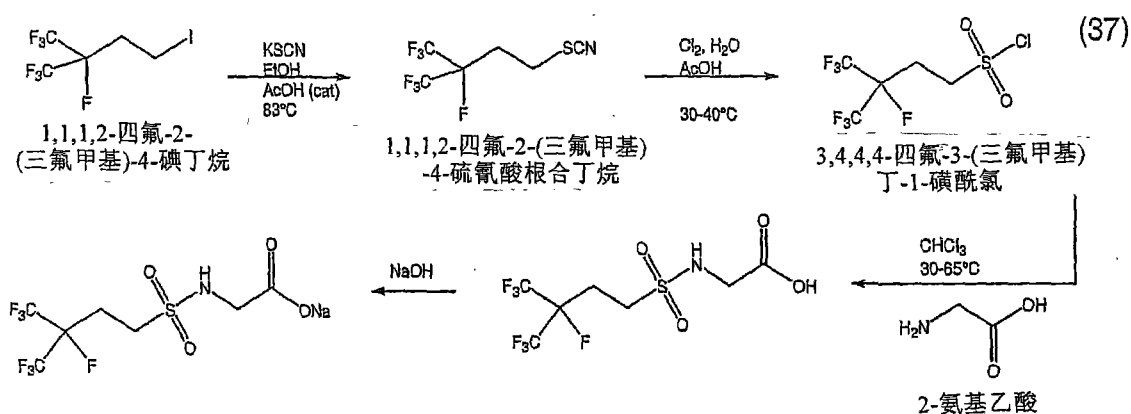


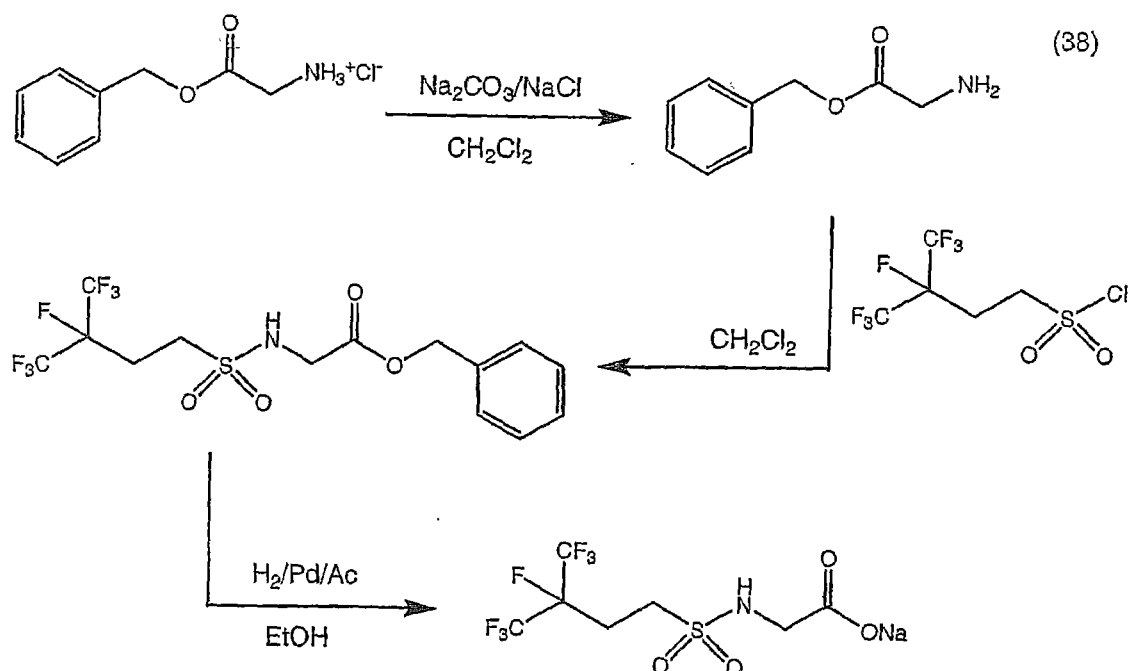
根据上述方案(36), 可以在装备有搅拌棒、回流冷凝器和热电偶的 100mL 三颈圆底烧瓶中, 将 5.0 克 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酸-(3-二甲基氨基-丙基)酰胺溶解在 13.8 mL 1.0M 的氯甲烷的叔丁基甲基醚溶液中, 形成混合物。可以将混合物加热到回流(56°C), 并搅拌 4 小时以形成更大量的沉淀, 该沉淀可以过滤产生 0.56 克可以经 NMR 确定的



。R_F-表面活性剂还可以根据下面的方

案 37 进行制备。



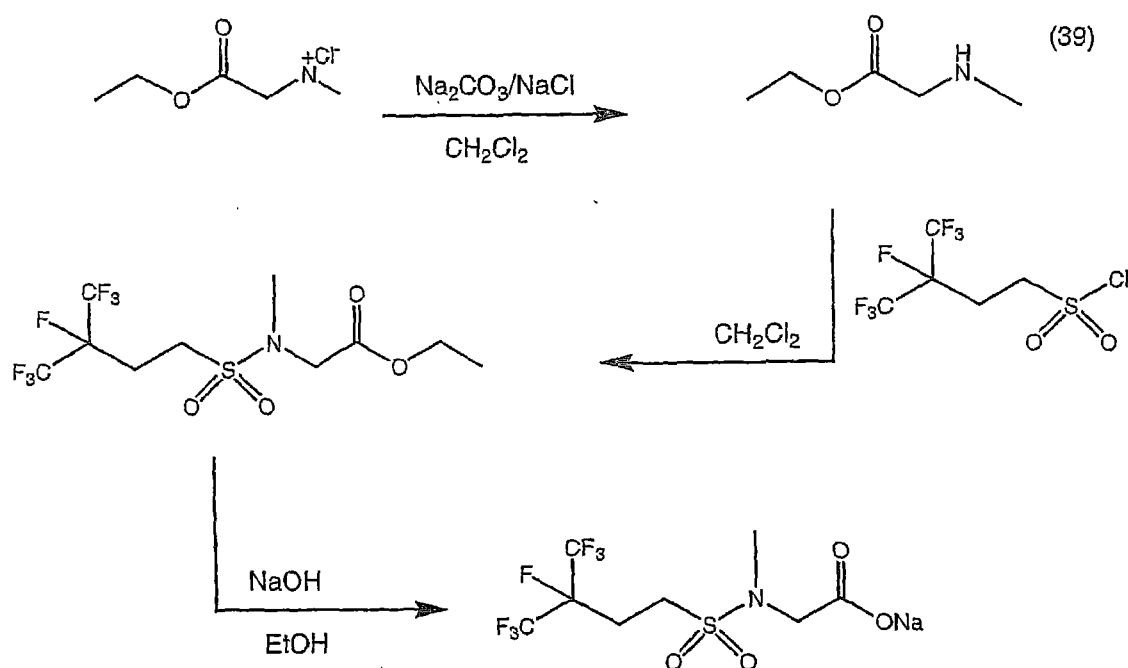
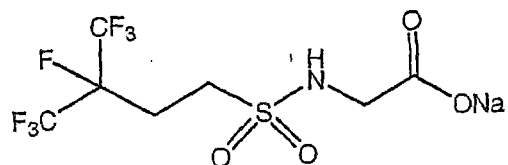


根据上述方案(38), 可以将 9.68 克甘氨酸苄酯盐酸盐在 100 mL 的二氯甲烷和 200 mL 的 15% (wt/wt)碳酸钠水溶液和盐水的 1:1 溶液之间分配。可以分离各层, 并且将底部有机层用 200 mL 的 15% (wt/wt)碳酸钠水溶液和盐水的 1:1 溶液洗涤。可以再次分离各层, 有机层用硫酸钠干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到 5.42 克 (68.3%)的浅黄色油状物, 经 NMR 确定为甘氨酸苄酯。

可以在装备有搅拌棒、带氮气入口的加料漏斗和热电偶的 100mL 三颈圆底烧瓶中的 5.421 克上述证明的甘氨酸苄酯的 15.0 mL 二氯甲烷溶液在冰浴中冷却到 0°C - 5°C 。可以加入另一 4.75 克的上述证明的 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酰氯的 15.0 mL 二氯甲烷溶液, 在氮气下以保持反应温度 $< 5^{\circ}\text{C}$ (15 分钟, $T_{\text{max}}=3.5^{\circ}\text{C}$)的速率滴加, 形成混合物。可以在 $< 5^{\circ}\text{C}$ 将混合物搅拌 1 小时。可以过滤混合物, 并且将固体用 25 mL 的二氯甲烷洗涤 3 次。所述固体经 NMR 可以确定为 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-1-丁烷-磺酰氨基)-乙酸苄酯。

可以在 250 mL 帕尔瓶中将 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-1-丁烷磺酰氨基)-乙酸苄酯(1.0 克)溶解在 10 mL 乙醇中。可以向瓶中加入炭载钯(10%(wt/wt),

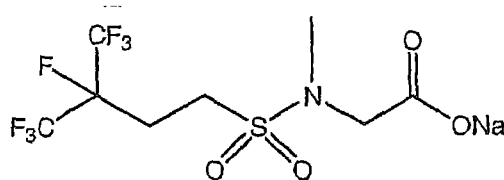
50% (wt/wt)水 Degussa 型 E101, 0.2 克), 形成混合物。将该瓶放置在 418kPa 下的帕尔振荡器上并且振荡过夜。可以将混合物用氮气喷射并且通过硅藻土薄垫过滤。可以将硅藻土用 20 mL 乙醇冲洗 3 次, 向合并的滤液中加入 1.18 mL 的 2N 氢氧化钠水溶液并且搅拌。可以将滤液真空浓缩并且干燥, 得到 0.803 克(95.7%)所需的白色固体产物, 该产物经 NMR 可以确定为



根据上述方案(39), 可以将肌氨酸乙酯盐酸盐(7.68 克)在 100 mL 的二氯甲烷和 200 mL 的 15% (wt/wt)碳酸钠水溶液和盐水的 1:1 溶液之间分配。可以分离各层, 将底部有机层用 200 mL 的 15% (wt/wt)碳酸钠水溶液和盐水的 1:1 溶液洗涤。可以将有机层用硫酸钠干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到 5.45 克(93.0%)的无色油状物, 经 NMR 可以确定为肌氨酸乙酯。

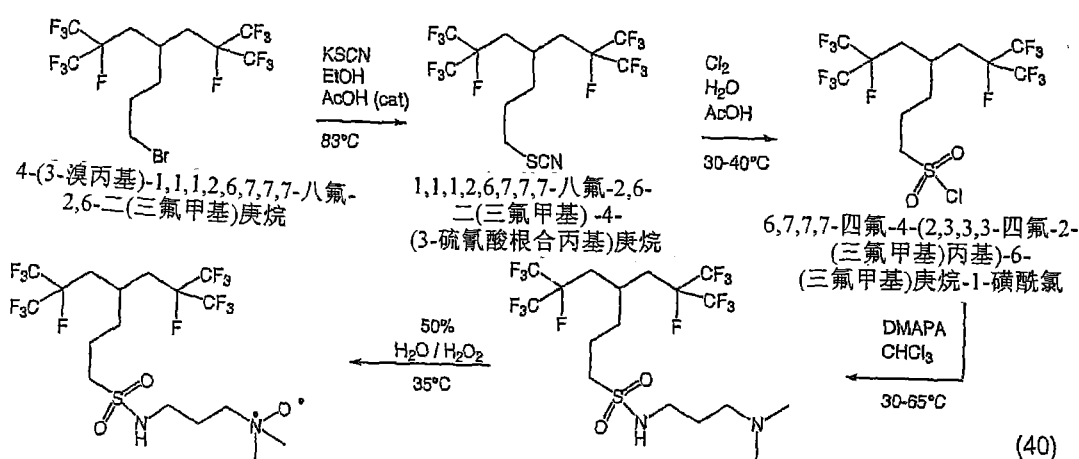
可以将在装备有搅拌棒、带有氮气入口的加料漏斗和热电偶的 100mL 三颈圆底烧瓶中的 5.45 克的肌氨酸乙酯的 20.0 mL 二氯甲烷溶液在冰浴中冷却到 0°C-5°C。可以将 6.91 克的上述证明的 3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基丁烷-1-磺酰氯的 20.0 mL 二氯甲烷溶液，在氮气下以保持反应温度 < 5°C (45 分钟, $T_{\max}=2.1^{\circ}\text{C}$) 的速率滴加，形成混合物。可以将混合物在 < 5°C ($T_{\max}=3.7^{\circ}\text{C}$) 下搅拌 3 小时，用 20 mL 的 5% (wt/wt) HCl 水溶液洗涤 2 次并且用盐水洗涤一次。可以回收有机层，用硫酸钠干燥，过滤并且真空浓缩，得到 7.78 克的浅黄色油状物，可以将该油状物置于库格尔若蒸馏器上并且加热到 50°C、0.01 托，以除去低沸点杂质，并且经 NMR 确定为[甲基-(3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-丁烷-1-磺酰基)-氨基]-乙酸乙酯(经 NMR 确定，> 96%)。

在 100mL 单颈圆底烧瓶中，可以将 6.8 克[甲基-(3,4,4,4-四氟-3-三氟甲基-丁烷-1-磺酰基)-氨基]-乙酸乙酯的 25.0 mL 乙醇溶液用 1 当量的 2N 氢氧化钠(9.0 mL)处理，形成混合物。可以将混合物在室温搅拌过夜，真空浓缩，并且置于 50°C、0.01 托的库格尔若蒸馏器上 30 分钟，得到 6.21 克

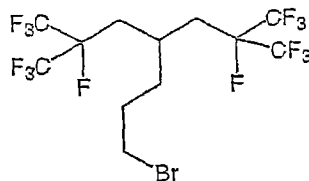


(93.0%)经 NMR 确定的

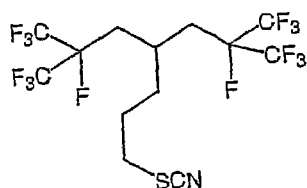
(> 97%)。



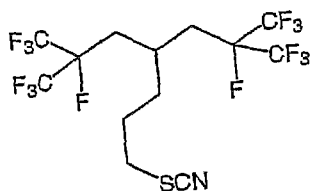
根据上述方案(40), 可将按上述方案(24)制备的



(876 克)的溶液和硫氰酸钾(255 克)溶解在乙醇(880mL)和乙酸(35mL)中并加热至回流, 然后回流约 2.5 小时, 形成不均匀的混合物, 可以将该混合物冷却到室温并且真空浓缩形成黄色半固体。可以将该半固体在二氯甲烷(1 L)和去离子水(1 L)之间分配。水相可以用二氯甲烷(500mL)萃取, 将有机层合并, 用硫酸镁干燥, 过滤, 并且真空浓缩至黄色油状物。将该黄色油状物短暂地置于室温和 0.1 托下的库格尔若蒸馏器上, 得到 828.3 克(99.3%)的 97%的经



NMR 确定的

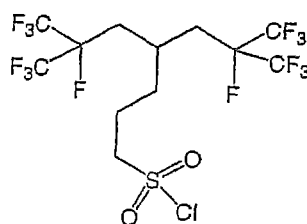


可以将

(828.3 克)溶解在乙酸(828mL)中形成混

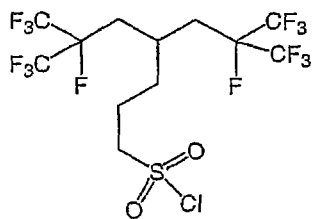
合物。可以将混合物用 33mL 去离子水处理并且用氯气喷射和加热到 40°C 过夜, 再用水处理。可以将混合物温度升高到 50°C, 并且可以在喷射氯气的情况下继续加热数天, 以达到约 80%完成。可以将混合物冷却到室温, 用二氯甲烷(2L)和去离子水(2L)猝灭。有机层可以用去离子水洗涤 3 次(每次 1 L)。然后将有机层用硫酸镁干燥过夜。可以将干燥的有机层过滤并且真空浓缩至无色油状物(862.4 克), 可以将该油状物溶解在乙酸(850mL)中形成混合物。可以在喷射氯气的情况下将该混合物加热到 50°C, 并且一旦反应达到 50°C, 则加入去离子水(33mL)。可以允许混合物冷却到室温, 用二氯甲烷(2L)和去离子水(1L)猝灭。有机层可以用去离子水洗涤 3 次(每

次 1 L)。然后用硫酸镁干燥过夜。可以将干燥的有机层过滤并且真空浓缩至无色油状物(859.6 克, 95.4%), NMR 和气相色谱分析可以显示为

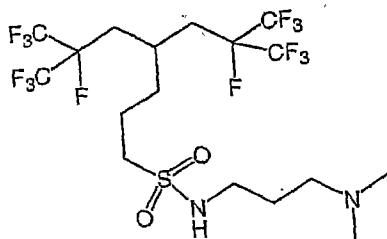
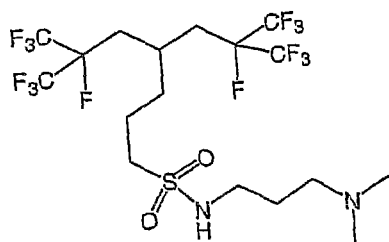


(97%, 面积百分比)。

可以将二甲基氨基丙胺(568mL)和氯仿(4L)合并形成混合物并使用冰/



丙酮浴冷却到 0°C, 并且可以将 (839 克)溶解在氯仿(4L)中, 并且在 4 小时内滴加到混合物, 以保持混合物处于<0°C 的温度。反应可以在滴加完后 1 小时完成, 形成黄色溶液。该均匀黄色反应溶液可以用饱和碳酸氢盐(8L)、去离子水(8L)和盐水(8L)洗涤, 有机层用硫酸镁干燥、过滤并且真空浓缩, 得到白色固体。可以将该白色固体在真空下于 35°C 干燥 1 小时, 得到 899.7 经 NMR 确定的(95.2%, 面积百分比)的

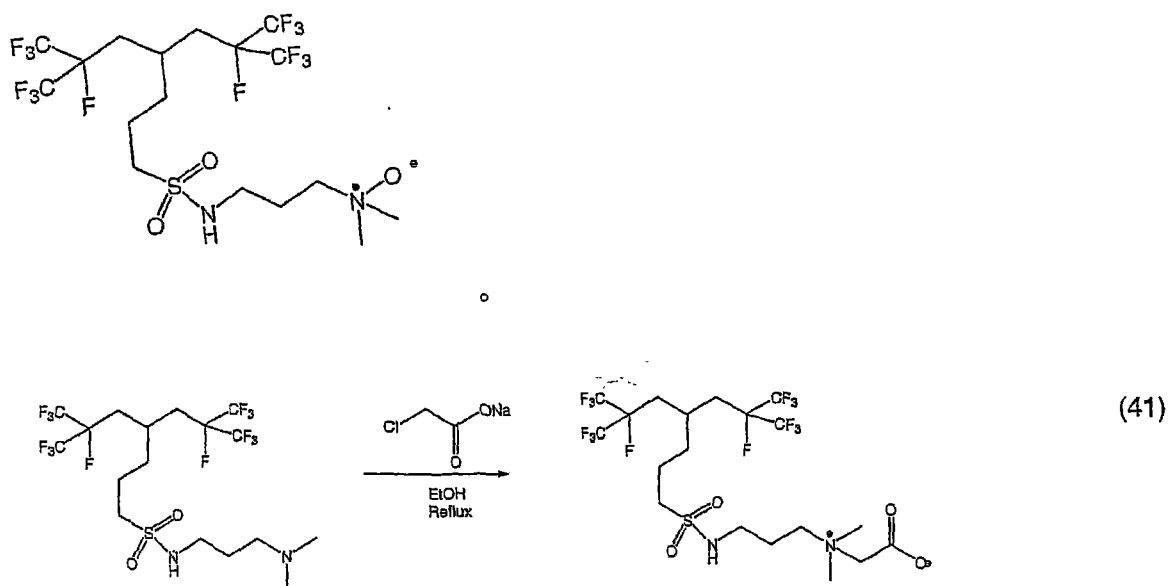


可以将

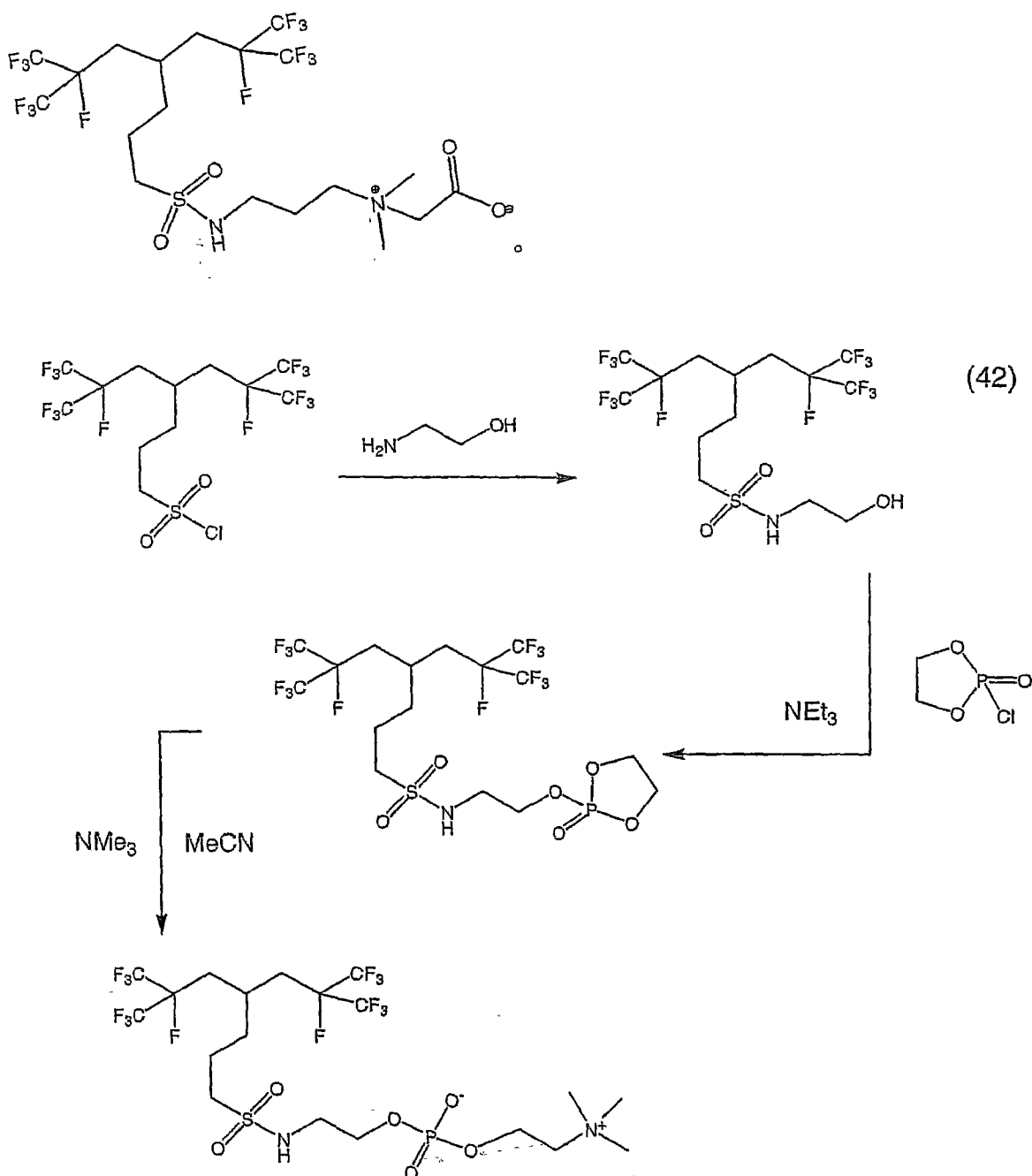
(600 克)溶解在乙醇(820mL)和

含有 50% (wt/wt)过氧化氢(241 mL)的水(130mL)中形成混合物, 并且加热到 35°C。可以观察到 $t_{\max} = 49.3^{\circ}\text{C}$ 的放热。经 NMR 分析确定, 反应可以在加热混合物 1 小时后完成。但是, 通过 LC/MS 分析可以观察到痕量的原料。可以将混合物在 35°C 再加热 2 小时以完成反应。可以向混合物中分批加入脱色炭(135 克)和乙醇(820mL), 并且将混合物加热到 50°C。可以观察到放热。可以将混合物在环境温度下搅拌过夜。该反应可以使用 KI 淀粉试片检测过氧化物, 并且如果是阳性的, 可以将混合物加热到 50°C 1.5 小时或者直至阴性。然后将混合物通过硅藻土过滤, 并且用 1L 乙醇洗涤硅藻土垫。可以将滤液浓缩至白色固体, 并且将白色固体置于在 0.1 托和 50°C 的库格尔若蒸馏器上 30 分钟。然后, 可以将白色固体在 50°C 真空干燥 4 小时, 经 NMR 和/或 LC/MS 确定, 得到 593.8 克(96.6%)的 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基-庚烷-1-磺酰胺。

可以将 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基-庚烷-1-磺酰胺(319 克)、乙醇(1290 mL)和氯乙酸钠(63.5 克)合并形成混合物, 并且将混合物回流 48 小时。48 小时后, NMR 分析可以显示不存在原料, 但是 LC/MS 分析可以表明产品离子。可以过滤混合物, 并且用乙醇(1 L)洗涤滤饼。可以将滤液真空浓缩至橙色泡沫, 并将该橙色泡沫置于在 0.1 托和 50°C 的库格尔若蒸馏器上 1 小时。可以将该橙色泡沫状固体在真空下于 50°C 干燥过夜, 经 NMR 确定, 得到 344.4 克(98.2%)的

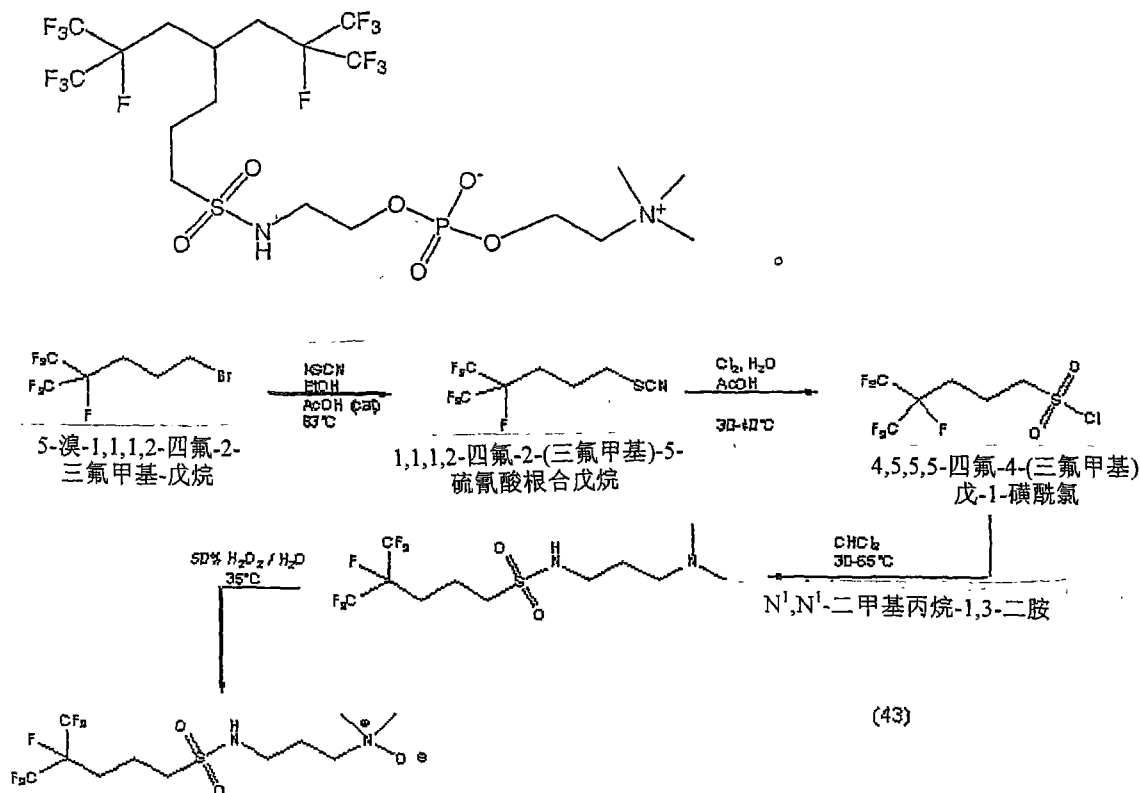


根据上述方案(41), 可以将 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(6.2 克)溶解在 25 mL 含有 1.23 克氯乙酸钠的乙醇中, 形成溶液。可以将溶液加热至回流并使其回流过夜。在回流约 2 天后, 可以猝灭溶液, 过滤, 并且将滤液在真空中(50°C, 1 托)过夜除去溶剂。残余固体可以经 NMR 确定为



参考上述方案(42), 可以将上述的 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基庚烷-1-磺酰氯(25 克)在 125mL 二氯甲烷中的溶液滴加到乙醇胺(17.6 克)在二氯甲烷(125mL)中的冷却(0°C-5°C)溶液中, 形成混合物。可以搅拌混合物, 让其升温到室温, 并且用二氯甲烷(250mL)稀释。稀释的混合物可以用去离子水(250mL)、5% (wt/wt) HCl (250 mL) 和饱和碳酸氢盐溶液(250mL)洗涤。可以将有机层分离, 用硫酸钠干燥, 过滤并且真空浓缩, 经 NMR 分析, 得到 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(2-羟基-乙基)-酰胺(5.0 克)和残余的二氯甲烷和乙醇胺。

可以将 6,7,7,7-四氟-4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-6-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(2-羟基-乙基)-酰胺(5.0 克)和 2-氯-[1,3,2]二氧杂磷杂环戊烷-2-氧化物(0.87 mL)溶解在无水乙醚(30mL)中, 并且使用冰/水浴冷却到 0°C。可以向溶液中滴加三乙胺(0.55 mL)以形成白色沉淀。可以将溶液升温到室温, 过滤并且真空浓缩。反应可以在 6 小时后出现分解。可以将本体溶液过滤并且真空浓缩至黄色油状物(3.3 克), 该黄色油状物经 NMR 和/或 LC/MS 可以确定为

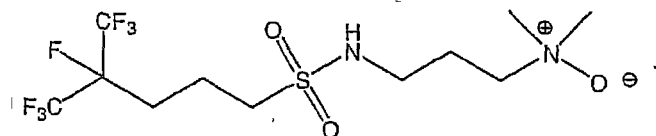


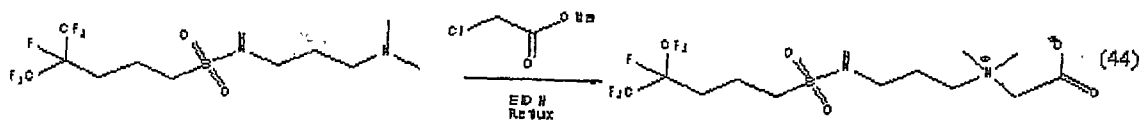
根据上述方案(43), 可以将 5-溴-1,1,1,2-四氟-2-三氟甲基-戊烷(25 克)溶解在 25 mL 乙醇和 0.2 mL 乙酸中, 并且可以加入 10.9 克硫氰酸钾, 形成混合物。可以将混合物加热至回流, 在约 1 至 2.5 小时后冷却到室温, 并且真空浓缩。可以将浓缩物在二氯甲烷(100mL)和水(50mL)之间分配。水相可以用二氯甲烷(50mL)萃取, 将有机层合并, 用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到黄色油状物, 该黄色油状物经 NMR 分析, 可以确定为 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷(21.7 克, 93.9%)。

可以将 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷溶解在 10 mL 乙酸和 0.4 mL 水中, 加热到 40°C 并且用氯气喷射。可以每 2 小时加入 3 次额外的水(.4mL)处理, 每次加入后均注意到有轻微的放热。可以将混合物喷射并且加入额外的水处理 2 天, 得到不均匀的混合物。可以将该不均匀的混合物在二氯甲烷(100mL)和水(25 mL)之间分配, 将有机层用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩。NMR 分析可以显示 7.1 克(74.1%)的 4,5,5,5-四氟-4-三氟甲基-戊磺酰氯。

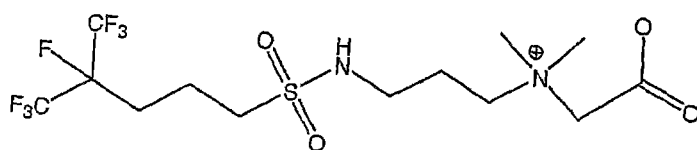
可以将 4,5,5,5-四氟-4-三氟甲基-戊磺酰氯(7.1 克)溶解在 40 mL 的氯仿中, 并且在 45 分钟内滴加到 0°C-5°C 的 8.6 mL 3-二甲基氨基丙胺的 40 mL 氯仿溶液中($T_{\max} = 5^{\circ}\text{C}$), 形成混合物。可以将混合物用饱和碳酸氢盐溶液(80 mL)、水(80 mL)和盐水(80mL)依次洗涤。可以分离有机层, 用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩, 经 NMR 和 LC/MS 分析, 得到 8 克(93%)的 4,5,5,5-四氟-4-三氟甲基-戊烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺。

可以将 4,5,5,5-四氟-4-三氟甲基-戊烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(8 克)溶解在 25 mL 含有 3 mL 水和 5.1 mL 50% (wt/wt)过氧化氢的乙醇中, 并且将得到的溶液在 35°C 加热 30 分钟。然后将反应冷却到室温过夜。可以加入脱色炭 Norit (10 克)和乙醇(20mL), 并且将混合物加热到 50°C 3 小时。可以将混合物通过硅藻土过滤, 滤饼用 90% (wt/wt)乙醇/10% (wt/wt)水(60 mL)洗涤, 将滤液在真空下浓缩, 用甲醇并且库格尔若蒸馏器蒸馏, 经 NMR 和 LC/MS 分析, 得到 7.1 克(89.9%)的



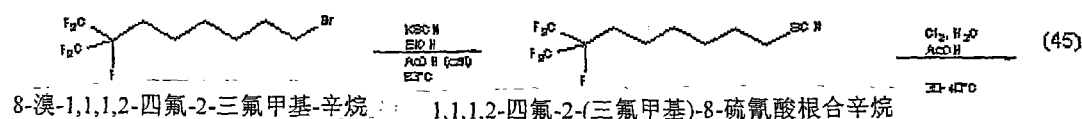


根据上述方案(44), 可以将 4,5,5,5-四氟-4-三氟甲基-戊烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(6.0 克)溶解在 25 mL 含有 1.9 克氯乙酸钠的乙醇中。可以将得到的溶液加热至回流, 并让其回流两个连续夜。在回流约 45 小时后, 可以停止反应, 过滤, 将盐冲洗并弃去, 滤液除去溶剂, 经 NMR

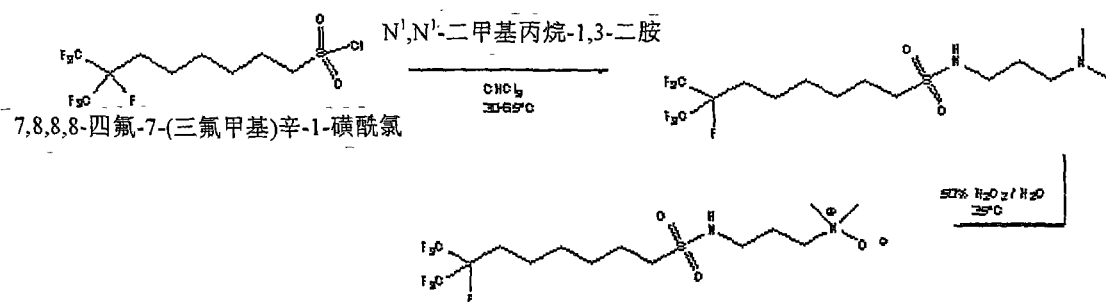


确定为

(3.6 克)。



8-溴-1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-辛烷: 1,1,1,2-四氟-2-(三氟甲基)-8-硫氰酸根合辛烷

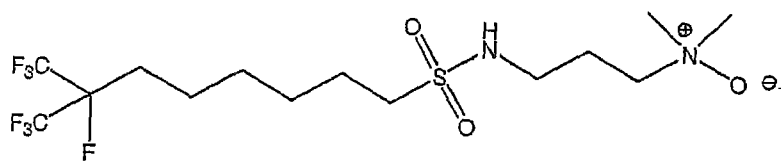


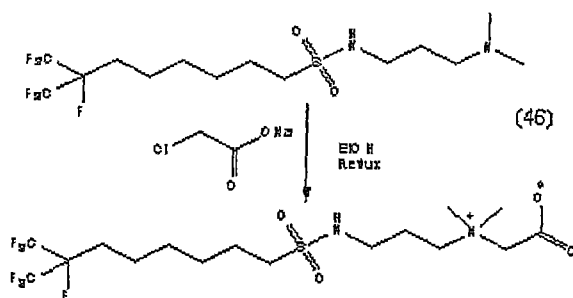
根据上述方案(45), 可以将 8-溴-1,1,1,2-四氟-2-三氟甲基-辛烷(20 克)溶解在 30 mL 含有 7.6 克硫氰酸钾的乙醇中。可以加入乙酸(0.2 mL)形成混合物, 并且将混合物加热至回流 4 小时。可以允许混合物冷却到室温过夜, 真空浓缩, 并且在二氯甲烷(200 mL)和水(100 mL)之间分配。可以将有机层用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩, 经 NMR 分析, 得到 18.2 克(97%) 1,1,1,2-四氟-8-硫氰酸根合-2-三氟甲基-辛烷。

可以将 1,1,1,2-四氟-8-硫氰酸根合-2-三氟甲基-辛烷(18.2 克)溶解在 25 mL 乙酸中形成混合物,并且在喷射氯气的情况下将混合物加热到 40°C。首先,可以将 0.8 mL 水加入混合物。每 2 小时可以向混合物加入 3 次另外的水处理(0.8mL/每次),并且在喷射氯气的情况下连续加热过夜,并且加入另外的 0.8mL 水。可以将混合物冷却并且在二氯甲烷(200mL)和水(100mL)之间分配。水层可以用二氯甲烷(100mL)萃取。可以将有机层合并,用水洗涤 3 次(100mL/每次),用硫酸镁干燥,过滤并且浓缩,经 NMR 分析,得到 19.5 克(94.5%)的 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛磺酰氯。

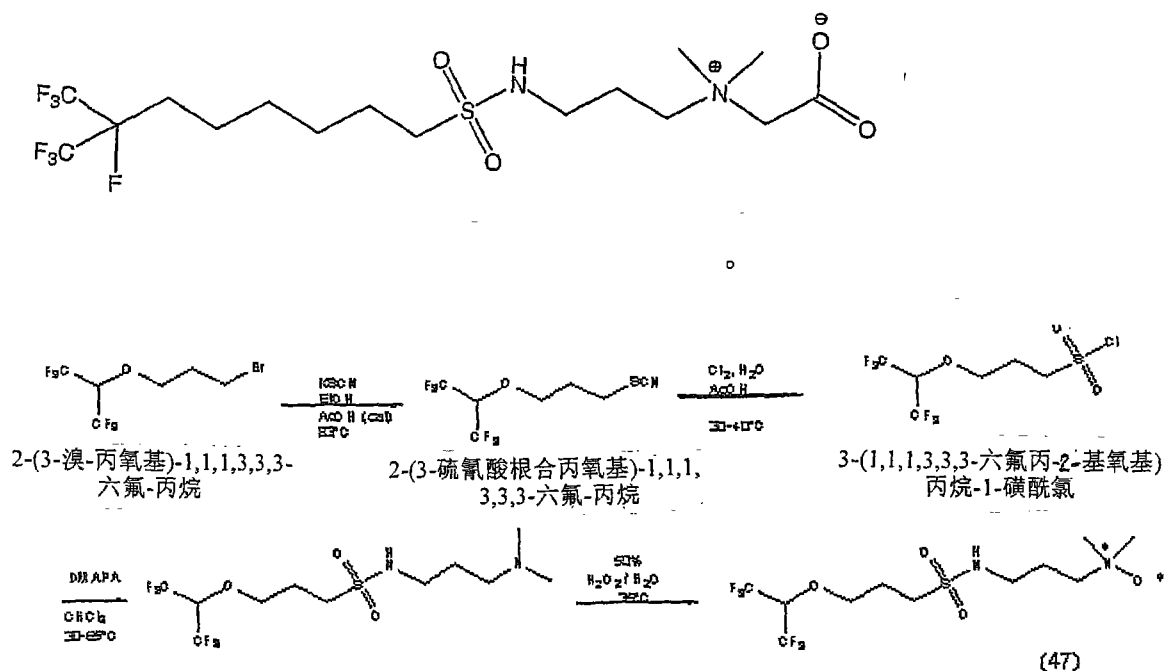
可以将 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛磺酰氯(19.5 克)溶于 100 mL 氯仿,并且在 1 小时内加入 0°C-5°C 下的 20.9 mL 二甲基氨基丙胺的 100 mL 氯仿溶液中,形成混合物。当加入完成后,可以允许混合物升温到室温并且可以在环境温度下搅拌 1 小时。可以将混合物用饱和碳酸氢盐溶液(100mL/每次)、去离子水(200mL)和盐水(200mL)洗涤两次。有机层可以用硫酸镁干燥,过滤并且真空浓缩,得到黄色油状物,所述的黄色油状物经 NMR 确定为 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(24.09 克, 95.97%)。

可以将 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(7 克)溶解在 25 mL 含有 2.3 mL 水和 4.0 mL 50% (wt/wt)过氧化氢的乙醇中,并且可以将得到的溶液在 35°C 加热过夜。可以向溶液中加入脱色炭(8 克)和乙醇(15mL),并且将溶液加热到 50°C 3 小时。然后将溶液冷却到室温,通过硅藻土过滤,滤饼用 90% (wt/wt)乙醇/去离子水(50mL)洗涤,将滤液真空浓缩,得到蜡状固体。该固体可以用乙醇蒸馏两次,得到黄色油状物,可以将该黄色油状物置于在 40°C 和 0.1 托的库格尔若蒸馏器上 2 小时,经 NMR 分析,得到白色固体(5.9 克, 79.9%)的





根据上述方案(46), 可以将 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(6.0 克)溶解在 25 mL 含有 1.6 克氯乙酸钠的乙醇中。可以将得到的溶液加热至回流并让其回流和搅拌超过 40 小时。可以将溶液猝灭, 过滤, 除去溶剂, 并且将得到的固体置于干燥烘箱(50°C, 1 托)中过夜。残余的固体经 NMR 可以确认为



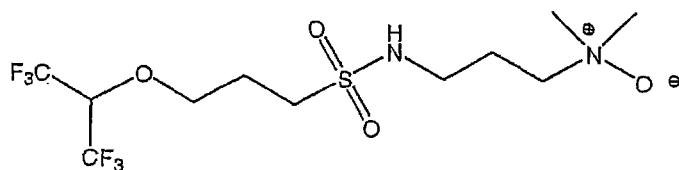
根据上述方案(47), 可以将 2-(3-溴-丙氧基)-1,1,1,3,3,3-六氟-丙烷(19 克)和硫氰酸钾 (8.3 克)溶解在 30 mL 含有 0.2 mL 乙酸的乙醇中, 并且加热至回流。回流 2.5 小时后, 可以将反应混合物冷却到室温并且真空浓缩成半固体。可以将该半固体在乙醚(100mL)和去离子水(100mL)之间分配。有机层可以用硫酸钠干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到黄色油状物(16.88 克,

90.3%)。该黄色油状物经 NMR 可以确认为 1,1,1,3,3,3-六氟-2-(3-硫氰酸根合-丙氧基)-丙烷。

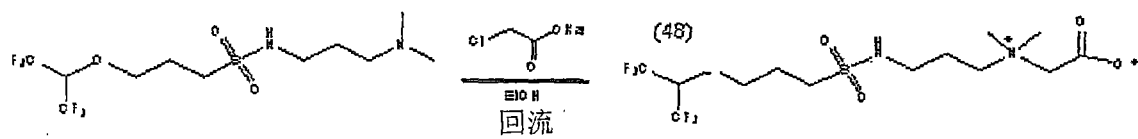
可以将 1,1,1,3,3,3-六氟-2-(3-硫氰酸根合-丙氧基)-丙烷(16.9 克)溶解在 30 mL 乙酸和 0.8 mL 水中, 形成混合物。可以将混合物加热到 40°C 并且用氯气喷射。然后将混合物每 2 小时用去离子水(0.8mL)处理 3 次, 并且在氯气喷射的情况下将混合物加热到 40°C 约 48 小时。可以将混合物冷却到室温, 在二氯甲烷(100mL)和去离子水(100mL)之间分配, 分离有机层并且用去离子水(100mL/每次)洗涤 3 次, 用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩至无色油状物, 经 NMR 确认该无色油状物为 3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基-乙氧基)-丙烷-1-磺酰氯(18.4 克, 99.3%)。

可以将 3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基-乙氧基)-丙烷-1-磺酰氯(18.4 克)溶解在 100 mL 氯仿中, 并且在 1 小时内加入到 0°C-5°C 的 22.5 mL 二甲基氨基丙胺的 100 mL 氯仿溶液中, 形成混合物。当加入完成时, 可以允许混合物升温到室温并且在环境温度下搅拌 1 小时。可以将混合物用饱和碳酸氢盐溶液(200 mL)、去离子水(200mL)和盐水(200mL)洗涤。有机层可以用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到黄色油状物, 可以将该黄色油状物置于在环境温度和 0.1 托的库格尔若蒸馏器上 15 分钟, 经 NMR 确认, 得到 3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基-乙氧基)-丙烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(20.88g (92.8%))。

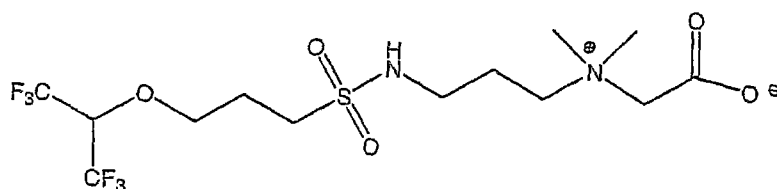
可以将 3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基-乙氧基)-丙烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(7 克)溶解在 25 mL 含有 2.6 mL 水和 4.4 mL 50% (wt/wt)过氧化氢的乙醇中, 形成混合物, 并且将混合物在 35°C 加热过夜。可以向混合物中加入脱色炭(8 克)和乙醇(15mL), 并且将混合物加热到 50°C 3 小时, 通过硅藻土过滤, 滤饼用 90% (wt/wt)乙醇/水(50mL)洗涤, 可以将滤液真空浓缩, 得到白色半固体。可以将该固体在乙醇中回流 2 次, 之后置于在 40°C 和 0.1 托的库格尔若蒸馏器上 1 小时, 经 NMR 确认, 得到



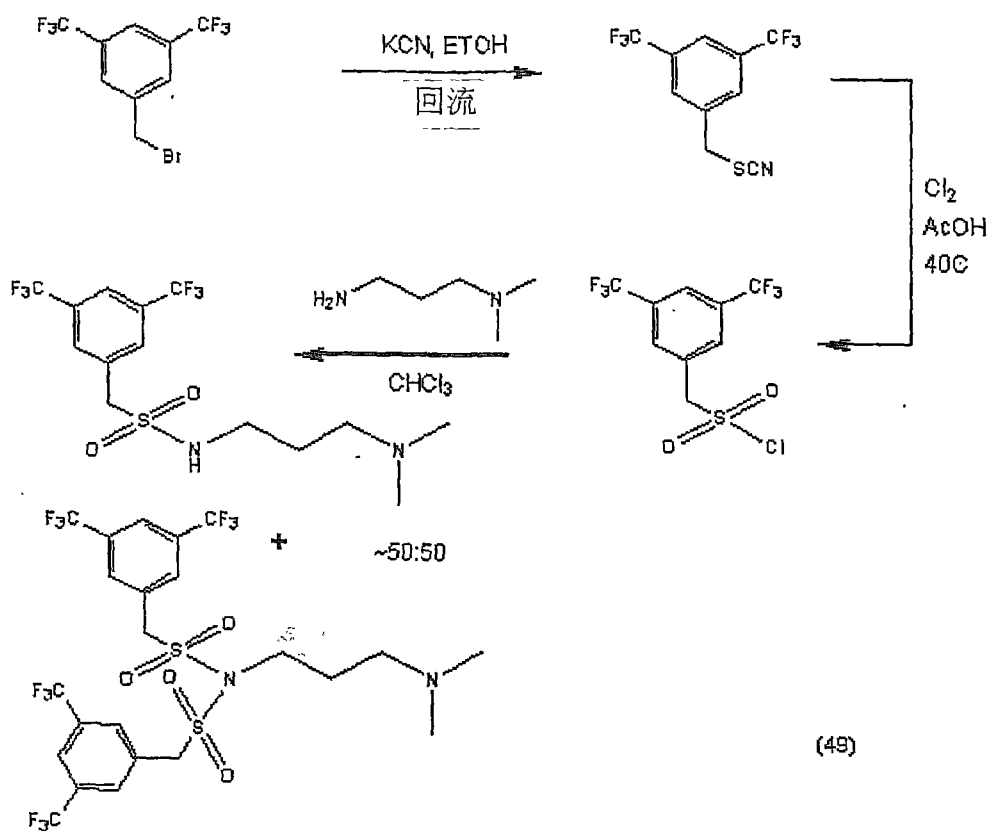
(6.66 克(90.0%))。



根据上述方案(48), 可以将 3-(2,2,2-三氟-1-三氟甲基-乙氧基)-丙烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(6.0 克)溶解在 25 mL 含有 1.9 克氯乙酸钠的乙醇中。可以将得到的溶液回流并且搅拌 40 小时, 猝灭反应并且过滤。可以除去溶剂并且将得到的固体置于干燥烘箱(50°C, 1 托)中过夜, 经 NMR



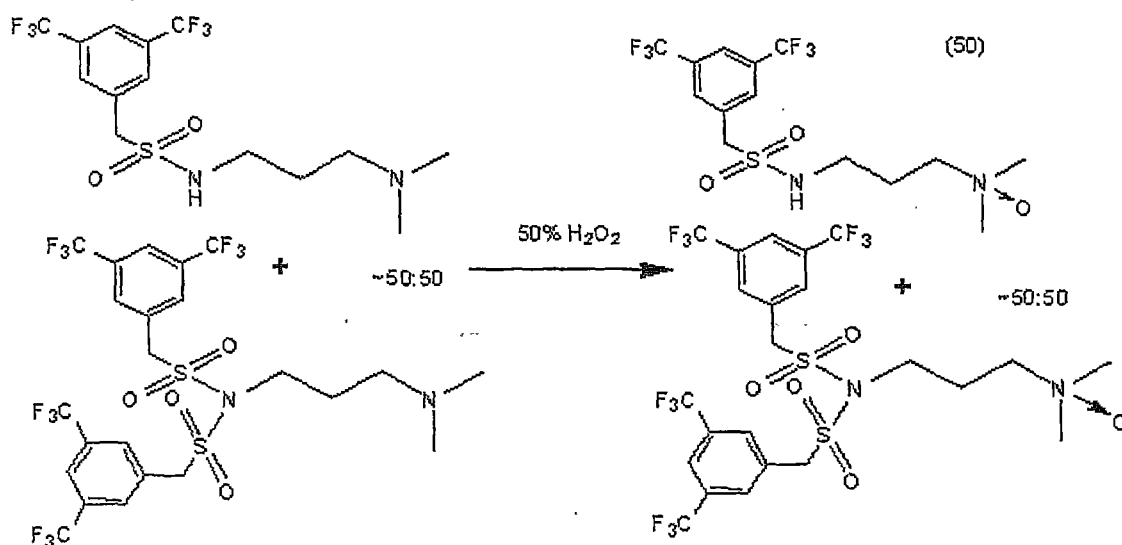
确认, 得到



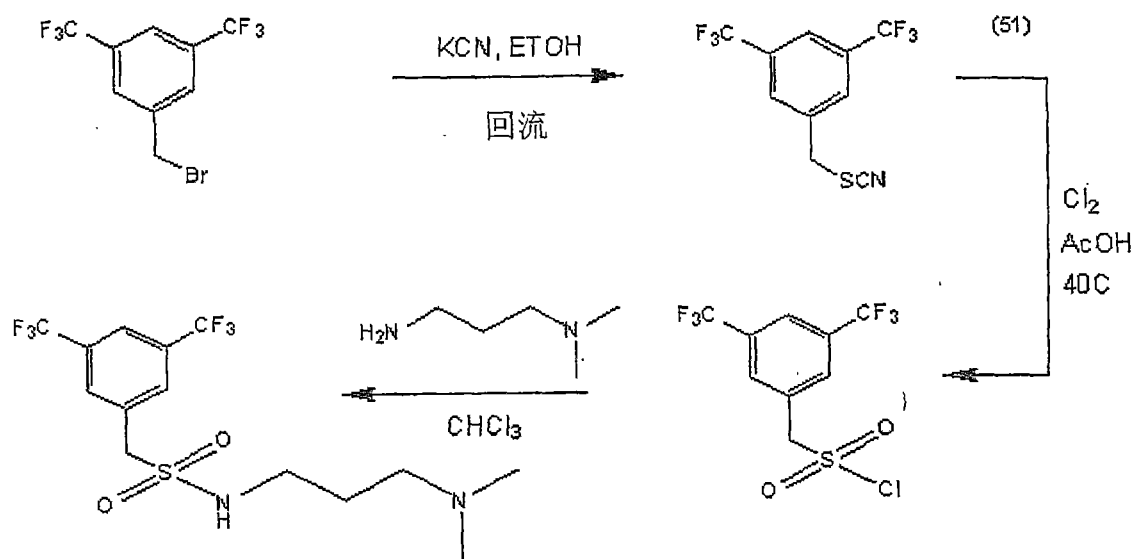
根据上述方案(49), 可以将 3,5-二(三氟甲基)苄基溴(25g)的溶液和 11.9 克的硫氰酸钾溶解在 40 mL 乙醇和 0.2 mL 乙酸中, 并且加热至回流, 让其回流 3 小时, 冷却到室温并且真空浓缩, 得到白色固体。可以将该固体在乙醚(150mL)和去离子水(150mL)之间分配。可以将有机层用硫酸钠干燥, 过滤并且真空浓缩, 经 NMR 分析, 得到 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷(23.1 克, 98.8%)。

可以将 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷(23.1 克)溶解在 33 mL 乙酸中, 并且在氯气喷射下加热到 40°C 过夜, 得到白色沉淀。可以允许该不均匀的混合物冷却到室温, 在去离子水(150mL)和二氯甲烷(150mL)之间分配。可以将有机层用去离子水(100mL)洗涤 3 次, 用硫酸镁干燥, 过滤并且真空浓缩, 得到白色固体, 可以将该固体置于在 0.1 托和 40°C 的库格尔若蒸馏器上 30 分钟。NMR 分析可以表明 3,5-二-三氟甲基苯基)-甲磺酰氯 (18.52 克, 70.1%)。

可以将 3,5-二-三氟甲基苯基)-甲磺酰氯(18.5 克)溶解在 100 mL 氯仿中并且冷却到 0°C-5°C, 然后在 1 小时内可以滴加 20 mL 3-二甲基氨基丙胺于 100 mL 氯仿中。可以允许混合物升温到室温并且在环境温度下搅拌 3 小时。然后将反应混合物用饱和碳酸氢盐溶液(200mL)、去离子水(200mL)和盐水(200mL)洗涤。可以分离有机层, 用硫酸镁干燥并且真空浓缩至黄色固体(20.0 克)。NMR 分析可以表明该黄色油状物是 1:1 的一和二磺酰胺产物。



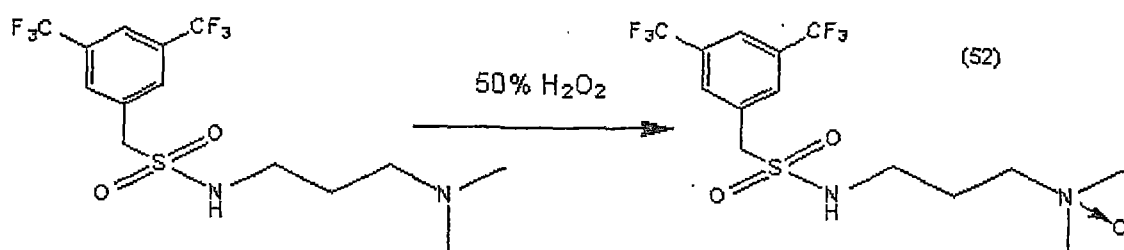
参考上述方案(50)，可以将一和二磺酰胺原料(10 克)溶解在 30 mL 乙醇、去离子水(3.7 mL)和 50% (wt/wt)过氧化氢(4.7 mL)中。可以允许不均匀的混合物在环境温度下搅拌超过 2 天，并且将脱色炭(7 克)和乙醇(15mL)加入到混合物中。可以将混合物在室温下搅拌超过 2 天，监测过氧化物，主体反应物通过硅藻土过滤，滤饼用 90% (wt/wt)乙醇、水(50mL)洗涤，将滤液真空浓缩，得到黄色固体(7.07 克)。该黄色固体经 NMR 和/或 LC/MS 分析可以确认为 1:1 的一/二产物。



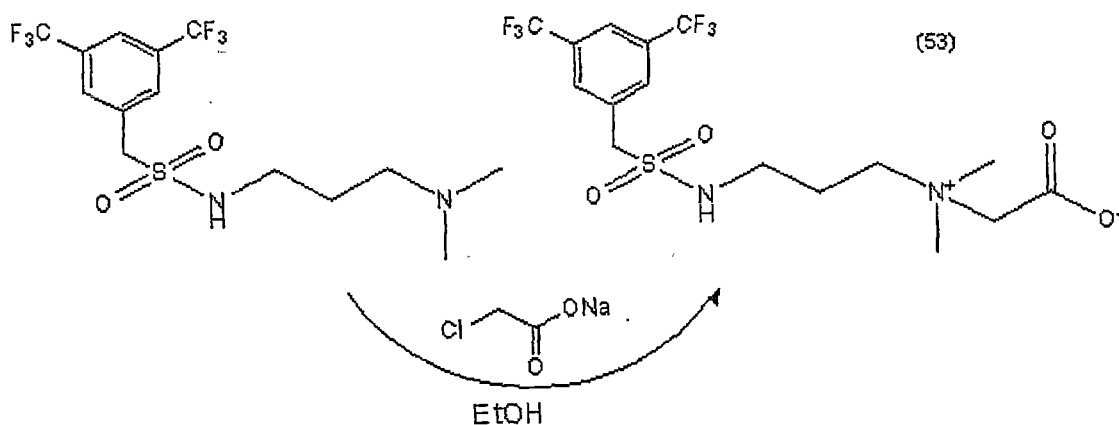
参考上述方案(51)，可以将 3,5-二(三氟甲基)苄基溴(25 克)的溶液和 11.9 克的硫氰酸钾悬浮在 40 mL 乙醇和 0.2 mL 乙酸中，并且加热至回流，回流 3 小时，让其冷却到室温，然后真空浓缩，得到白色固体。可以将该白色固体在乙醚(100mL)和去离子水(100mL)之间分配。可以分离有机层，用硫酸钠干燥，过滤并且真空浓缩，经 NMR 可以确认，得到 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷(22.58 克, 96.6%)。

可以将 1,1,1,2-四氟-5-硫氰酸根合-2-三氟甲基-戊烷(22.5 克)溶解在 32 mL 乙酸中，并且在氯气喷射下加热到 50°C 过夜。可以允许反应混合物冷却到室温，在二氯甲烷(100mL)和去离子水(100mL)之间分配。将有机层用去离子水洗涤 3 次(100 mL/每次)，用硫酸镁干燥，过滤并且真空浓缩，经 NMR 可以确认，得到白色固体 3,5-二-三氟甲基苯基)-甲磺酰氯 (22.94 克, 89.1%)。

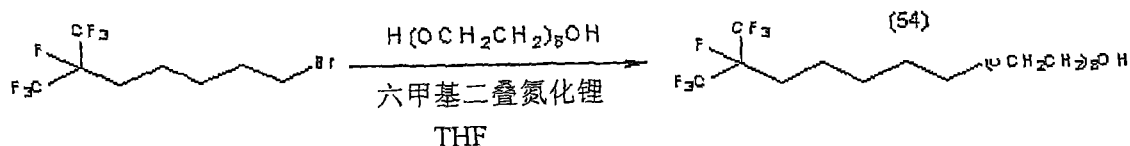
可以将 3,5-二-三氟甲基苯基)-甲磺酰氯(5 克)溶解在 25 mL 氯仿中,并且在 1 小时内滴加到 4.4 mL 3-二甲基氨基丙胺在 25 mL 氯仿中的冷却(0°C - 5°C)溶液中,然后,在加入完成后让其升温到室温。可以将该均匀溶液用饱和碳酸氢盐溶液(50mL)、去离子水(50mL)和盐水(50mL)洗涤。可以分离有机层,用硫酸镁干燥,过滤并且真空浓缩,得到黄色固体(5.26 克, 87.7%),其经 NMR 分析可以确认为 90% C-(3,5-二-三氟甲基-苯基)-N-(3-二甲基氨基-丙基)-甲磺酰胺,其中杂质是二加成混合物。



参考上述方案(52),可以将 C-(3,5-二-三氟甲基-苯基)-N-(3-二甲基氨基-丙基)-甲磺酰胺(6 克)溶解在 20 mL 乙醇、去离子水(2.2 mL)和 50% (wt/wt)过氧化氢(3.6 mL)中,可以将该不均匀的混合物在环境温度下搅拌过夜。然后将混合物冷却,加入脱色炭(5 克)和乙醇(15mL),加热到 50°C 2 小时,检测过氧化物,冷却到室温并且通过硅藻土过滤。滤饼可以用 90% (wt/wt)乙醇、10% (wt/wt)水(50mL)洗涤,将滤液真空浓缩,经 NMR 分析,得到 C-(3,5-二-三氟甲基-苯基)-N-(3-二甲基氨基-丙基)-甲磺酰胺。

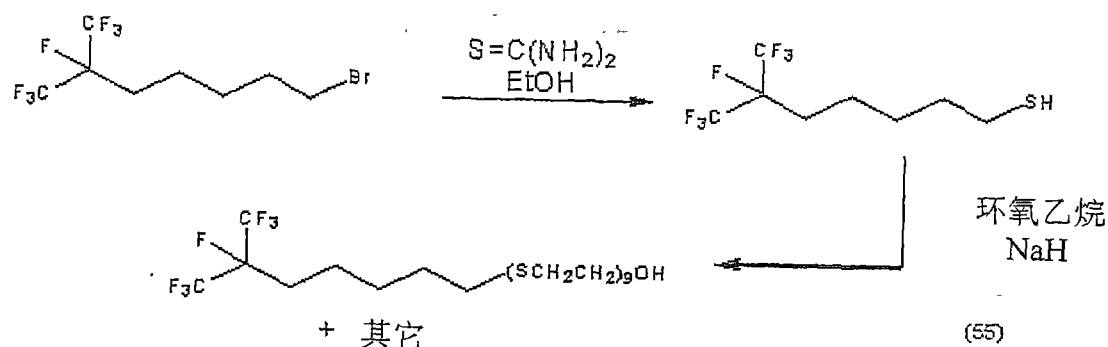


参考上述方案(53), 可以将 C-(3,5-二-三氟甲基-苯基)-N-(3-二甲基氨基-丙基)-甲磺酰胺(2 克)溶解在乙醇(20 mL)和氯乙酸钠(0.59 克)中, 并且回流过夜, 可以将反应冷却到室温, 过滤, 将滤液真空浓缩至白色固体。可以将该白色固体置于在 0.1 托和 50°C 的库格尔若蒸馏器上 1 小时, 经 NMR 分析得到 2.1 克(91.3%)。



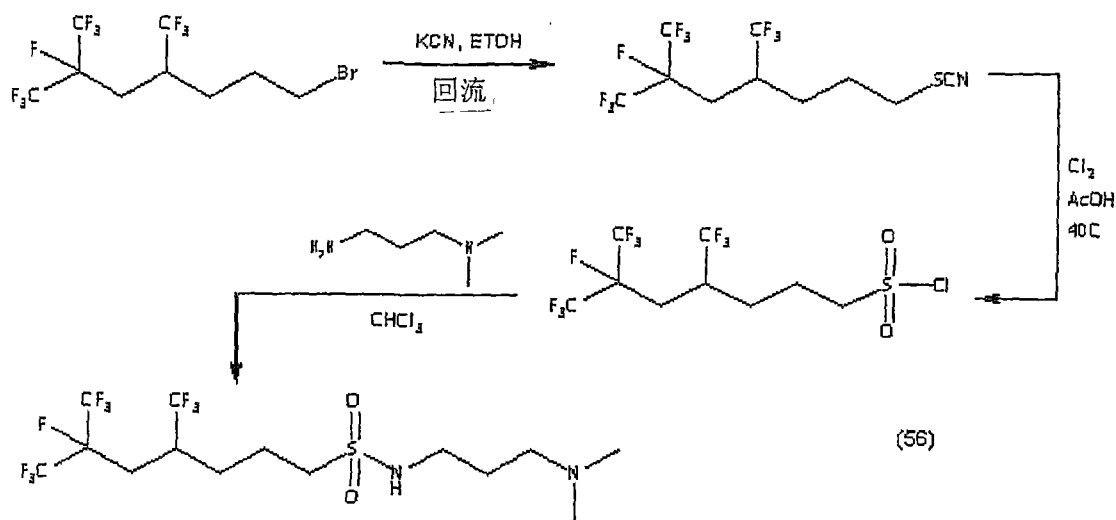
参考上述方案(54), 可以将聚乙二醇(PEG) (12.01 克)在 THF (70 mL) 中的溶液在氮气气氛下冷却(0°C), 并且加入二(三甲替甲硅烷基)氨基锂 (33.0 mL), 形成混合物。可以将混合物在 0°C 搅拌 15 分钟。然后可以将

R_F -中间体 置于 THF (70 mL) 中, 并且滴加到混合物。可以将混合物在 0°C 搅拌 30 分钟, 然后升温到室温并且搅拌 1 小时。然后可以将混合物加热到 40°C 并且搅拌过夜, 形成澄清的浅褐色溶液。该溶液可以有少量的悬浮固体物质, 并且可以用 HCl (5%(wt/wt), 135 mL)酸化, 直到 pH=3。可以将该固体在 pH=9 下溶解于溶液中, 并且混合物变为清澈的黄色。可以分离该二相溶液, 水层放置一边, 有机层用 Na₂SO₄ 干燥, 过滤并且除去溶剂。可以将得到的黄色油状物置于库格尔若蒸馏器 (40°C, 0.1 托, 15 分钟)中以除去残余溶剂。经 ¹H NMR 分析, 不均匀的黄色油状物(8.1 克)可以确定为原料和 PEG 的混合物, 如 LC/MS 所显示的, 不是所需的产物。可以将黄色油状物在库格尔若蒸馏器上蒸馏, 残余物经 NMR 和/或 LC/MS 确认为所需产物(1.8 克)。



参考上述方案(55)，可以将 R_F -中间体 BrCCCC(C(F)(F)F)(F)CCCC(F)(F)F 在乙醇(25 mL)中与硫脲(0.68 克)合并，并且加热至回流过夜。回流 22 小时后，可以拆除反应系统，除去乙醇，将残余油状物置于库格尔若蒸馏器上(0.01 mmHg, 20 min, 60°C)，可以得到 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛烷-1-硫醇(3.4 克)，该产物可以经 NMR 和/或 LC/MS 分析确认。

可以将 7,8,8,8-四氟-7-三氟甲基-辛烷-1-硫醇置于烧瓶中，冷却到 0°C 并且加入 NaH (0.08 克)，形成混合物。可以将混合物冷却到 -78°C，用氮气冲洗，在环氧乙烷(1.6 克)中缩合，让其升温到室温，然后置于 65°C 油浴中过夜。可以将乙酸乙酯(20 mL)和 HCl(1N, 10 mL)加入到混合物中，分离各层，将水层用乙酸乙酯(20 mL, 5 次)萃取。合并所有有机层，用 Na_2SO_4 干燥，过滤，除去溶剂，得到的棕色油状物(2.2 克)用 LC/MS 分析表征。

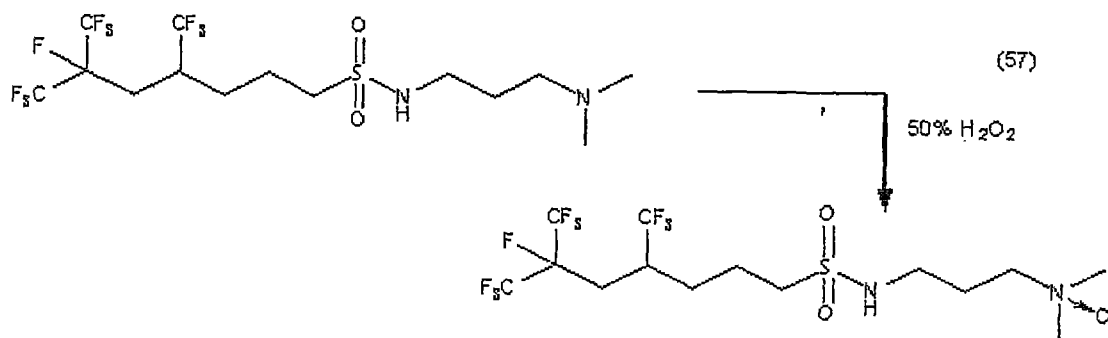


参考上述方案(56)，可以将 R_F -中间体 $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3-\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 的溶液、硫氰酸钾(8.7克)、乙醇(40mL)和乙酸(0.2mL)合并并且回流，回流3小时，可以将不均匀的混合物冷却到室温和真空浓缩，得到白色/黄色半固体。可以将该半固体在乙醚(100mL)和去离子水(100mL)之间分配。可以分离有机层，用硫酸钠干燥，过滤并且真空浓缩，得到橙色油状物(21.19克，97.2%)，经 NMR 和气相色谱分析可以确认为 1,1,1,2-四氟-7-硫氰酸根合-2,4-双三氟甲基-庚烷(>95%纯度)。

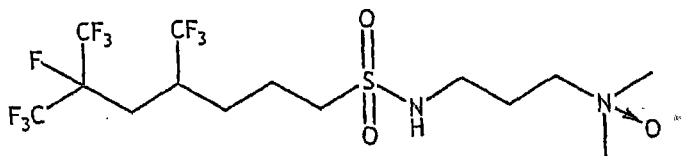
可以将 1,1,1,2-四氟-7-硫氰酸根合-2,4-双三氟甲基-庚烷溶解在 30 mL 乙酸中，并且在氯气喷射下加热到 40°C 过夜。可以将混合物温度升高到 50°C 6 小时，并且让其冷却到室温。可以将混合物在二氯甲烷(100mL)和去离子水(100mL)之间分配，分离有机层，用去离子水洗涤 3 次(100mL/每次)，用硫酸镁干燥，过滤并且真空浓缩至无色油状物。可以将该油状物置于在 0.1 托和 40°C 的库格尔若蒸馏器上 30 分钟，得到黄色油状物(13.4克，57.3%)，该黄色油状物经 NMR 和气相色谱分析可以确认表示 > 94% 6,7,7,7-四氟-4,6-二-三氟甲基-庚磺酰氯。

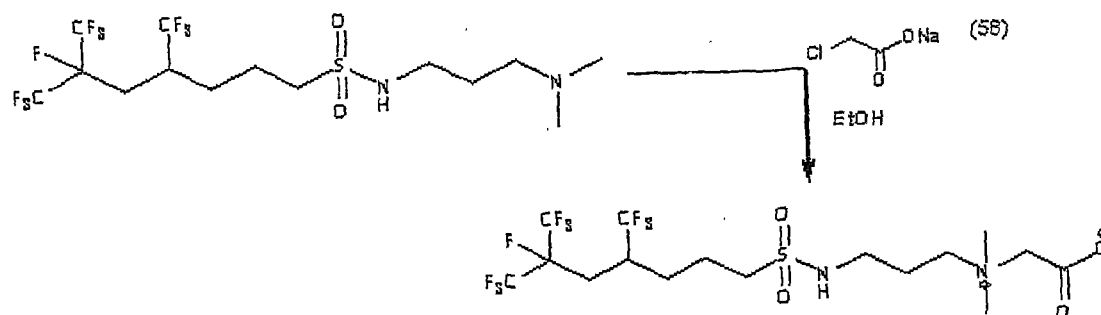
可以将二甲基氨基丙胺(11.6mL)溶解在氯仿(75mL)中并冷却到 0°C。

可以将 6,7,7,7-四氟-4,6-二-三氟甲基-庚磺酰氯(13.4 克)溶解在氯仿(75mL)中并且滴加到冷却的溶液中,形成混合物。一旦加入完成,则可以允许混合物升温到室温,并且用饱和碳酸氢盐溶液(150mL)、去离子水(150mL)和盐水(150mL)洗涤。可以分离有机层,用硫酸镁干燥,过滤并且真空浓缩,得到橙色油状物(14.94 克, 96.0%)。该橙色油状物经 NMR 分析可以确认为 6,7,7,7-四氟-4,6-二-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺。

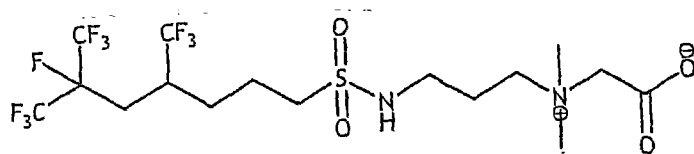


参考上述方案(57), 可以将 6,7,7,7-四氟-4,6-二-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(7.5 克)溶解在 25 mL 乙醇、去离子水(30 mL)和 50% (wt/wt)过氧化氢(3.7 mL)中。可以将该均匀混合物在环境温度下搅拌过夜。可以将脱色炭(5g)和乙醇(15mL)加入到混合物中,并且将混合物加热到 50°C 2.5 小时,同时检测过氧化物。然后,可以将反应混合物冷却到室温并且通过硅藻土过滤。可以将滤饼用 90% (wt/wt)乙醇、10% (wt/wt)水(50mL)洗涤,将滤液真空浓缩,得到的油状物经 NMR 确认为





参考上述方案(58)，可以将 6,7,7,7-四氟-4,6-二-三氟甲基-庚烷-1-磺酸(3-二甲基氨基-丙基)-酰胺(7.5 克)溶解于乙醇(40mL)和氯乙酸钠(1.85 克)以形成混合物。可以将混合物回流过夜。可以将不均匀的混合物冷却到室温并且过滤，将滤液真空浓缩，得到橙色油状物。可以将该橙色油状物置于 0.1 托和 50°C 的库格尔若蒸馏器上干燥 1 小时，得到琥珀色固体(7.85 克, 93.1%)。该琥珀色固体经 NMR 分析可以确认为



根据另一实施方案，还可以用如此处通过引用结合的美国专利 3,544,663 所述制备硫醇 R_F -中间体：将碘 R_F -中间体与硫脲反应，生成异硫脲鎓盐，并且用氢氧化钠处理该异硫脲鎓盐，得到硫醇 R_F -中间体加碘化钠。

在此公开的一个示例性方面，如通过引用结合在此的美国专利 4,000,188 所概述，可以将硫醇 R_F -中间体连接于 Q_s 部分，如可从 Lubrizol 获得的 AMPS 2403，即基团 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1 丙烷磺酸。

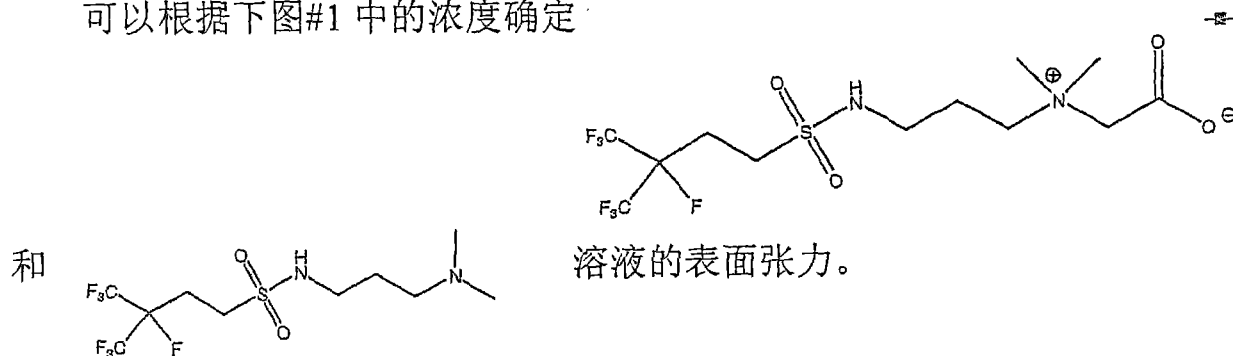
R_F -表面活性剂的氨基氧化物可以根据多种方法制备，包括在美国专利 4,983,769 中一般性描述的那些，该专利文献通过引用结合在此。因此，磺氨基胺(sulfoamidoamine)可以与乙醇及水和 70% (wt/wt)过氧化氢合并，并且加热到至少 35°C，加热 24 小时。然后可以加入活性炭，将混合物回流约 2 小时。可以过滤反应混合物，将滤液蒸发至干，提供 R_F -表面活性

剂的氨基氧化物。

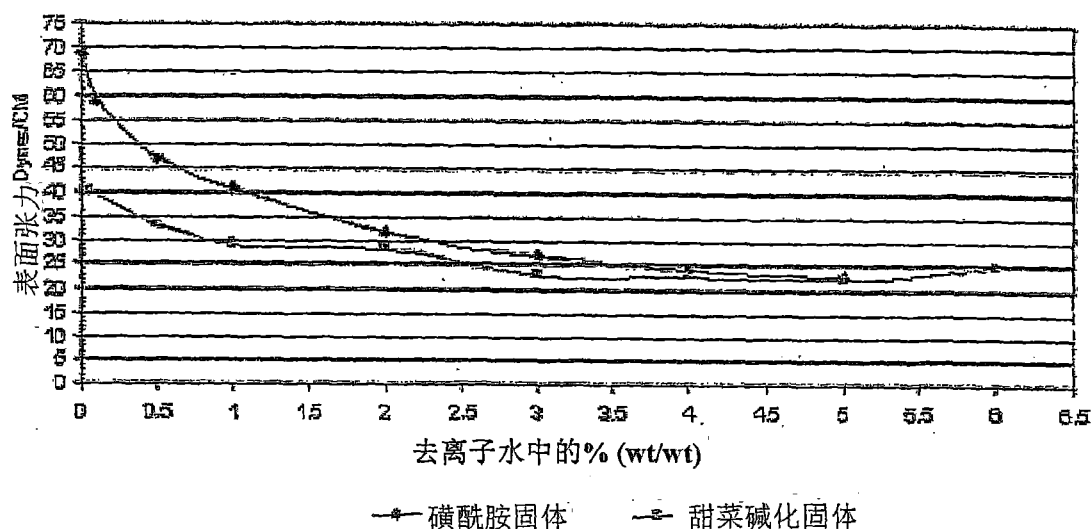
根据此公开的另一实施方案，提供能够用于改变具有至少两个部分的体系的一部分的表面张力。所述体系可以包括液/固体系，液/气体系，气/固体系 and/或液/液体系。在一个示例性实施方案中，液/液体系可以一部分包含水而另一部分包含与水相比相对疏水的液体。根据另一个实例，液/液体系可以具有与水相比相对疏水的和/或与体系另一部分相比相对疏水的一部分。例如，通过向体系加入 R_F -表面活性剂，可以将 R_F -表面活性剂用于改变体系一部分的表面张力。

R_F -表面活性剂可以以相对纯的溶液或者以与其它组分的混合物形式使用。例如，并且仅作为示例，可以将 R_F -表面活性剂加入体系中，并且由威廉米悬片法和/或采用 Kruss Tensiometer 方法确定体系的表面张力。

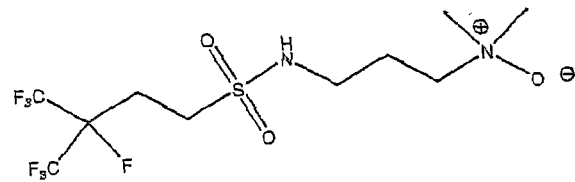
可以根据下图#1 中的浓度确定



表面张力图#1

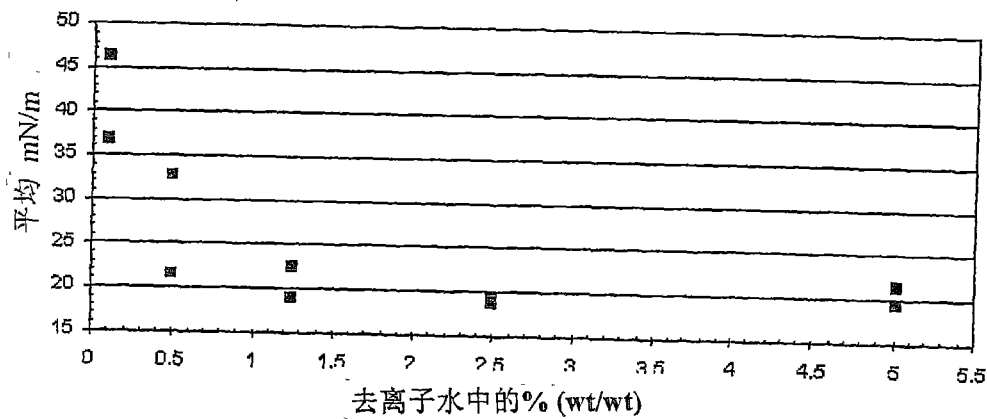


作为另一实例，可以确定在 pH 7[■] 和 pH 5[■] 各种浓度下的

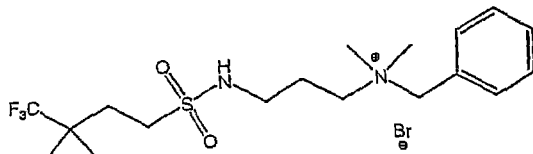


的表面张力，并且数据如下面图#2 所示。

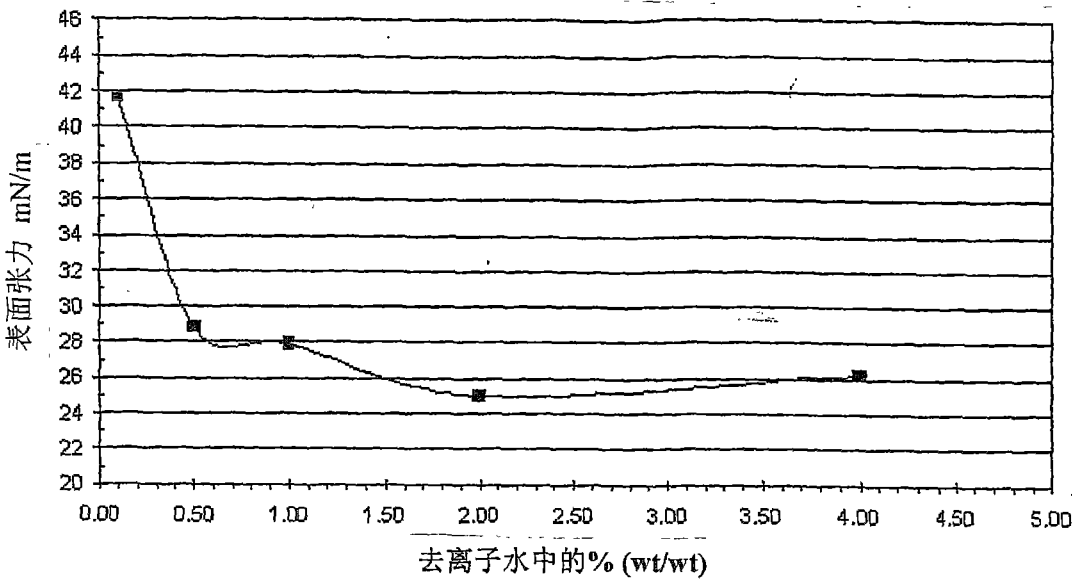
表面张力图#2



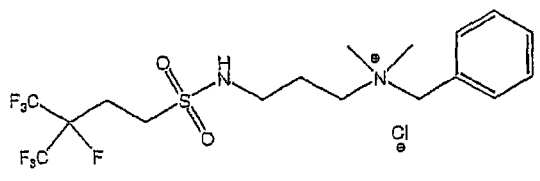
作为另一实例，可以确定各种浓度的
的表面张力，并且数据如下面图#3 所示。



表面张力图#3

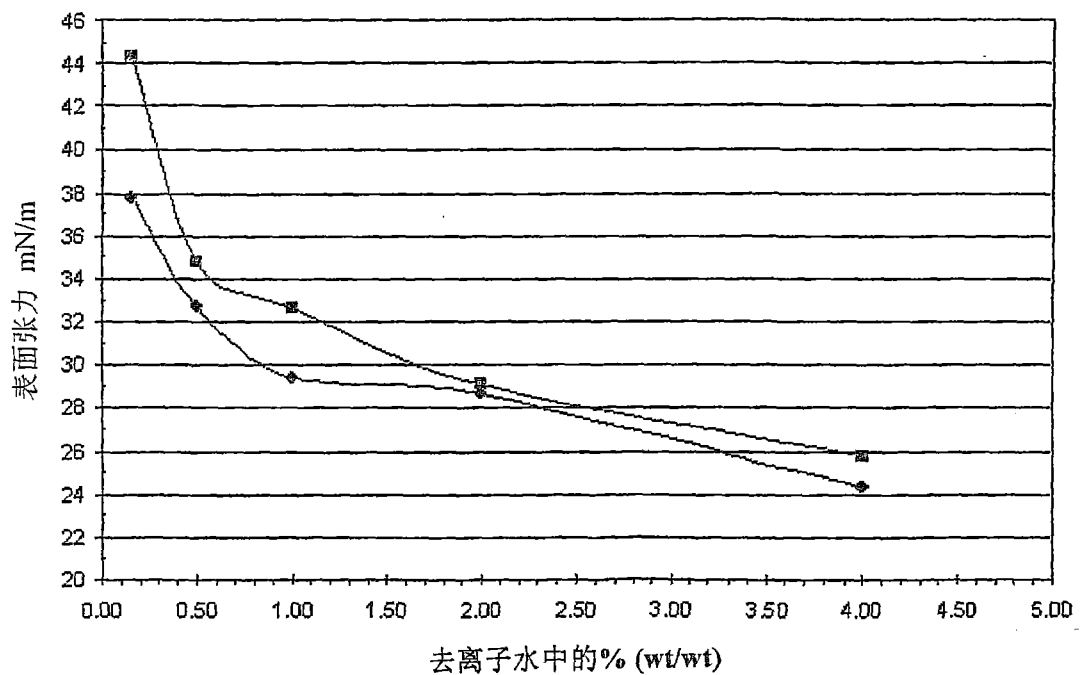


作为另一实例，可以确定在 pH 6.8 和 pH 4.0 下的

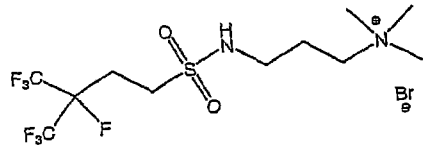


的表面张力，并且数据如下面图#4 所示。

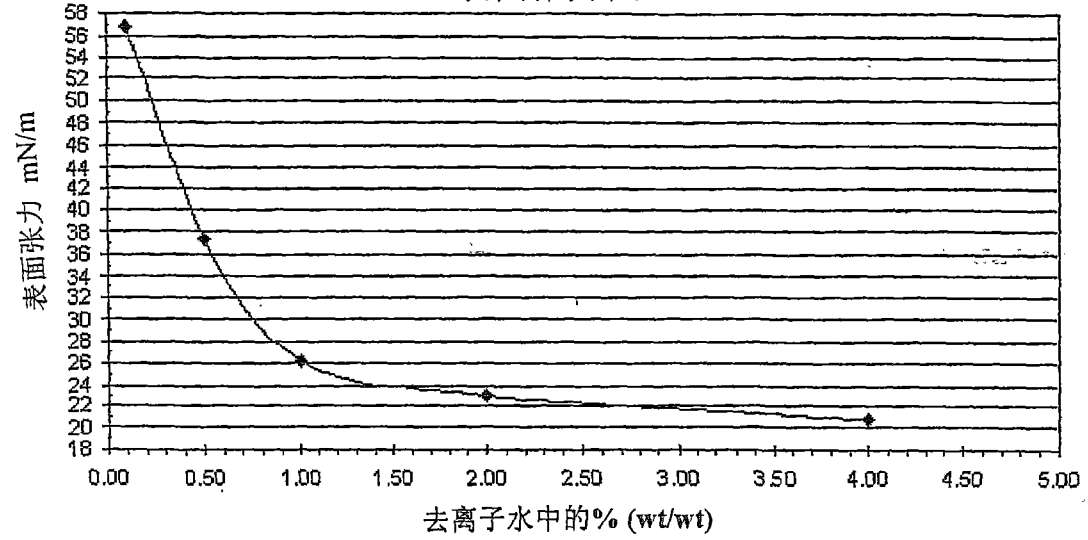
表面张力图#4



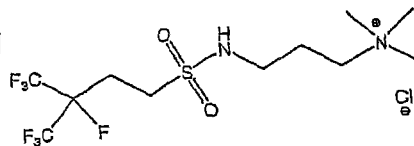
作为另一实例，可以确定各种浓度的
的表面张力，并且数据如下面图#5 所示。



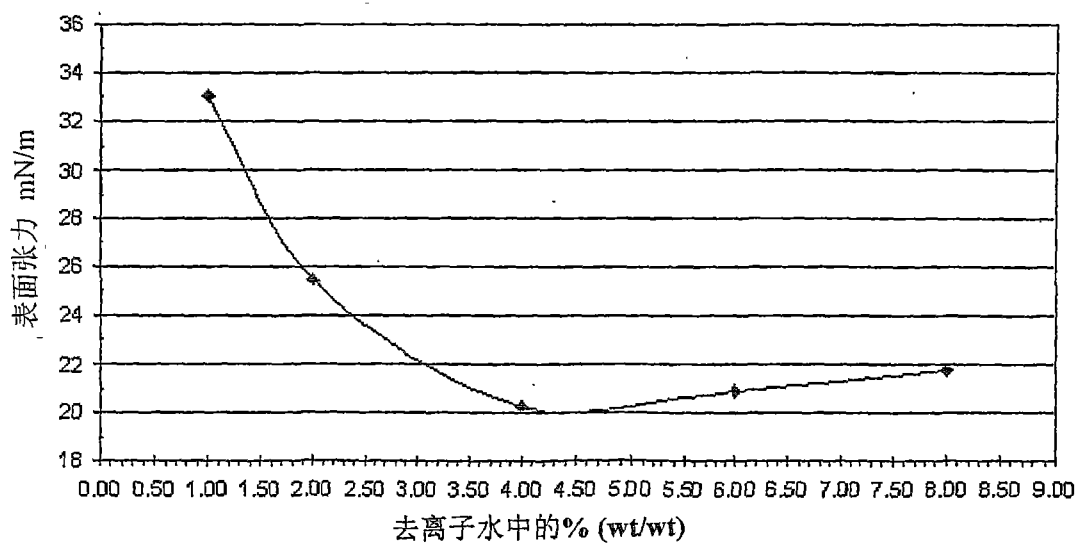
表面张力图#5



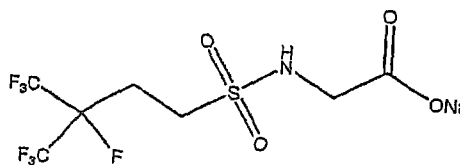
作为另一实例，可以确定在各种浓度的
的表面张力，并且数据如下面图#6 所示。



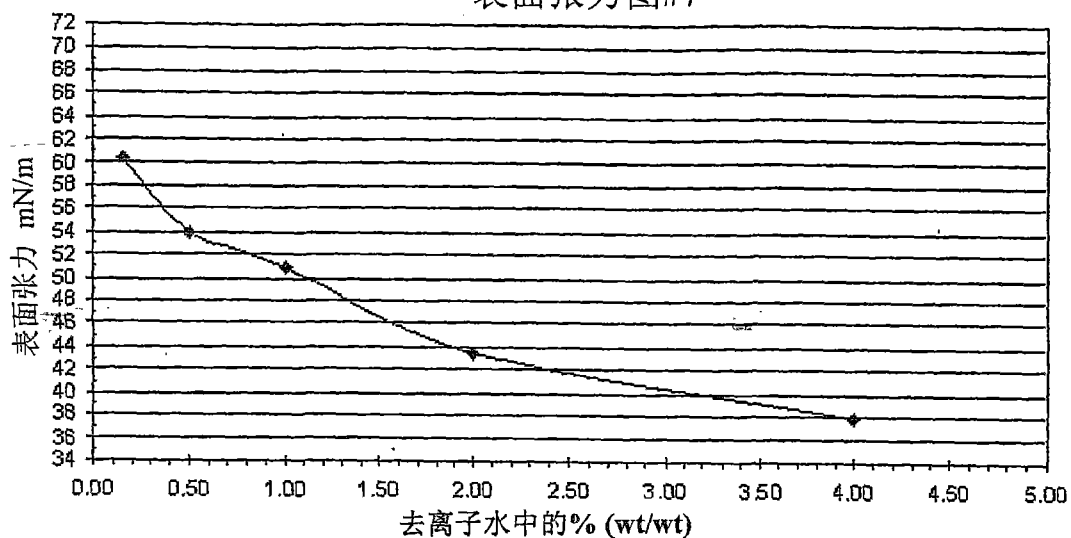
表面张力图#6

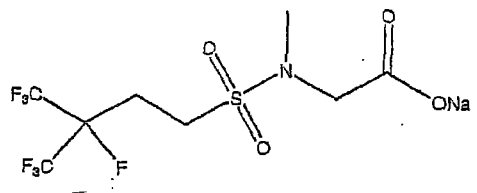


作为另一实例，可以确定各种浓度的
的表面张力，并且数据如下面图#7 所示。



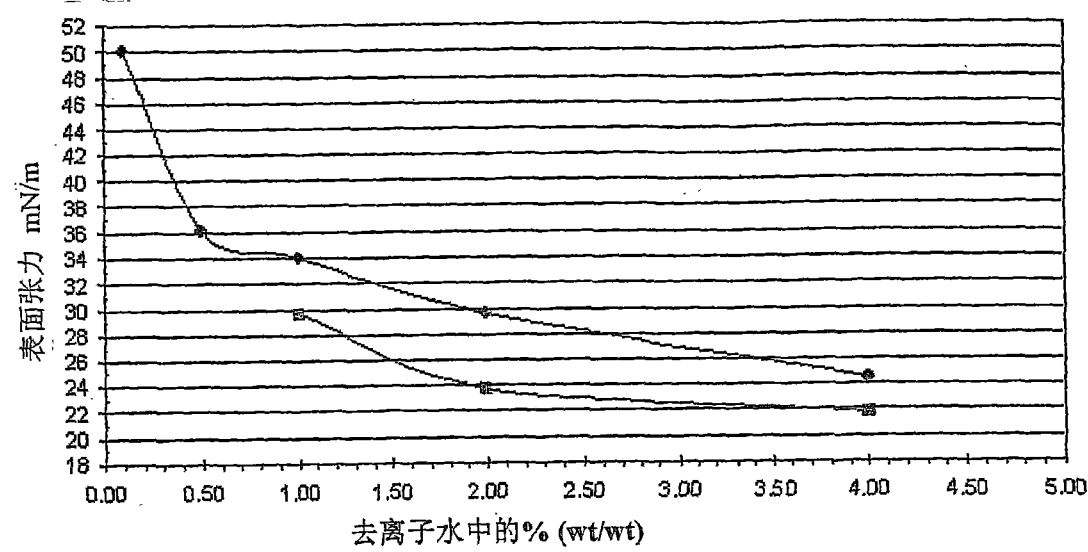
表面张力图#7





作为另一实例，可以确定在 pH 6.2-6.8 和 pH 5.0 的表面张力，并且数据如下面图#8 所示。

表面张力图#8



R_F-表面活性剂的表面张力和相应浓度示于下面的表 6 中。

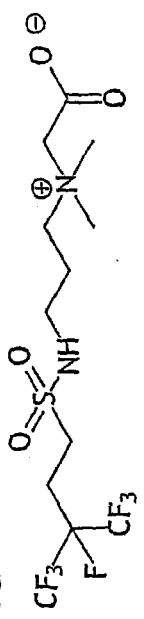
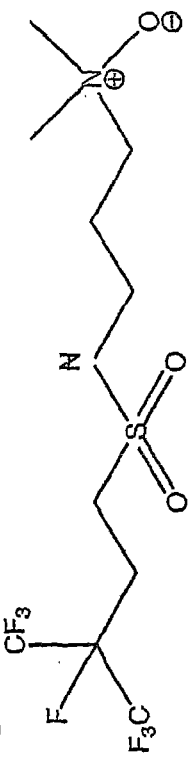
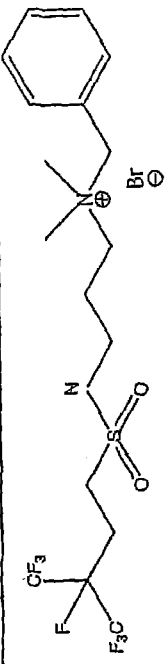
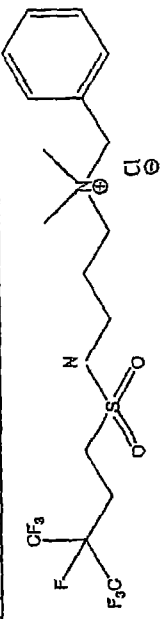
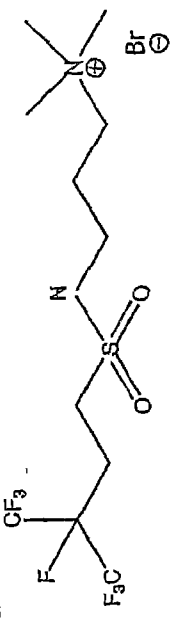
表 6 R _F -表面活性剂表面张力		
R _F -表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)
	20.9	2.5
	18.7	2.5
	25	2
	24.3	4
	20.9	4

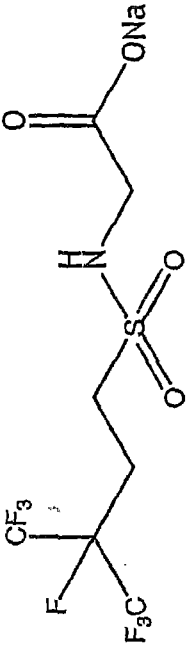
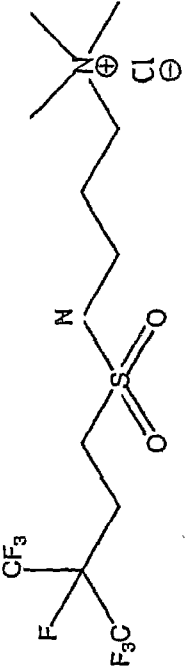
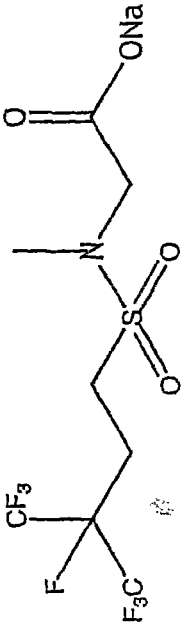
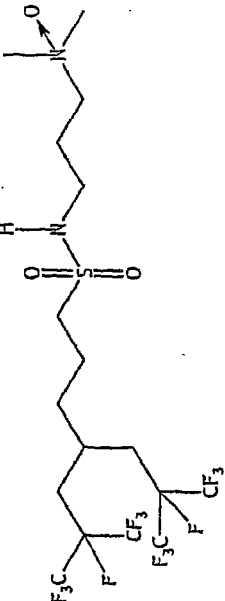
表 6 R _F -表面活性剂表面张力			
R _F -表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)	
	37.8	4	
	20.2	4	
	21.7	4	
	19.8	0.05	

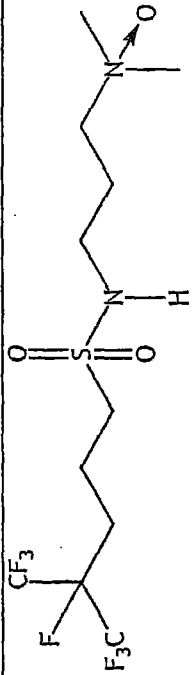
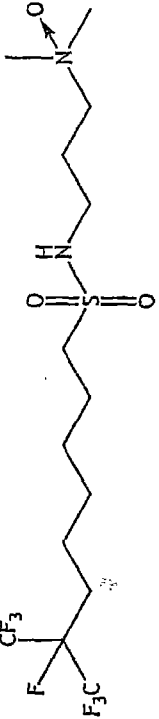
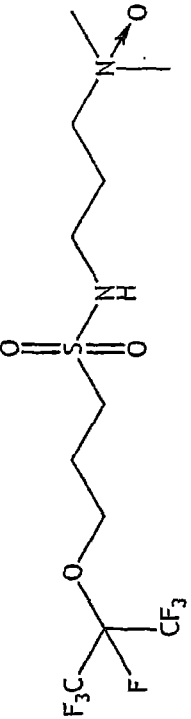
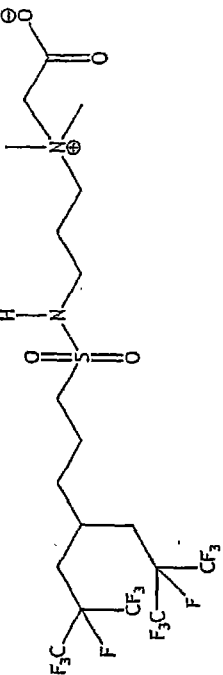
表 6 R _F 表面活性剂表面张力			
R _F 表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)	
	21.3	2	
	21.8	0.25	
	31.7	2	
	20.4	0.13	

表 6 R_F -表面活性剂表面张力

表 6 R_F -表面活性剂表面张力			
R_F -表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)	
	21.5	2	
	34.4	1	
	21.6	0.25	
	25.7	1	
	23.8	1	

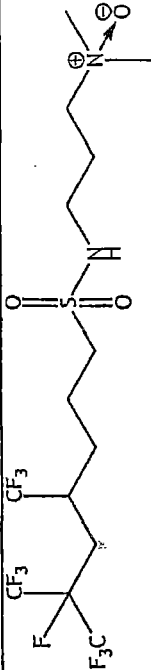
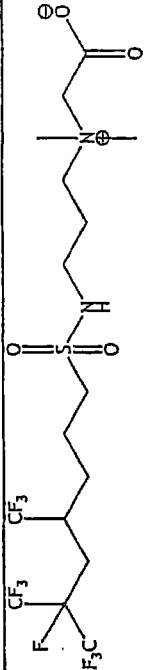
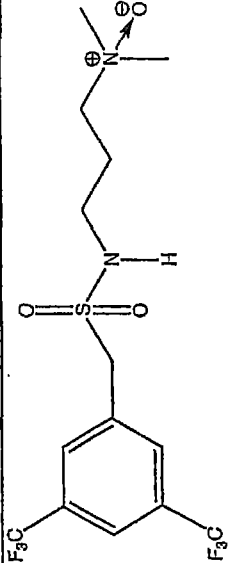
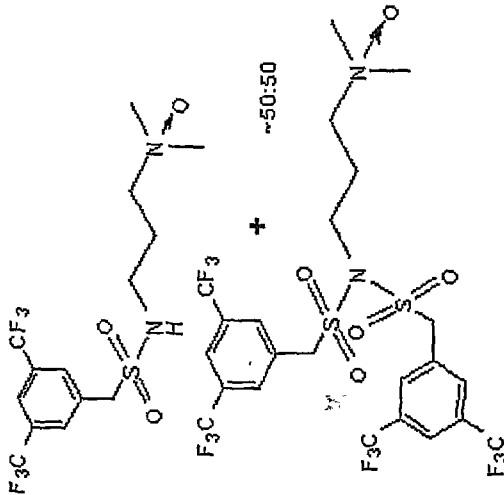
表 6 R _F -表面活性剂表面张力		
R _F -表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)
	19.7	0.5
	20.3	0.25
	20.2	0.5
	20.6	0.25
	34.4	0.25

表 6 R _F -表面活性剂表面张力		
R _F -表面活性剂	表面张力 (mN/m)	浓度 %(wt/wt)
	25.9	2

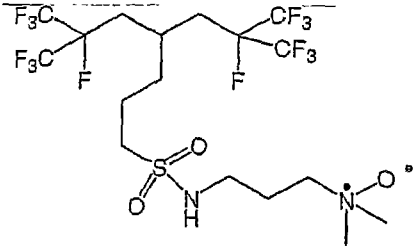
例如, 可以将上述 R_F -表面活性剂结合到洗涤剂、乳化剂、油漆、粘合剂、油墨、润湿剂、发泡剂和/或消泡剂中。

可以将 R_F -表面活性剂结合到 AFFF 配方中, 并且这些配方可用于消防泡沫, 预防和/或熄灭燃烧。包含 R_F -表面活性剂的 AFFF 的一个示例性用途包括将 AFFF 加入高压喷雾系统中, 该喷雾系统用于预防和/或熄灭燃烧。例如, 可以将 AFFF 配方提供给基质。该基质可以包含液体和/或固体组分。还可以将 AFFF 配方分散到包括如空气的气体气氛的气氛中, 以预防和/或熄灭燃烧。

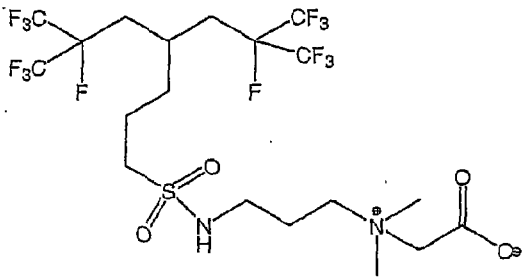
配方还可以包含其它组分, 如水溶性溶剂。这些溶剂可以有利于 R_F -表面活性剂和其它表面活性剂的增溶。这些溶剂还可以作为泡沫稳定剂和/或防冻剂起作用。示例性的溶剂包括 1,2-亚乙基二醇, 二甘醇, 甘油, 乙基溶纤剂(ethyl Cellusolve[®]), 丁基卡必醇(butyl Carbitol[®]), Dowanol DPM[®], Dowanol TPM[®], Dowanol PTB[®], 丙二醇和/或己二醇。可以将配方的另外组分, 如聚合稳定剂和增稠剂, 结合到配方中, 以提高由配方水溶液充气而制备的泡沫的泡沫稳定性。示例性的聚合稳定剂和增稠剂包括部分水解的蛋白, 淀粉, 聚乙烯基树脂如聚乙烯醇, 聚丙烯酰胺类, 羧基乙烯基聚合物和/或聚(氧乙烯)二醇。配方中可以包含多糖树脂如黄原胶, 作为配方中的泡沫稳定剂, 所述的配方用于预防或熄灭极性溶剂燃烧, 例如醇、酮和/或醚的燃烧。配方还可以包含缓冲剂以调节配方的 pH, 例如三(2-羟基乙基)胺或乙酸钠, 还可以包含腐蚀抑制剂, 如甲苯三唑或亚硝酸钠。可以包含水溶性电解质如硫酸镁, 并且可以提高配方的膜-扩散特性。

例如并且仅作为示例, 可以使用 R_F -表面活性剂制备如下配方。可以制备下表所引的配方并且将其应用于所示的基质。

表 7 示例性 AFFF 配方#1

材料	浓度% (wt/wt)
	2.5
Alpha Foamer (ROSO ₂ O(C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁₀ 混合物 n=1.5 (51% 活性); Stepan Co. 22 W. Frontage Road Northfield, Illinois.)	1.5
SDS (ROSO ₂ ONa R=C ₁₀ (40%活性); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN)	2.8
APG 325N (RO)葡萄糖)n R=C ₉ , n=1.5 (50%活性); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH)	4.0
己二醇	9.0
MgSO ₄	2.0
水	78.20

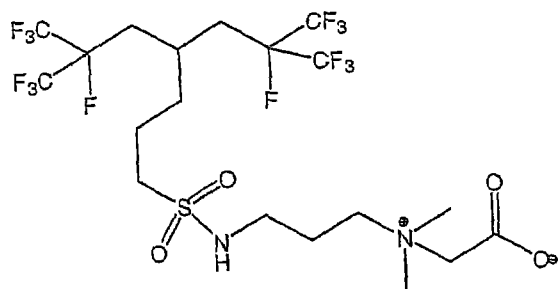
可以将上述表 7 中的配方#1 的预混的 3% (wt/wt)水溶液用于在基质庚烷上的薄膜。

表 8 示例性 AFFF 配方#2	
材料	浓度%(wt/wt)
	4
Colateric CA-40®; (Colonial Chemical Co. E. Pittsburg TN)	13
SDS (ROSO ₂ ONa R=C ₁₀ (40%活性); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN)	10.5
丙二醇	12
二甘醇一丁醚	14
MgSO ₄	2
水	余量

可以将上述表 8 中的配方#2 的预混的 3% (wt/wt)水溶液用于在基质庚烷上的薄膜。

表 9 示例性 AFFF 混合配方	
材料	浓度% (wt/wt)
Alpha Foamer (ROSO ₂ O(C ₂ H ₄ O) _n Na; R=C ₈ C ₁₀ 混合物 n=1.5 (51%活性); Stepan Co. 22 W. Frontage Road Northfield, Illinois.)	8.32
APG 325N (RO)葡萄糖)n R=C ₉ , n=1.5 (50%活性); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH)	1.47
MgSO ₄	1.05
丙二醇	5.97
己二醇	8.42
水	74.7

第三种配方,该配方包含 3% (wt/wt)的上述表 9 中的混合配方和 0.15%

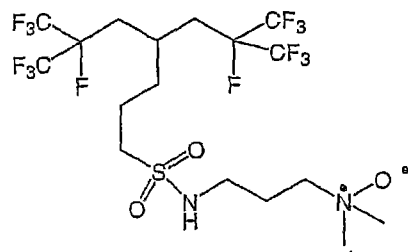


(wt/wt)的

, 可以在基质庚烷和环己烷

上形成薄膜。

第四种配方,该配方包含 3% (wt/wt)的上述表 9 中的混合配方和 0.15%

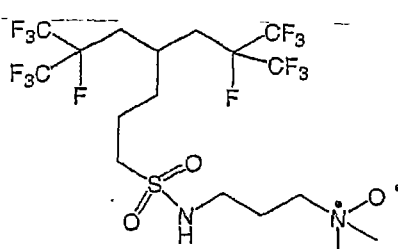
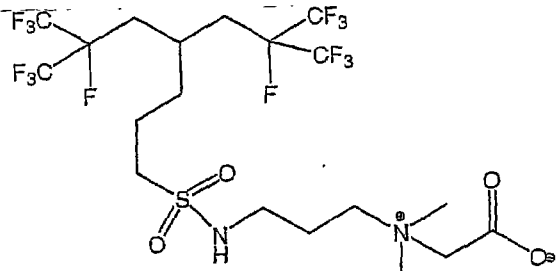


(wt/wt)的

, 可以在基质庚烷和环己烷

上形成薄膜。

表 10 示例性 AFFF 配方 5 和 6

材料	配方 5	配方 6
	浓度 % (wt/wt)	浓度 % (wt/wt)
	2.5	0.0
	0.0	6.5
乙醇	3.8	7.9
Colalux LO [®] (RN(CH ₃) ₂ (O) (30% 活性); Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN	4.2	6.6
Colalux CA-40 [®] (Colonial Chemical Co. E. Pittsburg, TN)	4.0	0.0
APG 325N (RO)葡萄糖)n R=C ₉ , n=1.5 (50%活 性); Cognis North America 5051 Estecreek Drive Cincinnati, OH)	0.0	2.0
己二醇	9.0	9.0
MgSO ₄	2.0	2.0
水	余量	余量

上述表 10 中的配方 5 和 6 可以以 3% (wt/wt)浓度使用, 以在基质庚烷上产生泡沫和薄膜。还可以将 R_F 表面活性剂用于这样的配方, 所述配方包含其它表面活性剂, 如烷基硫酸酯, 烷基醚硫酸酯, α 烯烃磺酸酯, 烷基磺基甜菜碱, 烷基聚甘油酯, 烷基氨基丙基甜菜碱, 烷基咪唑啉二羧酸酯, 2-烷硫基丙酰氨基-2 甲基-丙磺酸钠盐, 烷基亚氨基二丙酸酯, 烷基磺酸酯, 乙氧基化的烷基酚, 二烷基磺基琥珀酸酯和/或烷基三甲基氯化铵。

AFFF 的变体, ARAFFF (耐醇性水性成膜泡沫(Alcohol Resistant Aqueous Film Forming Foam)的简称), 可以用于对烃灭火, 其方式非常类似于 AFFF 泡沫的使用方式, 并且还可以用于对水溶性溶剂, 如丙酮和异丙醇(这些传统 AFFF 泡沫不能熄灭的溶剂)的灭火。

ARAFFF 配方可以包含与传统 AFFF 配方相同的成分加上多糖如黄原胶, 以及在某些配方中, 包含聚合物泡沫稳定剂。聚合物泡沫稳定剂由 DuPont®和 Dynax®, Inc.提供。示例性的 DuPont 产品, Forafac® 1268, 是水溶性丙烯酸类聚合物。示例性的 Dynax 产品, DX5011®, 是吡丙啶聚合物。黄原胶由数家供应商提供, 包括 Kelco CP (Kelzan)和 Rhodia North America (Rhodopol)。

多糖单独即足以使 ARAFFF 配方具有耐醇性, 但是所需的量产生的泡沫浓缩物可能太粘稠。聚合物泡沫稳定剂的使用可以减少产生有用的耐醇性所需的多糖量。

因为微生物可能侵袭多糖溶液, ARAFFF 浓缩物可以含有有效量的杀菌剂, 如由 Rohm & Haas 制造的 Kathon CG ICP。许多其它杀菌剂, 如 Acticide、Nipacide 和 Dowicil 也可能是有效的。

例如, 一些 ARAFFF 配方可以这样设计, 根据灭火的基质是烃还是醇型基质, 将其按不同百分比成比例配制。醇类型可以包括含有羟基的任何燃料。

采用 R_F 表面活性剂的示例性的 ARAFFF 配方(3% (wt/wt) x 3% (wt/wt)) 描述于如下的表 11-14 中。在表 11-14 的所有情况下, 配方的余量都是水。

表 11 示例性 ARAFFF

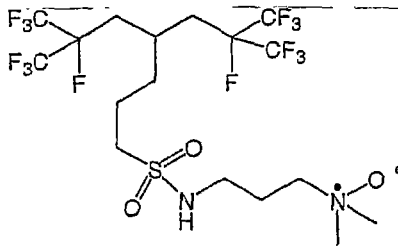
原料	Kg/kg
	0.025
Dynax 5011 [®]	0.025
癸基硫酸钠 40%活性	0.061
APG 325N 50%活性	0.035
椰油磺基三甲铵乙内酯 30%活性	0.010
丁基二甘醇	0.060
丙二醇	0.030
黄原胶	0.012
Kathon CG/ICP [®]	0.002

表 12 示例性 ARAFFF

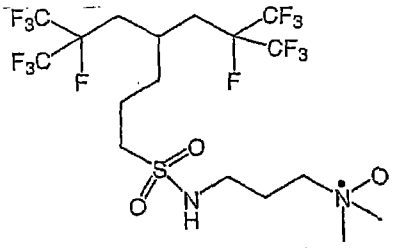
原料	Kg/kg
	0.065
Dynax 5011	0.025
癸基硫酸钠 40%活性	0.061
APG 325N 50%活性	0.035
椰油磺基三甲铵乙内酯 30%活性	0.010
丁基二甘醇	0.060
丙二醇	0.030
黄原胶	0.012
Kathon CG/ICP	0.002

表 13 示例性 ARAFFF

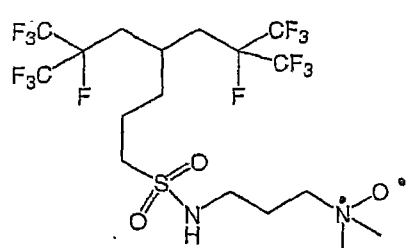
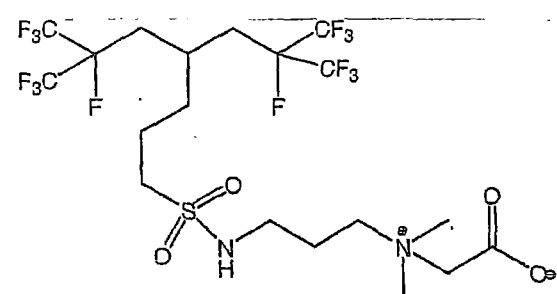
原料	Kg/kg
	0.025
Dynax 5011	0.000
癸基硫酸钠 40%活性	0.061
APG 325N 50%活性	0.035
椰油磺基三甲铵乙内酯 30%活性	0.010
丁基二甘醇	0.060
丙二醇	0.030
黄原胶	0.014
Kathon CG/ICP	0.002

表 14 示例性 ARAFFF

原料	Kg/kg
	0.065
Dynax 5011	0.000
癸基硫酸钠 40%活性	0.061
APG 325N 50%活性	0.035
椰油磺基三甲铵乙内酯 30%活性	0.010
丁基二甘醇	0.060
丙二醇	0.030
黄原胶	0.014
Kathon CG/ICP	0.002

可以制备泡沫稳定剂，例如，上述的包含 R_F 基团的 R_F -稳定剂。 R_F -稳定剂可以包含 R_F - Q_{FS} 组分。 Q_{FS} 可以包含具有比 R_F 强的亲水特性的部分。示例性的 R_F -泡沫稳定剂包括但不限于下面表 15 中的那些。

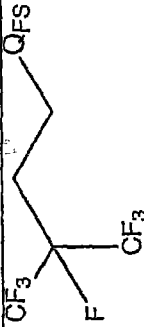
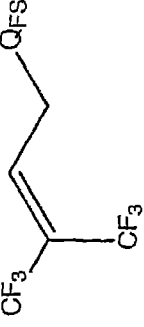
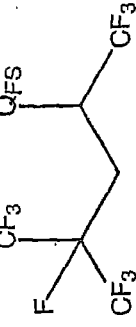
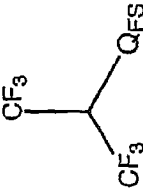
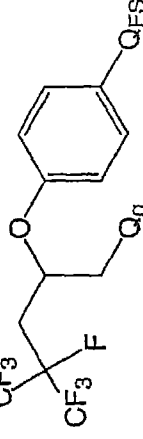
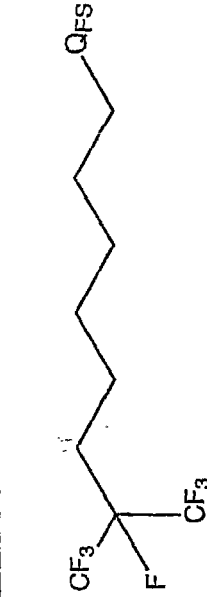
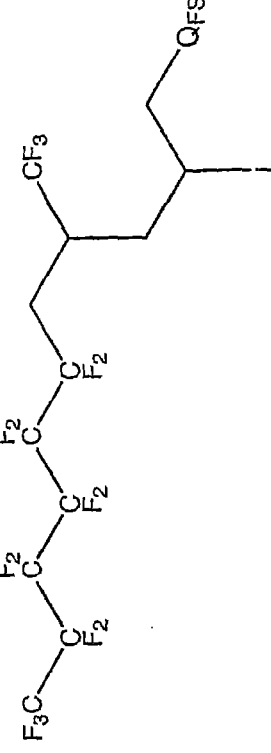
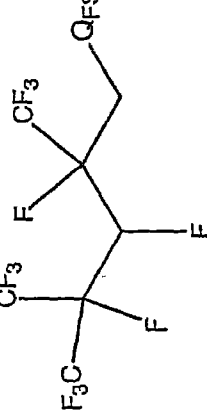
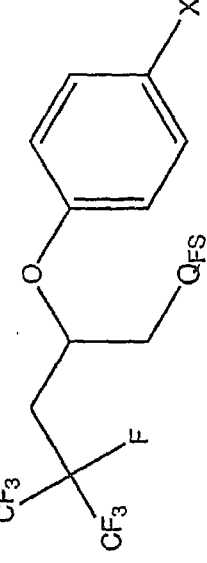
表 15 示例性 R _F -泡沫稳定剂	
	
	
	
	
	

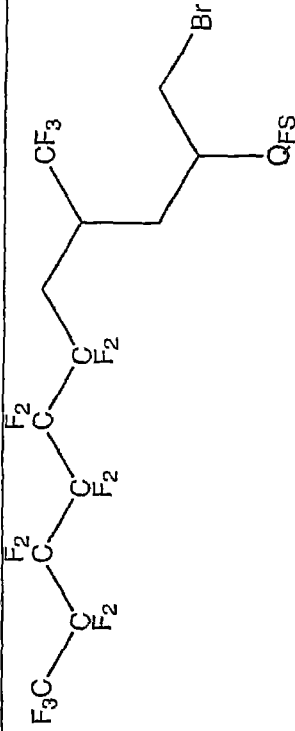
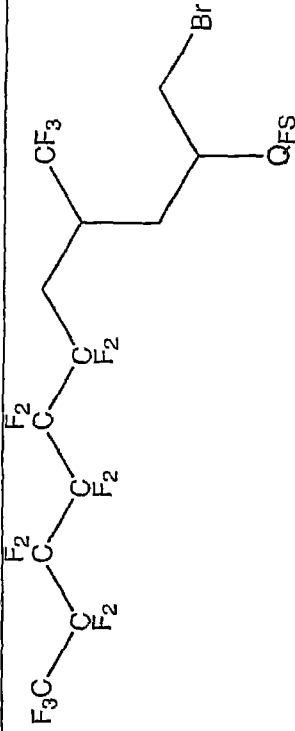
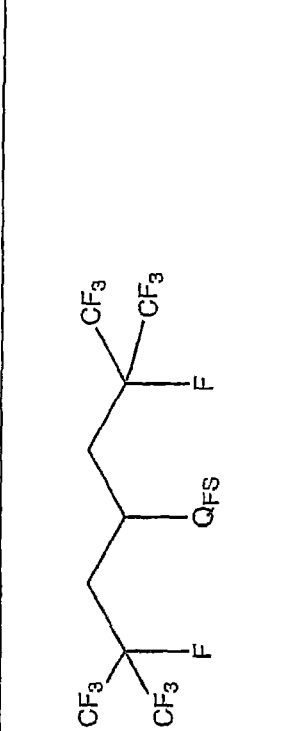
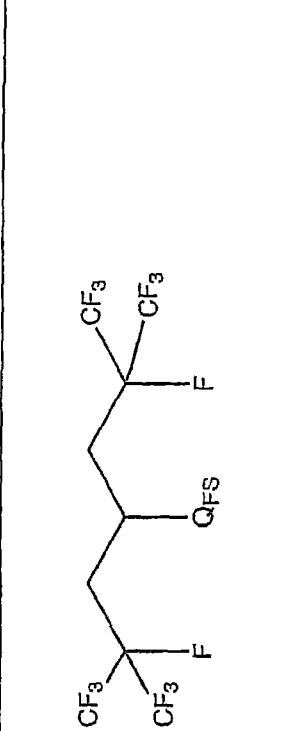
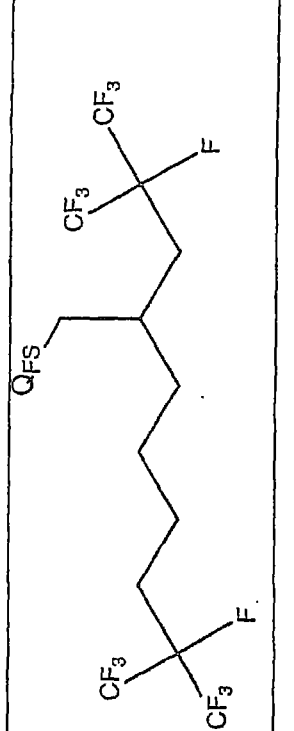
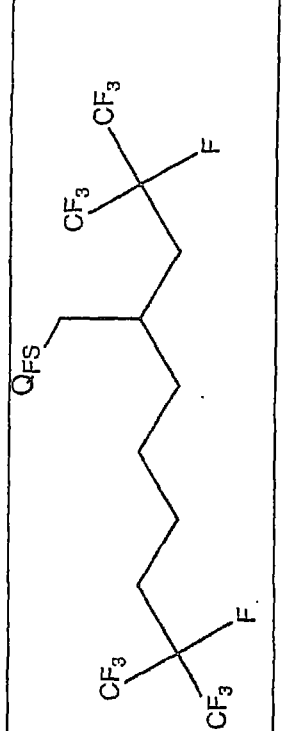
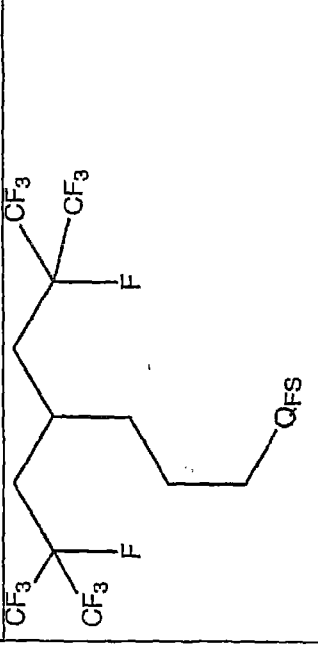
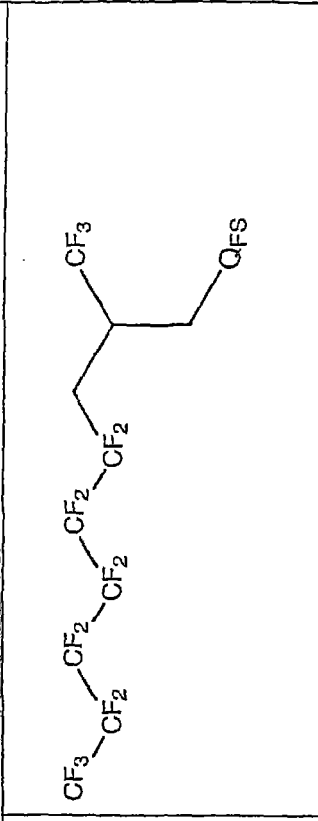
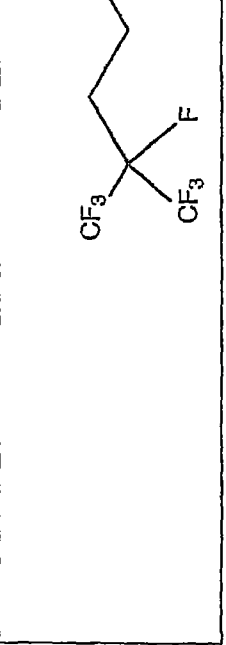
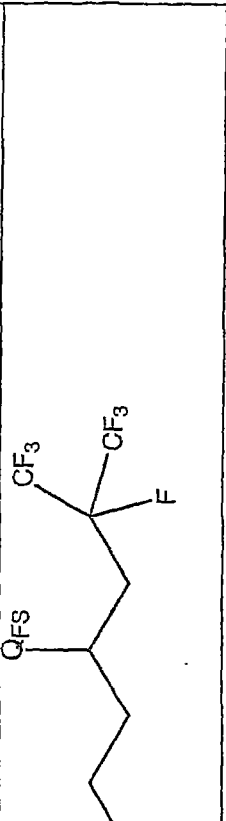
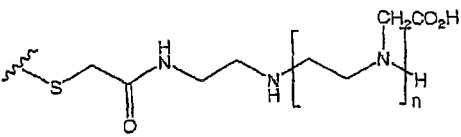
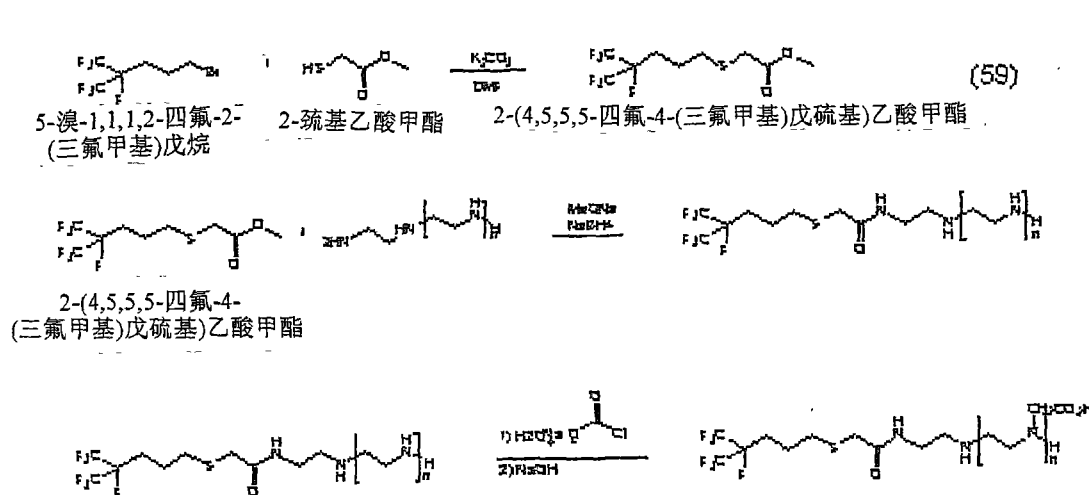
表 15 示例性 R _F -泡沫稳定剂	
	
	
	

表 15 示例性 R _F -泡沫稳定剂	
	
	

例如并且仅作为示例， 可以是 Q_{FS} 部分。R_F 稳定剂可以按照下面的方案(59)制备。



参考上述方案(59)，可以加入碳酸钾(2.37 克)、甲硫羟基乙酸酯(methioglycolate) (1.82 克)和二甲基甲酰胺(DMF) (20mL)，并且将混合物加热到 50°C 3 小时。可以将混合物在室温下搅拌过夜，形成黄色淤浆。可以将该淤浆加入到水(50mL)和乙酸乙酯(50mL)中，合并有机层，用 Na₂SO₄ 干燥，过滤并且除去溶剂。

可以在氮气气氛中，将硫代酸酯(4.0 克)和聚乙烯亚胺(PEI, mw=1200) (5.3 克)置于异丙醇(5mL)中并且搅拌直至溶解，形成混合物。可以将甲醇钠(0.15 克)和硼氢化钠(0.04 克)加入到混合物中，并且将混合物加热到 115°C 15 小时，然后在室温搅拌 2 天。可能难以除去残余的异丙醇。可以将氯乙酸钠(10.52 克)在水(25mL)中的溶液滴加到混合物，并且将温度保持低于 55°C，然后将混合物加热到 70°C 2 小时。可以加入 NaOH (1.23 克的 50% (wt/wt) NaOH 和水的溶液)将混合物的 pH 从开始时的约 pH 6 升高到至少 7.5。然后将混合物在 70°C 继续搅拌 2 小时，然后停止加热，得

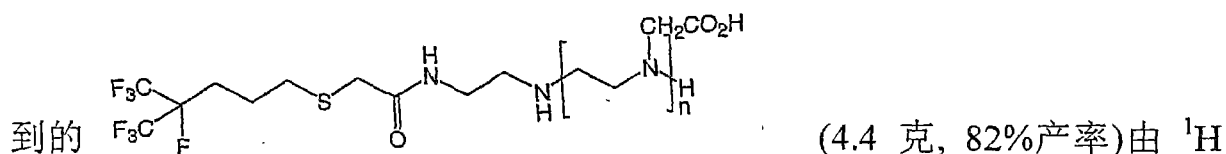
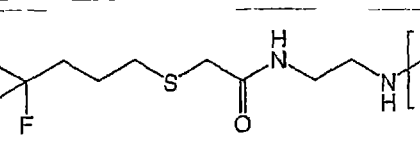


表 18 对温热丙酮(52°C-53°C)的泡沫稳定剂试验
150mm 盘-100 克共混的泡沫溶液

ARAFFF	6% (wt/wt) 浓度
1.4% (wt/wt)黄原胶溶液	35.70
F 1157N	1.50
	3.00
ALPHA FOAMER	0.75
SDS	1.40
APG 325N	2.00
HG	1.50
MgSO ₄	1.00
水	53.15

形成后 12 分 20 秒出现第一个孔，形成后 12 分 45 秒 50%破裂

表 19 对温热丙酮(52°C-53°C)的泡沫稳定剂试验
150mm 盘-100 克共混的泡沫溶液

ARAFFF	6% (wt/wt) 浓度
1.4% (wt/wt)黄原胶溶液	35.70
F 1157N	1.50
无稳定剂	0.00
ALPHA FOAMER	0.75
SDS	1.40
APG 325N	2.00
HG	1.50
MgSO ₄	1.00
水	56.15
形成后 7 分 40 秒出现第一个孔	

还提供 R_F -金属配合物如结合 R_F 部分的 R_F-Q_{MC} 。例如, R_F 部分可以采用酰卤以酰卤形式或羧酸形式结合, 所述的酰卤例如包括但不限于酰基氟。

R_F -金属配合物可以包含 R_F -中间体, 并且同样地, Q_g 与 Q_{MC} 可以互换。例如, Q_{MC} 可以包含与配合金属配位的金属配合物的配体部分。示例性的 R_F -金属配合物包括但不限于下面表 20 中的那些。

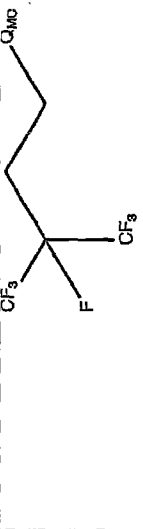
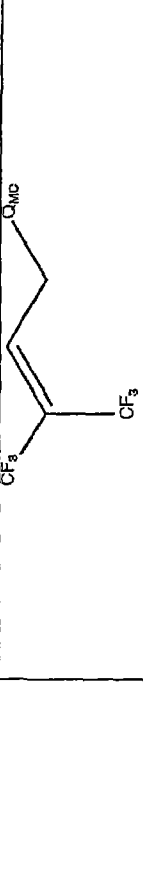
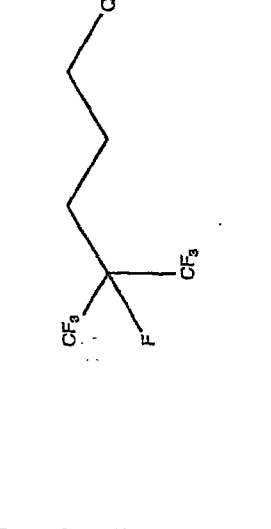
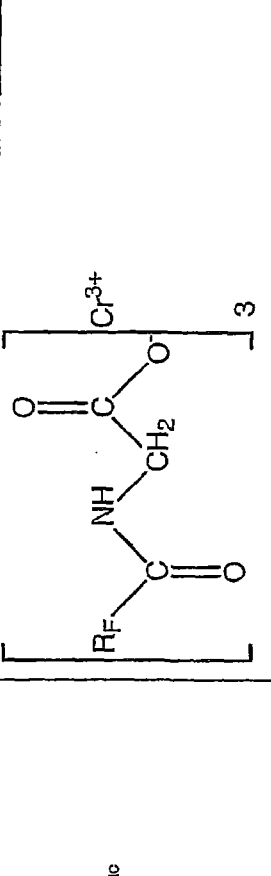
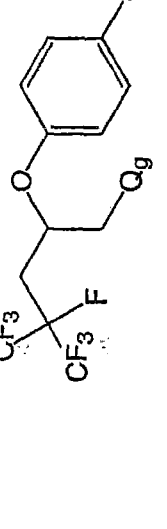
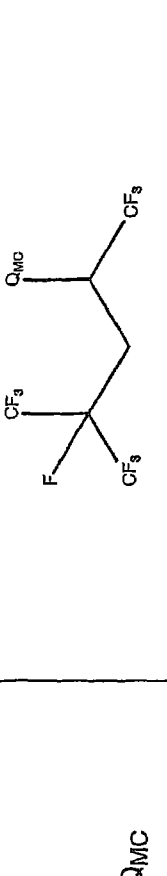
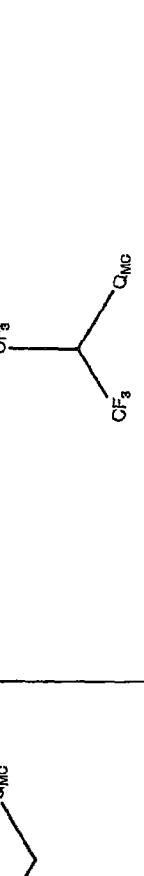
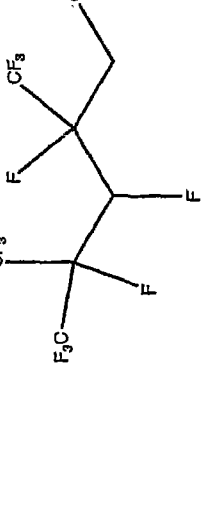
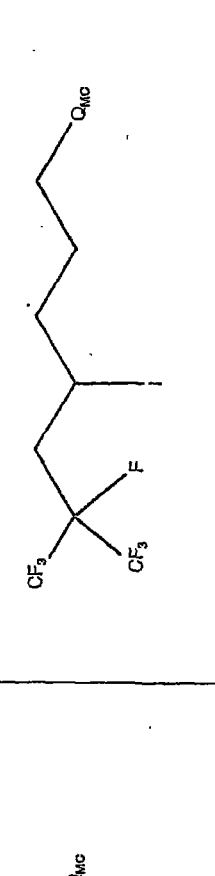
表 20. R _F -金属配合物	
	
	
	
	
	

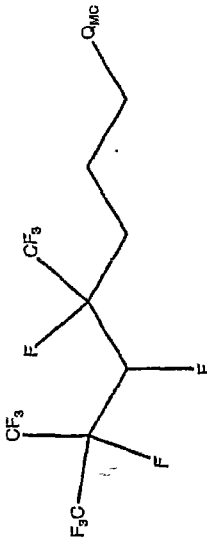
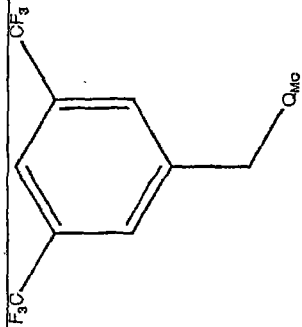
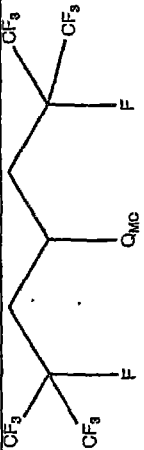
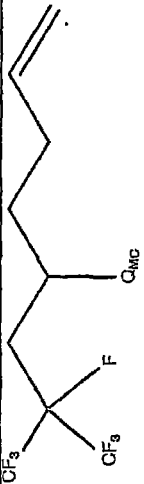
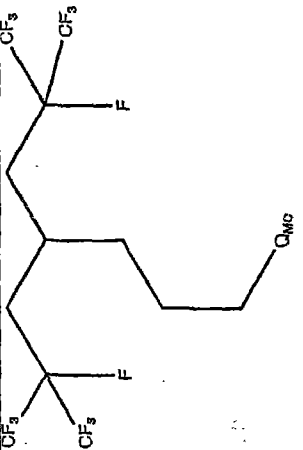
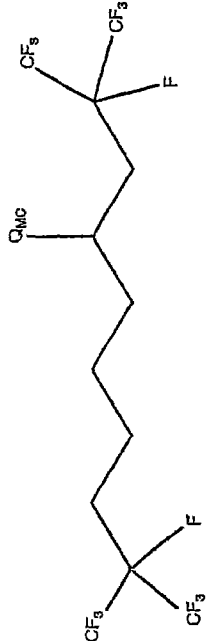
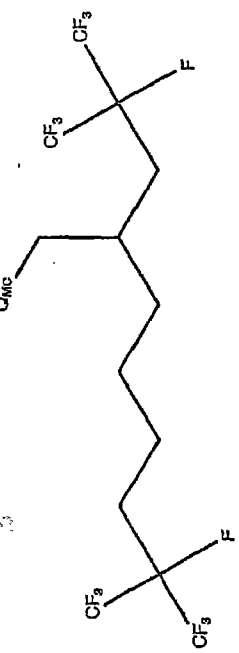
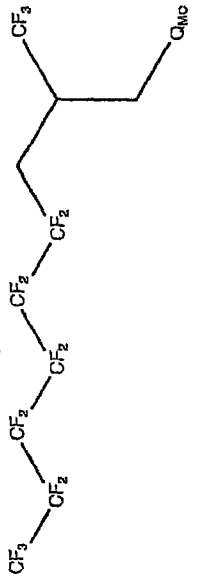
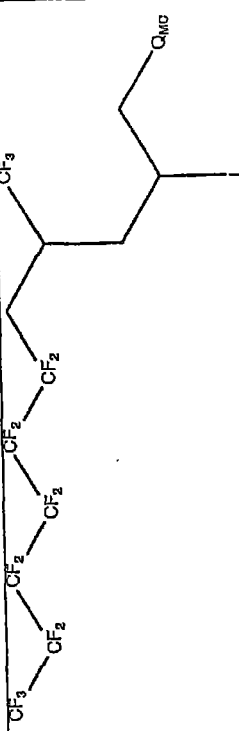
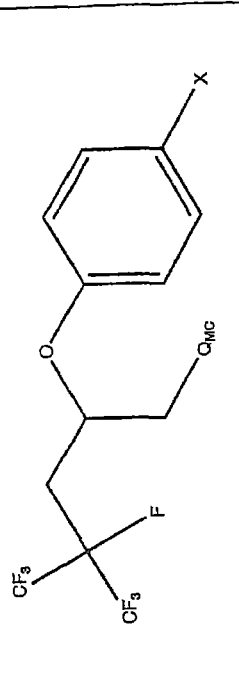
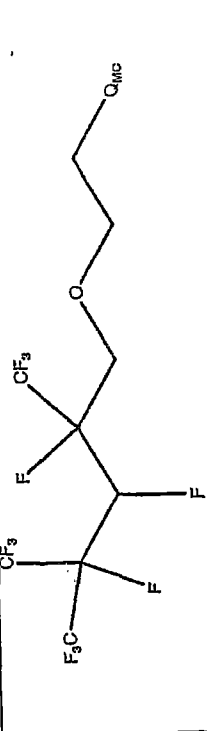
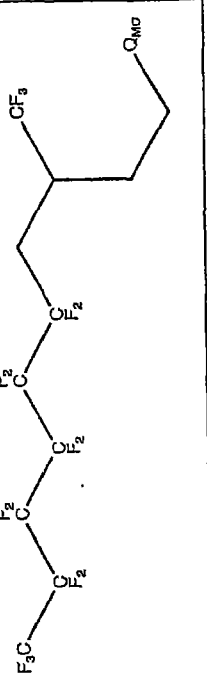
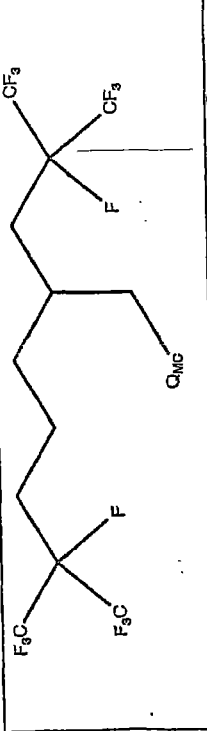
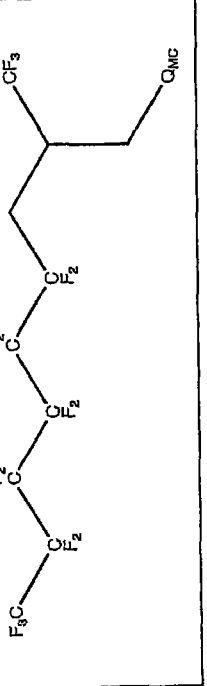
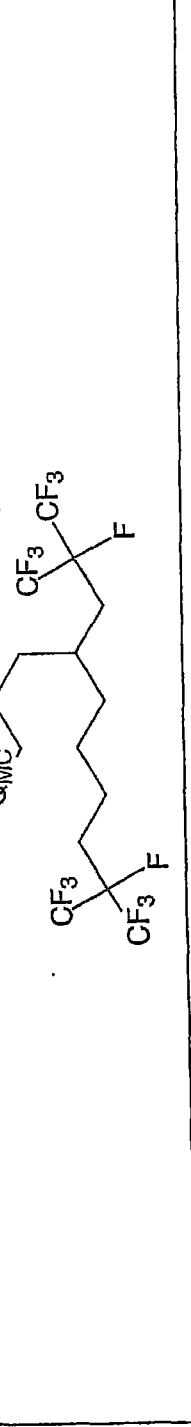
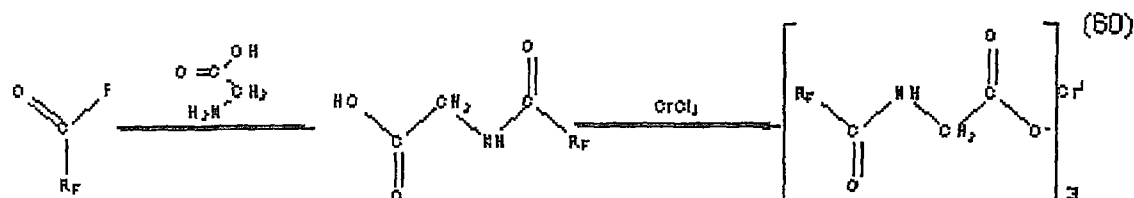
表 20. R _F -金属配合物	
	
	
	
	

表 20. R _F -金属配合物	
	
	
	
	

制备 R_F -金属配合物的一种示例性方法包括,例如,将含有卤素官能团的 R_F -中间体,如上面公开的 Q_g 是 I, 与发烟硫酸反应,生成含有酰基氟官能团的 R_F -中间体。可以参考下面的方案(60)制备 R_F -金属配合物。



可以将酰基氟 R_F -中间体与氨基酸如甘氨酸反应生成胺酯。然后胺酯可以与氯化铬在诸如甲醇或异丙醇的醇中反应,生成一种示例性的 R_F -金属配合物如 R_F 铬配合物。用于制备 R_F -金属配合物的示例性酸性 R_F -中间体可以包括丙烯酸 R_F -中间体和/或丙烯酸 R_F -中间体和羧酸 R_F -中间体的混合物。示例性的制备可以依照美国专利 3,351,643、3,574,518、3,907,576、6,525,127 和 6,294,107 进行,这些专利通过引用结合在此。 R_F -金属配合物可以包含具有 R_F 部分的配体和与配合物的金属相缔合的 Q_{MC} 部分。在示例性的实施方案中, Q_{MC} 部分对配合物金属的亲合力可以比 R_F 部分强。 R_F -金属配合物可用于处理基质如纸、皮革、纺织品、纱线、织物、玻璃、陶瓷产品和/或金属。在某些情况下,用配合物处理基质,使基质较少地被水和/或油渗透。

本发明的一个实施方案还提供 R_F 部分向磷酸酯中的结合,在示例性的实施方案中,所述的磷酸酯可用于处理基质和/或在聚合物制备过程中用作分散剂。示例性的 R_F -磷酸酯包括 R_F - Q_{PE} , 其中 Q_{PE} 部分是 R_F -组分的磷酸酯部分。 R_F -磷酸酯包括但不限于下面表 21 中的那些。

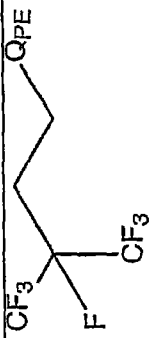
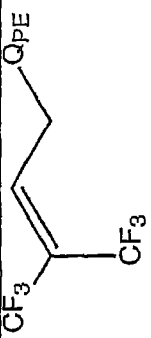
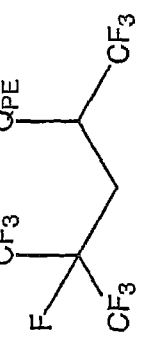
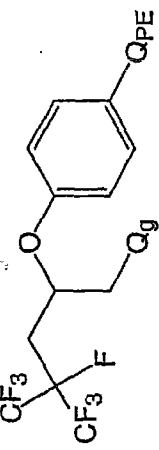
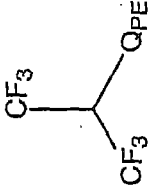
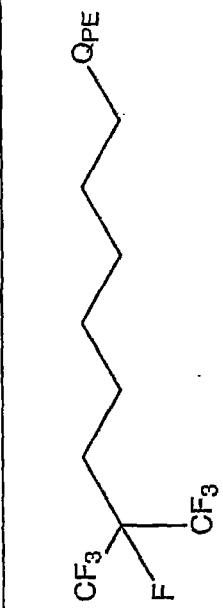
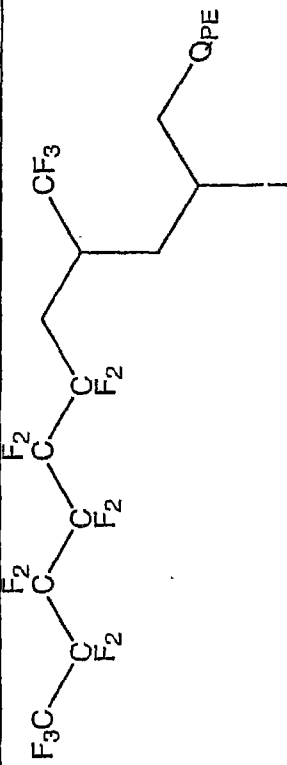
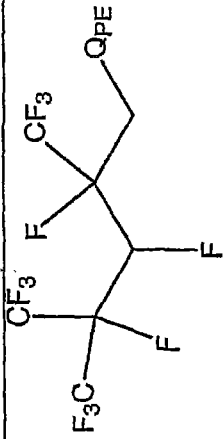
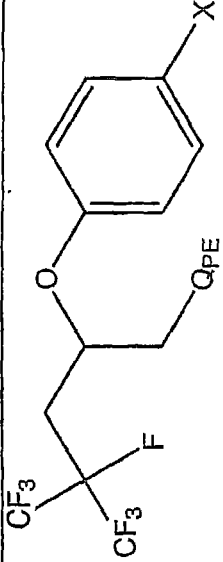
表 21. R _F -磷酸酯	
	
	
	
	
	

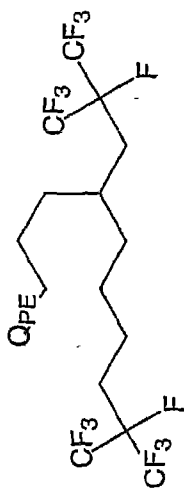
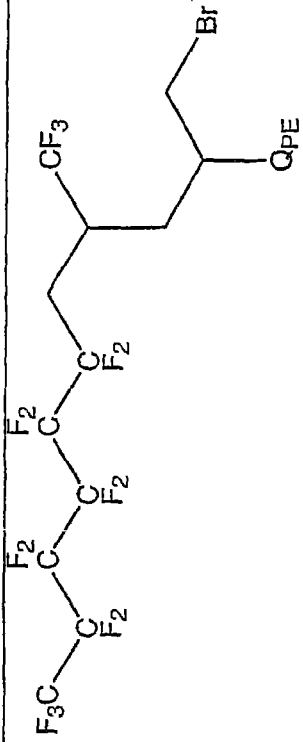
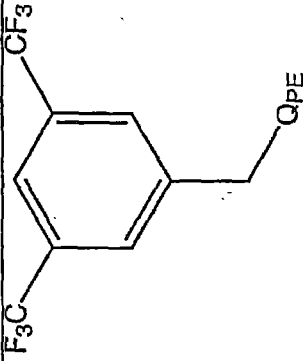
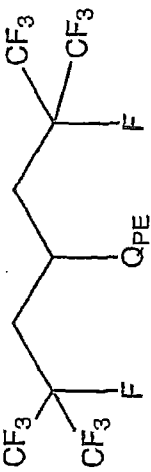
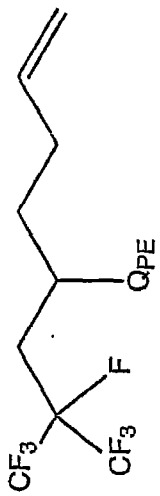
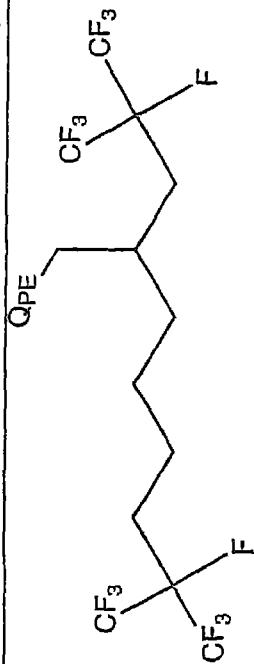
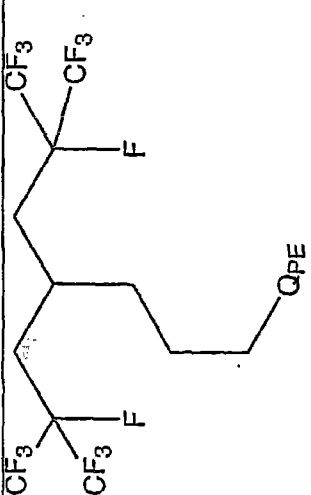
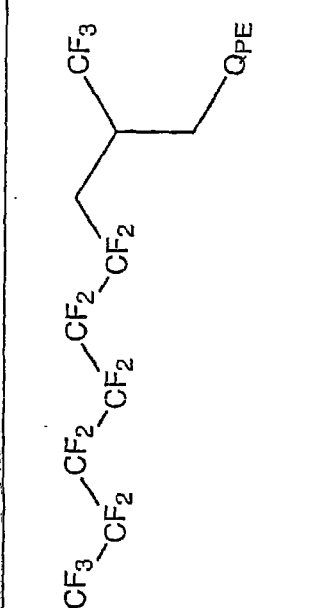
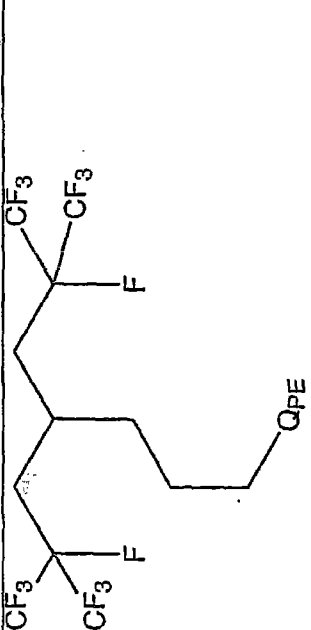
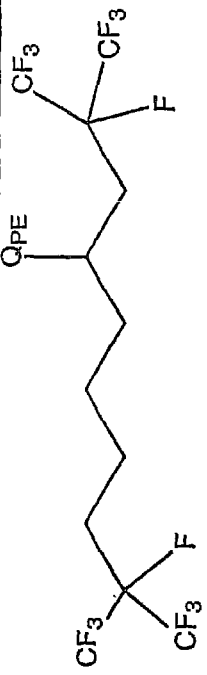
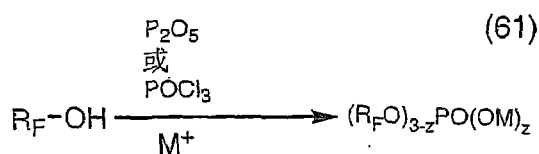
表 21. R _F -磷酸酯	
	
	
	

表 21. R ₁ -磷酸酯	
	
	

示例性的 R_F -磷酸酯可以参考下面的方案(61)和(62)制备。

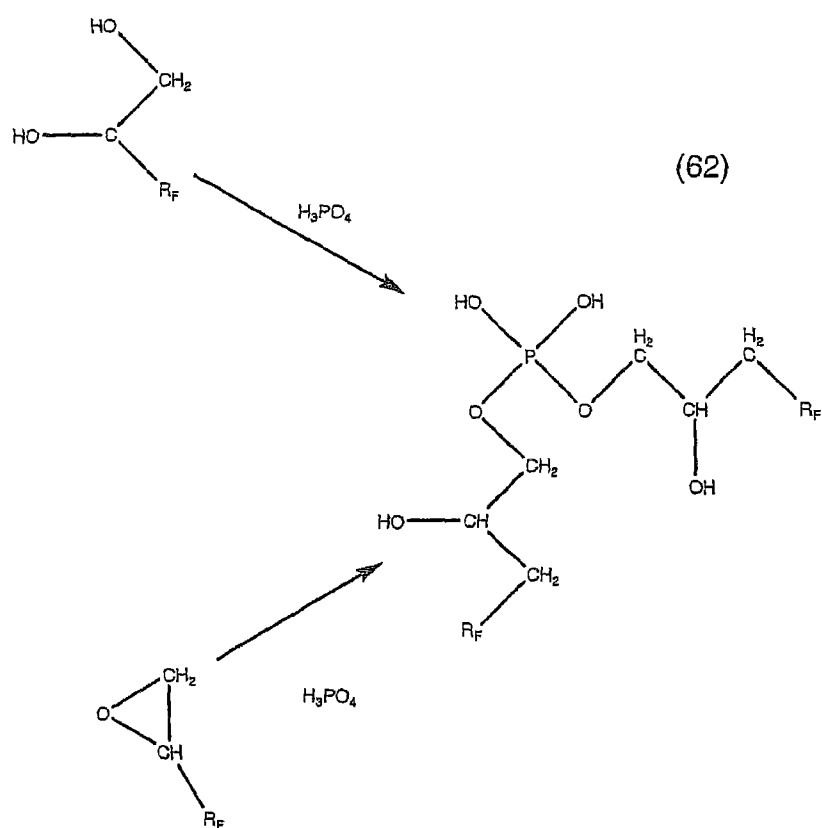


参考上述方案(61)，含有羟基官能团($Q_g=OH$)的 R_F -中间体可以通过碘 R_F -中间体($Q_g=I$)与强碱如 KOH 反应获得。根据美国专利 2,559,749 和 2,597,702，碘 R_F -中间体可以与 P_2O_5 或 $POCl_3$ 在金属(M)存在下反应，得到一种示例性的 R_F -磷酸酯或 R_F -焦磷酸酯，这些专利通过引用结合在此，一般性地描述了使用 P_2O_5 或 $POCl_3$ 的羟基混合物向磷酸酯的转化以得到偏酯(partial ester)。这些反应还可以在作为 HCl 受体的吡啶的存在下进行。还可以通过用过量摩尔的羟基 R_F -中间体处理五氧化二磷 P_2O_5 ，接着水解得到的 R_F -焦磷酸酯，制备一烷基磷酸酯。然后可以通过向反应混合物中加入氨，以铵盐形式分离或沉淀产物。备选地，可以通过用氨水和胺或碱金属氢氧化物中和酸的混合物，制备混合的一酯和二酯的盐的溶液。

也可以通过过量摩尔的 R_F -中间体与五氧化二磷的反应制备 R_F -二烷基磷酸酯(未示出)。然而，代替水解，可以在低压下加热 R_F -焦磷酸酯中间体。备选地，可以通过以下方法制备和分离 R_F -磷酸酯：用五氧化二磷处理羟基 R_F -中间体，用氨水和诸如四烷基铵碱的胺或碱金属氢氧化物中和得到的混合酸性磷酸酯，得到可以包含胺或酯的金属盐的溶液(未示出)。可以将酯的盐溶解在甲苯中，并且用氨吹洗，以沉淀相应的酯的盐的混合物。如美国专利 4,145,382 所述(该专利通过引用结合在此)，可以通过过滤产生的具有通式 $R_F A O P O R_p$ 的组分，除去甲苯和未反应的羟基 R_F -中间体，以及副产物如相应的 R_F -三烷基磷酸酯。该通式中使用的 R_F 是 R_F 部分，A 是隔开磷酸酯的亚甲基或其它类似的间隔基团，并且其存在量可以高达 3 也可以小到 0， R_p 是磷酸酯的相应盐，包括氢碱金属铵或取代的铵如乙醇胺。

R_F -磷酸酯可用作制备聚合物中的分散剂，或者可以将它们稀释并且用于在水性浴中处理基质材料，例如，采用普通方式，如填充、浸渍、注入、喷射等。这些组分可以结合到材料中或者用于处理材料，所述的材料如纺

织织物、纺织纱线、皮革、纸张、塑料、片材、木材、陶瓷粘土，以及由这些材料制造的物品，如服饰、墙纸、纸袋、纸板箱、多孔陶器等物品。美国专利 3,112,241 描述了使用磷酸酯处理材料的方法，该专利通过引用结合在此。



再次参考上述方案(62)，可以按照美国专利 3,919,361 (该专利通过引用结合在此)一般性描述的，制备 R_F -环氧化物中间体和/或 R_F -二元醇中间体。 R_F -环氧化物和二元醇中间体可以与磷酸反应以获得 R_F -磷酸酯。可以将 R_F -磷酸酯溶解在溶液中并且涂覆在基质如纸张上，以提高对环境材料如油和水的抵抗力。如美国专利 4,145,382 所述 (该专利通过引用结合在此)， R_F -磷酸酯还可以以盐形式存在，如包括乙醇胺的烷基胺。 R_F -磷酸酯可以用于

处理基质，如木浆产品，包括纸制品，如包装产品，包括食品包装产品。

一个实施方案包括结合到二元醇中的 R_F 部分，如 R_F -二元醇，包括 R_F-Q_h ，其中 Q_h 表示共轭结合后的二元醇的醚部分，或者作为以醚形式共轭结合前的羟基官能团。示例性的 R_F -二元醇包括但不限于，下面表 22 中的那些。

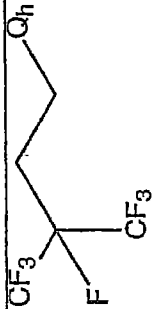
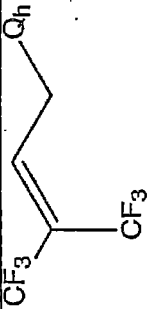
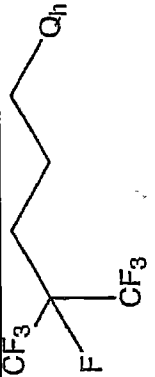
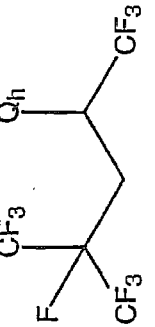
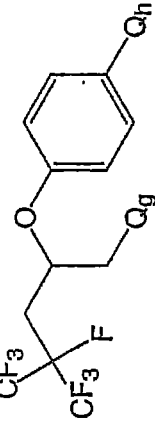
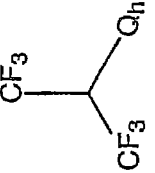
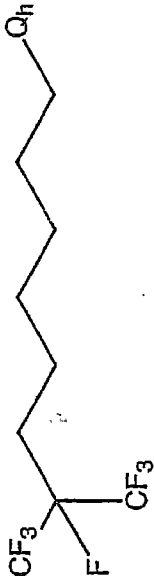
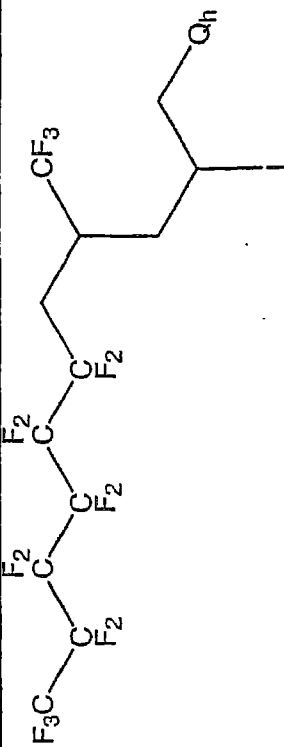
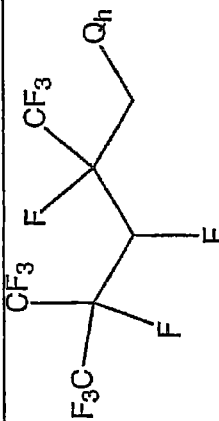
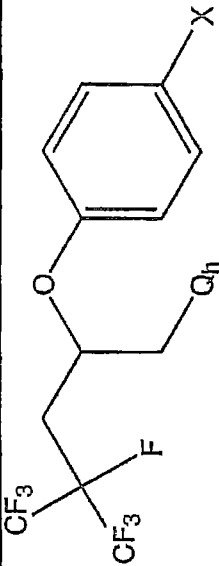
表 22 示例性的 R ₁ -三元醇	
	
	
	
	
	

表 22 示例性的 R_F-二元醇

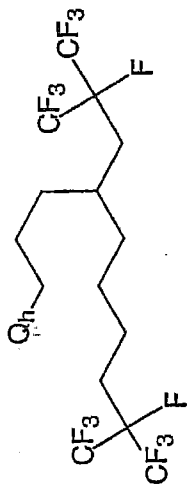
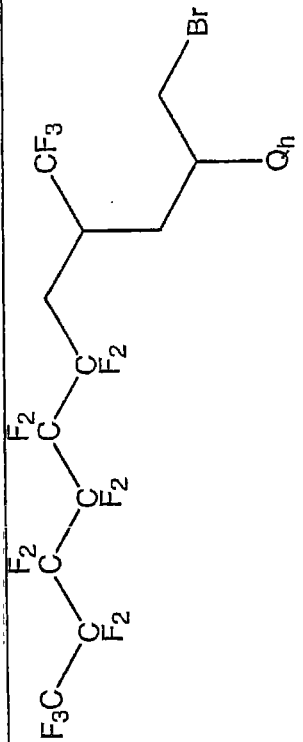
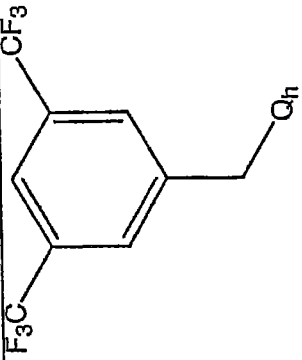
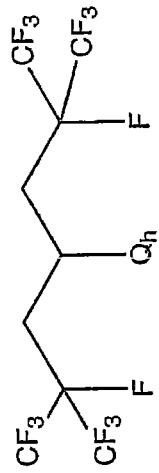
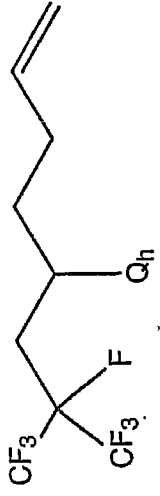
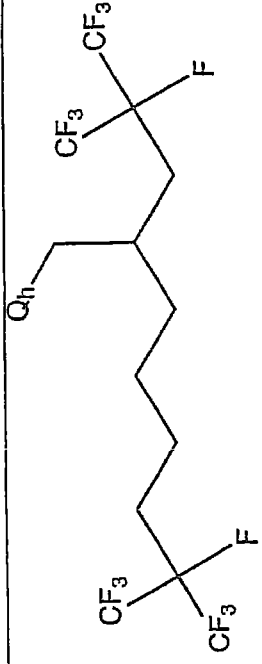
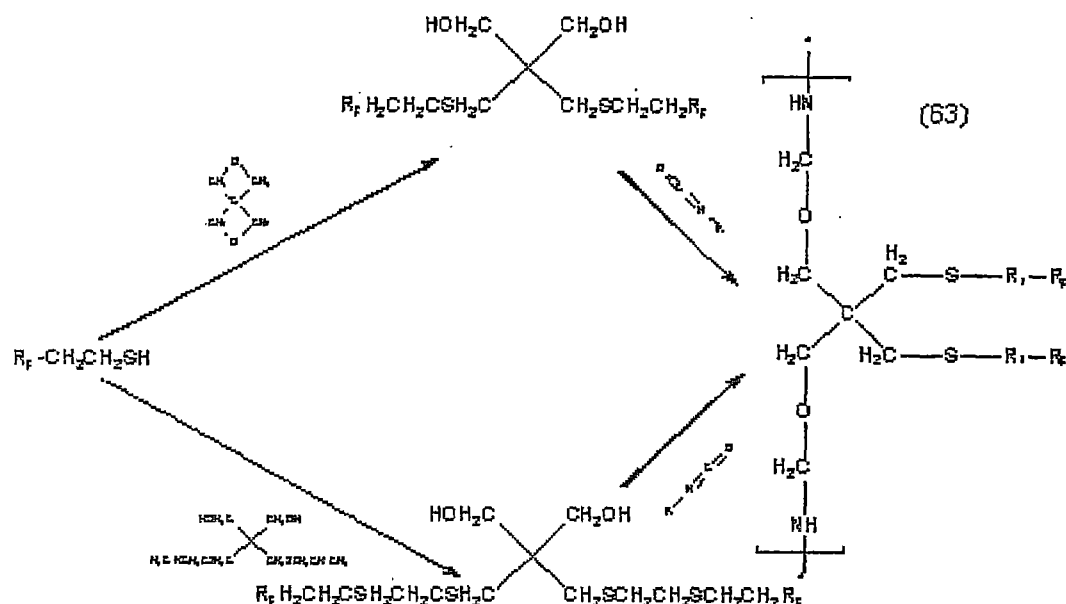
	
	
	

表 22 示例性的 R _F -二元醇	

例如, 可以将 R_F -二元醇结合到聚合物中, 所述聚合物如氨基甲酸酯, 包括聚氨酯弹性体、薄膜和涂层。还可以将 R_F -二元醇转化成这些二元醇的磷酸或磷酸酯。参照下面的方案(63), 可以将 R_F 部分结合到二元醇中。



制备二元醇的方法描述于美国专利 4,898,981、美国专利 4,491,261、美国专利 5,091,550 和美国专利 5,132,445 中, 所有这些专利通过引用结合在此。例如, 并且仅作为示例, R_F -中间体($Q_g=SH$)可以与硫醚二醇或者 2,6 二氧杂-螺(3,3)庚烷反应, 生成示例性的 R_F -二元醇($Q_h=H_2CH_2CSH_2CH_2...$)。然后可以将 R_F -二元醇直接或间接用于制备 R_F 缩聚产物, 如聚酯, 聚脲, 聚碳酸酯和聚氨酯。使用 R_F -二元醇还可以将这种二元醇官能团结合到嵌段聚合物中。美国专利 5,491,261 公开了可受益于本发明的 R_F 部分的几种其它的二元醇, 该专利通过引用结合在此。

R_F -二元醇还可以转化成磷酸官能团或磷酸酯(未示出)。美国专利 5,091,550、5,132,445、4,898,981 和 5,491,261 都公开了制备二元醇和将二元醇转化成磷酸酯的方法, 这些专利通过引用结合在此。在一个示例性的实施方式中, 可以通过二元醇在磷酸存在下的反应, 将二元醇转化成磷酸或磷酸酯。可以将这些组分结合到化合物中, 所述化合物起纸张的防油和

防脂的作用，以及结合到纺织纤维的防污剂。

根据本发明的另一实施方案，例如，可以制备包含 R_F -单体单元如 R_F - Q_{MU} 的低聚物、聚合物、共聚物、丙烯酸类和/或树脂。所述单体单元部分 Q_{MU} 可以是单元的配合物中的单个单元并且单体单元不需要在配合物内重复。例如，在一个示例性实施方案中，单体单元可以是配合物中的单个单元，也可以是连在一起的许多相同单元如均聚物的一个。配合物还可以包括嵌段聚合物和/或聚氨酯树脂。单元的 R_F 可以包含单体单元的侧基。单体单元可以与配合物缔合，例如也许甚至结合于配合物，并且 Q_{MU} 可以包含与配合物缔合的单体单元部分。可以将配合物涂布在基质上或者可以将它化学结合于基质。例如，可以将 R_F -中间体制剂提供于基质，并且基质如棉花中常见的基团如羟基当形成配合物的部分或者与配合物缔合时可以提供使 R_F -中间体与基质化学键合的位点。在一个示例性实施方案中， Q_{MU} 可以表示丙烯酸类的丙烯酸酯官能团， R_F 可以是丙烯酸链的侧基和/或骨架。示例性的 R_F -单体单元包括但不限于下面表 23 中的那些。

表 23 示例性的 R_F 单体单元

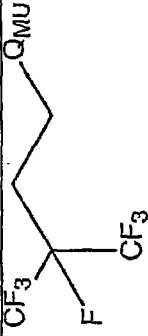
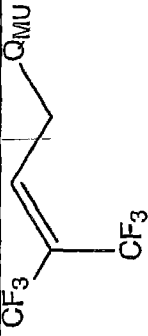
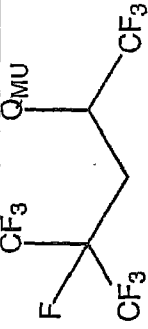
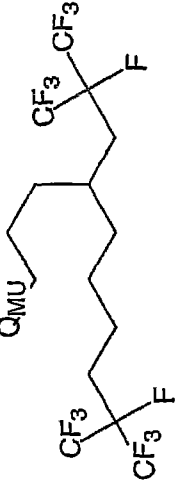
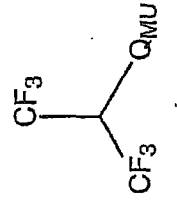
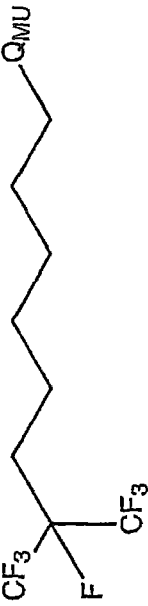
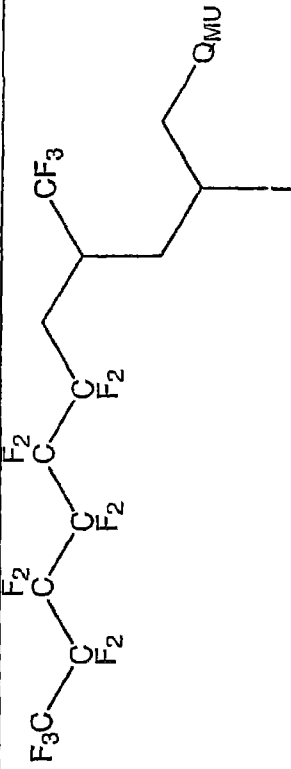
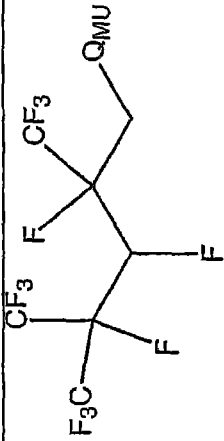
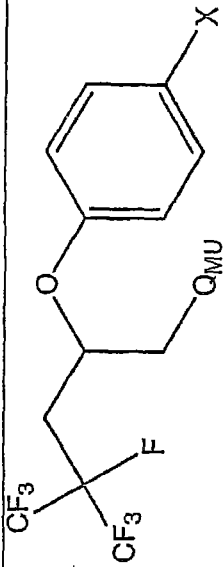
	
	
	
	
	

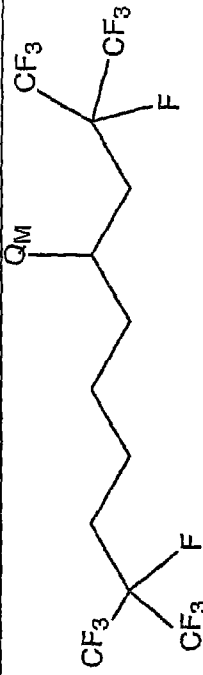
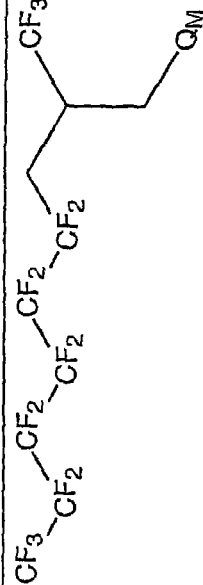
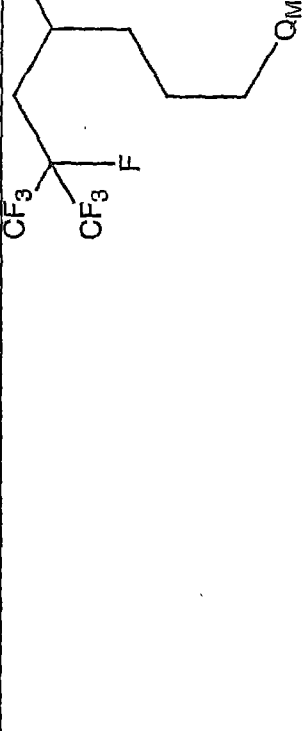
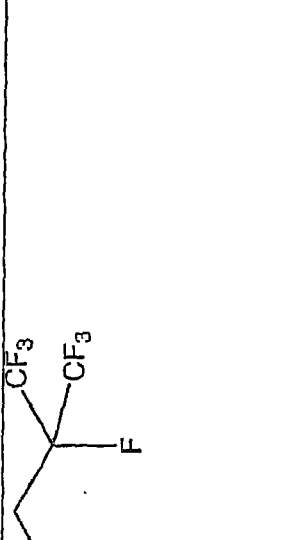
表 22 示例性的 R _F -二元醇	

在示例性实施方案中，含有 R_F -单体单元的低聚物可由 R_F -单体制备。 R_F -单体可以包含上述的 R_F -中间体，除此之外还可以包含使它们与另一单体共轭结合的官能团，但是不必是相同的 R_F -单体。示例性的 R_F -单体包括但不限于下面表 24 中的那些。

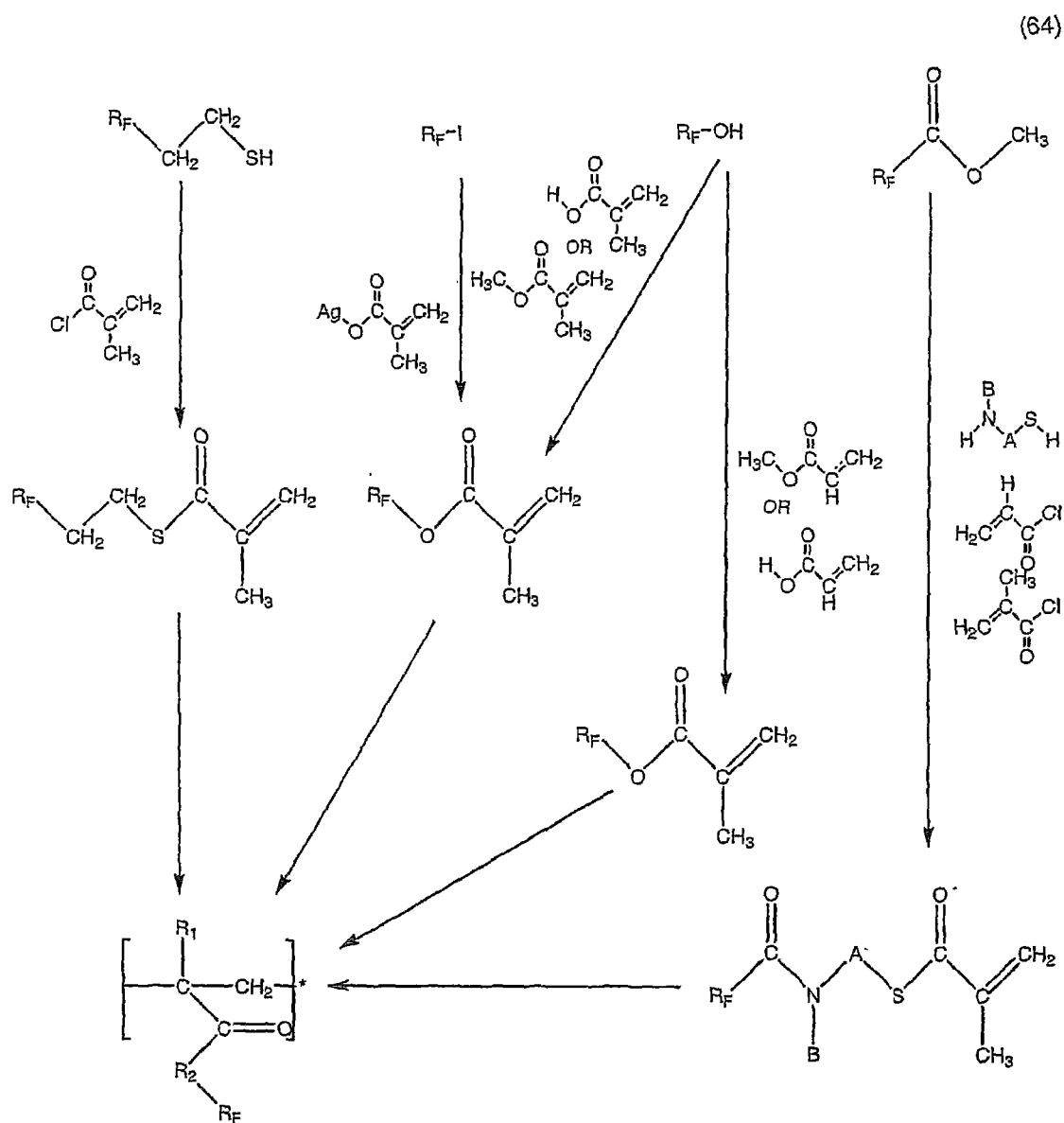
表 24 示例性的 R _F -单体	

表24 示例性的 R_F-单体

表 24 示例性的 R _F -单体	

表 24 示例性的 R _F -单体	
	
	

参照下面的方案(64), 显示了制备含有 R_F 基团的 R_F -单体的多个反应序列。

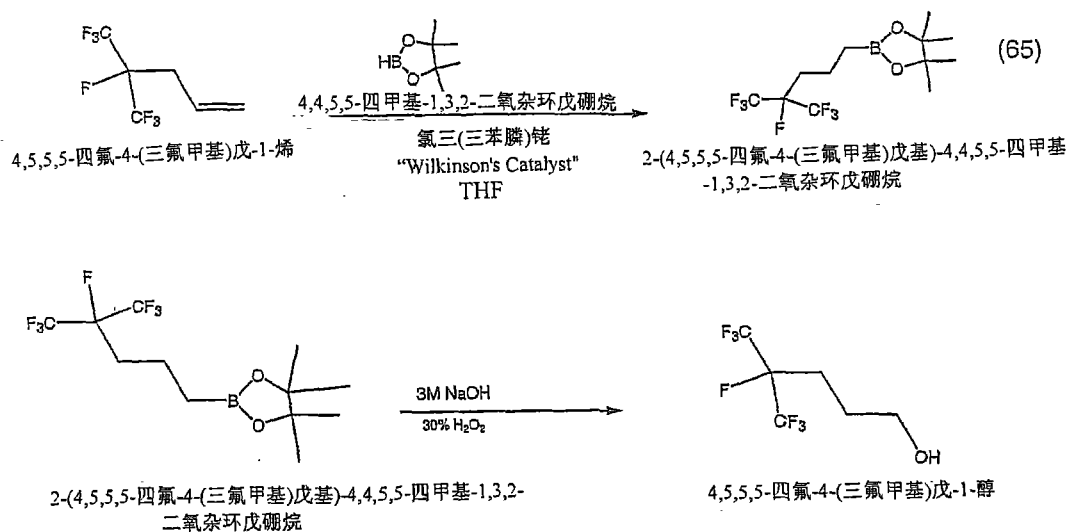


美国专利 3,491,169、3,282,905、3,497,575、3,544,663、6,566,470、4,147,851、4,366,299 和 5,439,998 都涉及可以得益于 R_F 基团的丙烯酸类乳液聚合物的用途及制备, 这些专利通过引用结合在此。根据上述方案(63), 可以将硫醇 R_F -中间体、碘 R_F -中间体、羟基 R_F -中间体和/或乙酸酯 R_F -中

中间体转化成 R_F -单体，并且这些 R_F -单体可用于制备含有 R_F -单体单元的组分。

例如，并且仅作为示例，可以将 R_F 部分结合到如美国专利 6,566,470 所述的由 $R_F-W-X-C(=O)-C(R_1)=CH_2$ 表示的 R_F -单体，其中 R_F 部分如上所述。 W 可以是含有 1 至 15 个碳原子的亚烷基，含有 3 至 15 个碳原子的羟基亚烷基， $-(C_nH_{2n})(OC_mH_{2m})_q-$ ， $-SO_2NR_2-(C_nH_{2n})-$ ，或者 $-CONR_2-(C_nH_{2n})-$ ，其中 n 是 1 至 12， m 是 2 至 4， q 是 1 至 10，并且 R_1 是含有 1 至 4 个碳原子的烷基，例如， X 可以是 O、S 和/或 $N(R_2)$ ，其中 R_2 如 R_1 一样。

例如，可以由 R_F -中间体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯，通过分别由下面反应方案(65)和(66)所示的两个步骤制备 R_F -单体 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊基丙烯酸酯。



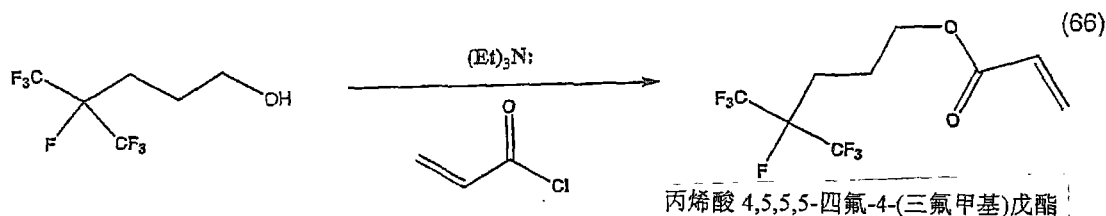
参考上述方案(65)，可以将 1M 的 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷的四氢呋喃溶液(66.1 克, 0.075 摩尔)、氯三(三苯膦)铑(0.37 克)和四氢呋喃(158.8 克)置于 500mL 三颈圆底烧瓶中形成混合物。可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯(18.243, 0.087 摩尔)在室温下在 15 分钟内加入到混合物，让其混合 72 小时，并且用气相色谱检测，直至 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯基本上消耗完时(参见，下面用于监测反应的表 25)。

表 25 由气相色谱监测的硼酸酯的形成反应；**所有样品均在 DB WAX 柱上分析**

样品号	3.07 分钟面积%	9.3 分钟面积%	16.8 分钟面积%
1	57	29	14
2	22	11	66
3	0	5.4	94.5

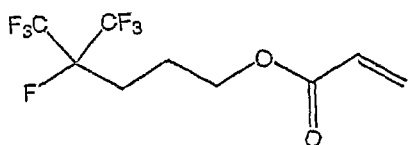
备注：3.07 分钟峰 = 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-烯；9.3 分钟峰 = 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷；16.8 分钟峰 = 2-(4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷

可以将氢氧化钠(7.8 克)的 3M 水溶液在 15 分钟内通过加料漏斗加入到混合物中，然后使用冰浴将混合物冷却到 0°C。可以将过氧化氢(23.6 克, 35% (wt/wt)水溶液)在 15 分钟内滴加入混合物，然后可以将混合物用 H₂O 洗涤(三次)。可以移走有机层，转移到 100mL 三颈圆底烧瓶中并且蒸馏，得到 85%面积百分比纯度的(经气相色谱确定) 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇。



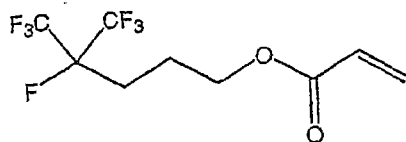
可以将 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)戊-1-醇(2.59 克, 0.011 摩尔)和三乙胺(1.3 克, 0.013 摩尔)加入到 15mL 三颈 RBF 中，形成混合物。可以使用冰水浴将混合物冷却到 0°C，并且可以使用 RBF 的加料漏斗在 15 分钟内将丙烯酸酰氯(1.38 克, 0.015 摩尔)滴加到混合物中。保持 1 小时后，可以加入 10 mL H₂O 并且可以观察到两相。可以从混合物中倾析出水，有机相用 MgSO₄ 干燥，用气相色谱/质谱分析证实质量为 283 的新峰。

示例性的 R_F-Q_M 如



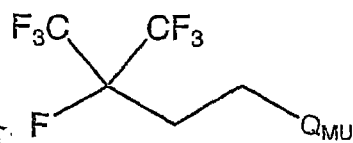
可以以溶液

形式提供，并且与另一



或其它化合物

共轭和/或聚合，形成配合物，如低聚物，其可以包含 R_F-Q_{MU} ，其中 Q_{MU} 表示配合物的其余部分。例如并且仅作为示例，可以将 R_F -单体溶液提供至基质并且例如通过蒸发溶液的溶剂使其配合，形成包含 R_F -单体单元的配合物。将这些溶液提供于基质如玻璃、尼龙和/或棉花并且使得 R_F -单体成为配合物的一部分，如基质的涂层。



可以采用使用二碘甲烷和水作为探测液体的标准 Fowkes 方法，以及使用辛烷、癸烷、十四烷和十六烷作为探测液体的表面能分析的 Zisman 方法，确定配合物的表面能。可以采用 Kruss Drop Shape Analysis 系统，确定 Zisman 探测液体以及 Fowkes 探测液体液滴的接触角。包含 R_F-Q_p 单体单元的配合物的表面能数据示于下面的表 26-35 中。

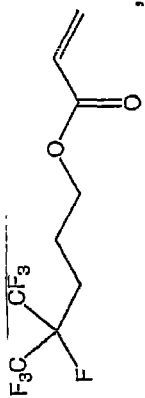
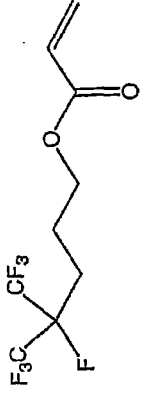
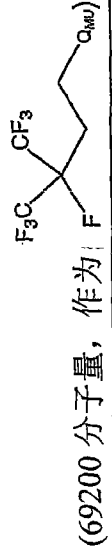
表 26 施加于尼龙织物的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 单体(23700 分子量, 作为 	19.57	19.91	0.71	19.20	3.56	
 单体 	19.77	20.04	0.75	19.29	3.72	

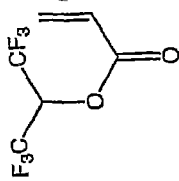
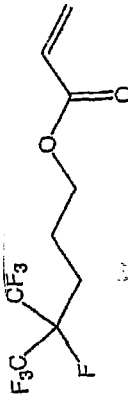
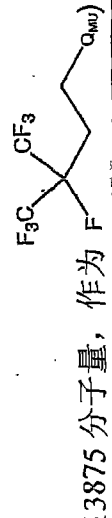
表 26 施加于尼龙织物的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 ，单体(11700 分子量， 作为配合物)	20.28	20.72	1.05	19.66	5.09	
 ，单体	20.75	21.28	1.27	20.01	5.96	
 (13875 分子量，作为 F	20.81	21.94	1.82	20.12	8.28	

表 26 施加于尼龙织物的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
iii (28500 分子量, 作为 						

表 27 施加于清洁玻璃的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
单体(23700 分子量, 作为	20.07	20.33	0.85	19.48	4.16	
单体 (69200 分子量, 作为	20.29	20.70	0.87	19.82	4.22	

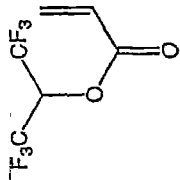
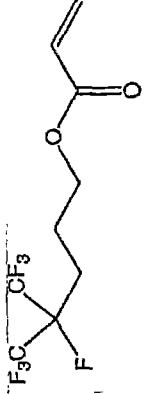
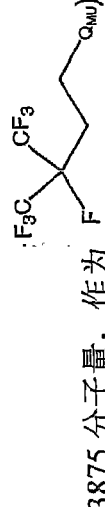
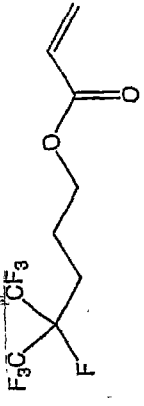
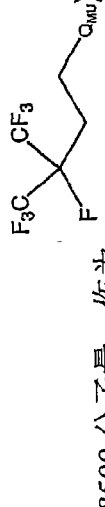
表 27 施加于清洁玻璃的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
	20.85	21.25	1.17	20.08	5.49	
单体(11700 分子量, 作为配合物) 						
单体 	21.22	21.78	1.39	20.39	6.38	
(13875 分子量, 作为 						
单体 	21.28	22.24	2.13	20.11	9.56	
(28500 分子量, 作为						

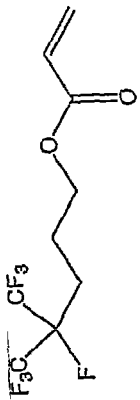
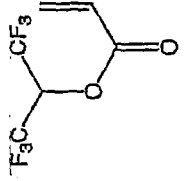
表 28 浸渍入清洁玻璃中的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 来自 70% (wt/wt)单体/30% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液	20.63	20.68	1.11	19.57	5.37	
 来自 70% (wt/wt) 单体/30% (wt/wt) 甲基丙烯酸甲酯溶液	20.84	20.97	1.25	19.72	5.96	

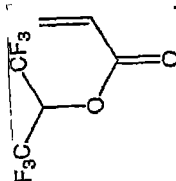
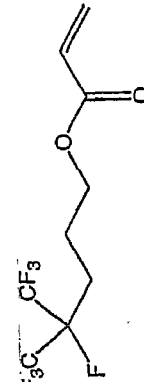
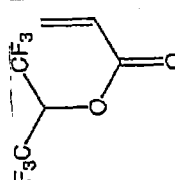
表 28 浸渍入清洁玻璃中的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 来自 70% (wt/wt) 单体 /30% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液	21.02	21.08	1.33	19.75	6.32	
 来自 30% (wt/wt) 单体/70% (wt/wt) 甲基丙 烯酸月桂酯溶液	21.30	21.37	1.45	19.92	6.8	
 来自 30% (wt/wt)	21.66	22.06	1.73	20.33	7.82	

表 28 浸渍入清洁玻璃中的配合物的表面能性质					
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)
单体/70% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液					

表 29 尼龙织物上的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 来自 70% (wt/wt) 单体/30% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液	20.06	20.16	0.83	19.33	4.11	
 来自 70% (wt/wt) 单体/30% (wt/wt) 甲基丙烯酸甲酯溶液	20.37	20.43	0.95	19.48	4.67	
 来自 70% (wt/wt) 单体	20.47	20.59	1.04	19.56	5.03	

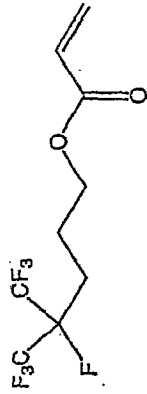
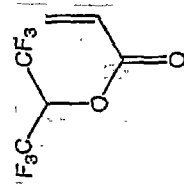
表 29 浸渍入清洁玻璃中的配合物的表面能性质						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
/30% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液						
	20.69	20.88	1.19	19.68	5.70	
来自 30% (wt/wt) 单体/70% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯溶液						
	21.34	21.61	1.62	20.00	7.48	
来自 30% (wt/wt) 单体/70% (wt/wt) 甲基丙烯酸甲酯溶液						

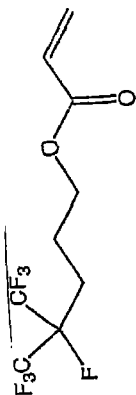
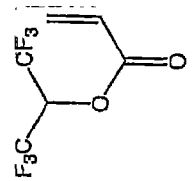
表 30 棉织物上的配合物的表面能性质					
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (% (wt/wt))
 来自 98% (wt/wt) 单体/2% (wt/wt) 丙烯酸-2-羟基乙酯溶液	20.10	20.11	0.77	19.34	3.82
 来自 98% (wt/wt) 单体/2% (wt/wt) 丙烯酸-2-羟基乙酯溶液	20.30	20.32	0.90	19.42	4.45

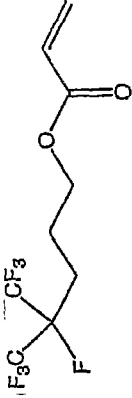
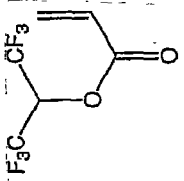
表 31 棉织物上的配合物的表面能性质 (可以制备 87.5% (wt/wt)、6.5% (wt/wt) 1,2,3,4-丁烷四羧酸和 6.0% (wt/wt)次磷酸钠混合物， 涂覆到棉花上并且在 180°C 下烘焙 2 分钟)						
单体	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)	
 来自 28% (wt/wt)单体/70% (wt/wt) 甲基丙 烯酸月桂酯/2% (wt/wt) HEA 溶液	21.30	21.38	1.63	19.75	7.61	
 28% (wt/wt) 单 体 /70% (wt/wt) 甲基丙烯酸月桂酯/2% (wt/wt) HEA 溶液	21.46	21.58	1.72	19.86	7.99	

表 32 尼龙上的配合物的表面能性质

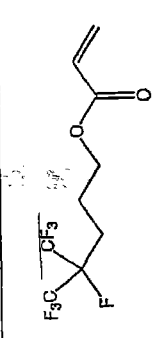
单体		Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)
 % (wt/wt)	甲基丙烯酸 月桂酯 % (wt/wt)					
	25	21.24	21.35	1.60	19.75	7.51
	20	21.34	21.49	1.69	19.80	7.85
	15	21.56	21.74	1.77	19.69	8.16
	10	21.95	22.10	1.93	20.18	8.71
	5	22.90	23.01	2.35	20.67	10.21
	4	23.20	23.37	2.54	20.83	10.87
	3	23.53	23.67	2.68	20.99	11.31
	2	23.87	24.01	2.85	21.26	11.86
	1	24.29	24.45	3.08	21.38	12.58

表 33 尼龙上的配合物的表面能性质

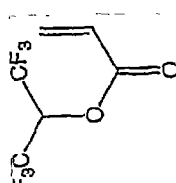
表 33 尼龙上的配合物的表面能性质						
单体		Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)
 % (wt/wt)	甲基丙烯酸月桂酯 % (wt/wt)					
	25	21.41	21.58	1.72	19.86	7.99
	20	21.70	21.85	1.84	20.02	8.40
	15	22.01	22.16	1.98	20.18	8.92
	10	22.58	22.72	2.22	20.50	9.77
	5	23.42	23.57	2.63	20.94	11.16
	4	23.64	23.80	2.75	21.05	11.57
	3	23.90	24.04	2.88	21.16	11.98
2	24.23	24.38	3.06	21.32	12.54	
1	24.62	24.76	3.28	21.49	13.23	

表 34 玻璃上的配合物的表面能性质

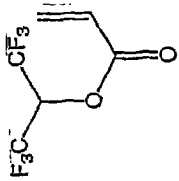
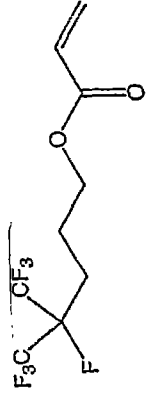
单体						
	甲基丙烯酸月桂酯 % (wt/wt)	Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)
	25	21.76	21.92	1.85	20.07	8.45
	20	21.89	22.06	1.91	20.15	8.67
	15	22.12	22.26	2.02	20.24	9.07
	10	22.50	22.66	2.19	20.47	9.64
	5	23.39	23.55	2.63	20.93	11.15
	4	23.79	23.88	2.80	21.08	11.73
	3	24.03	24.21	2.93	21.29	12.08
	2	24.40	24.56	3.13	21.43	12.73
	1	24.92	25.03	3.37	21.66	13.45

表 35 玻璃上的配合物的表面能性质

单体		Zisman 表面能 (mJ/m ²)	Fowkes 表面能 (mJ/m ²)	极性组分 (mJ/m ²)	分散性组分 (mJ/m ²)	表面极性 (%)
 % (wt/wt)	甲基丙烯酸 月桂酯 % (wt/wt)					
	25	21.99	22.11	1.94	20.18	8.75
	20	22.26	22.37	2.10	20.28	9.37
	15	22.56	22.67	2.23	20.44	9.84
	10	23.07	23.26	2.49	20.77	10.70
	5	24.01	24.17	2.89	21.28	11.96
	4	24.19	24.30	3.04	21.26	12.53
	3	24.42	24.56	3.15	21.41	12.83
	2	24.72	24.91	3.30	21.61	13.25
	1	25.21	25.37	3.55	21.02	13.99

可以将 R_F -单体与其它单体结合, 然后结合到纸材料的结构中或者用于处理纸材料。还可以使用 R_F -单体制备聚合物溶液。可以将聚合物溶液稀释到某一百分比的水性或非水性溶液, 然后涂覆到将要处理的基质如纸板上。

还可以如美国专利 4,147,851 所述(该专利通过引用结合在此), 将 R_F -单体与共聚单体结合到共聚物中, 所述的共聚单体如二烷基氨基烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺单体, 及其季铵或氧化胺形式的胺盐。 R_F -单体的通式可以是 $R_FqO_2CC(R)=CH_2$, 其中 R 是 H 或 CH_3 , q 是含有 1 至 15 个碳原子的亚烷基, 含有 3 至 15 个碳原子的羟基亚烷基, 或者 $C_nH_{2n}(OC_qH_{2q})_m$ -, $-SO_2NR_1(C_nH_{2n})$ -或 $-CONR_1(C_nH_{2n})$ -, n 为 1 至 15, q 为 2 至 4, 并且 m 为 1 至 15。用于与丙烯酸酯和 R_F -单体形成共聚物的单体包括含有胺官能团的那些。可以将这些共聚物稀释成溶液, 并且涂覆或者直接结合到将要处理的基质如纸张中或其上。

根据美国专利 4,366,299 所述(该专利通过引用结合在此), R_F -单体还可以用于形成丙烯酸酯聚合物或其它丙烯酸酯单体。如所述, 可以将 R_F -单体结合到纸制品中或者涂覆其上。

例如, 可以将 R_F -单体、丙烯酸酯和/或丙烯酸类涂覆到地毯成品中, 或者在地毯纤维成品织成地毯之前, 结合到地毯纤维成品中。可以采用标准的纺织品整理方法将 R_F -单体涂覆到地毯上, 已知的如浸轧, 其中让地毯通过含有 R_F -单体和例如蜡、水和/或其它添加剂如非再湿表面的溶液。然后将地毯通过轧辊, 以在拉幅机上干燥之前控制附加速率。还可以通过纤维与含有异氰酸酯官能团的 R_F -中间体例如 R_F -异氰酸酯的反应, 将 R_F -单体结合到纤维中。

还可以将 R_F 部分结合到用于处理石灰质和/或硅质微粒材料的材料中。例如, 可以如美国专利 6,383,569 所述(该专利通过引用结合在此), 将 R_F -单体结合到共聚物中, 其中共聚物可以是处理这些材料的配方的一部分, 或者本身用于处理这些材料。 R_F -单体可以具有通式 $R_F-Q-A-C(O)-C(R)=CH_2$, 其中 R_F 如上所述, R 是 H 或 CH_3 , A 是 O 、 S 或 $N(R_1)$, 其中 R_1 是 H 或含有 1 至 4 个碳原子的烷基, Q 是含有 1 至 15 个碳原子的亚烷基, 含有 3 至 15 个碳原子的羟基亚烷基, $-C_nH_{2n}(OC_qH_{2q})_m$ -, $-SO_2NR_1(C_nH_{2n})$ -或 $-CONR_1(C_nH_{2n})$ -, 其中 R_1 是 H 或含有 1 至 4 个碳原子

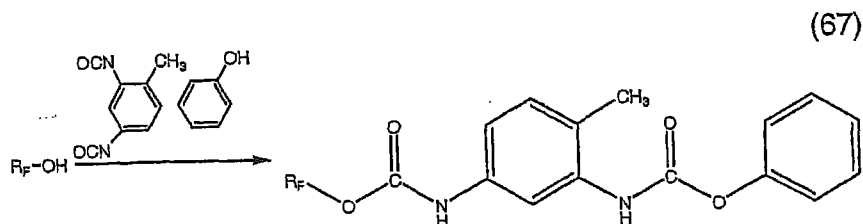
的烷基, n 为 1 至 15, q 为 2 至 4, 并且 m 为 1 至 15。

可以使用 R_F -组分和含有 R_F 部分的混合物处理包括硬表面类建筑材料的基质, 如砖, 石头, 木材, 混凝土, 陶瓷, 瓦, 玻璃, 灰泥, 石膏, 干式墙, 碎料板和刨花板。这些组分和混合物可以单独使用, 或者与渗透助剂如非离子表面活性剂组合使用。可以用已知的方法, 例如浸渍, 注入, 浮现, 刷涂, 滚压或喷射, 将这些组分涂覆到石灰质和/或硅质建筑工程材料的表面上。可以通过喷射将这些组分涂覆到将要保护的表面上。合适的喷射设备是可商购的。用压缩空气喷雾器的喷射是应用于特殊基质的一种示例性方法。美国专利 6,197,382 和 5,674,961 还描述了涂覆和使用聚合物溶液的方法, 这些专利通过引用结合在此。

在制备具有含 R_F 的组分的溶液的一种示例性方法中, 可以将含有甲基-环氧化物官能团的 R_F -中间体与单羧酸链烯酸缩合, 制备不饱和的 R_F -酯(未示出)。制备这些种类的不饱和酯的示例性方法描述于美国专利 5,798,415 中, 该专利通过引用结合在此。可以根据美国专利 4,478,975 (该专利通过引用结合在此), 制备其它的酯。这些溶液的组分还可以包含二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯, 并且如美国专利 6,120,892 所述 (该专利通过引用结合在此), 这些组分可以应用于有机和无机溶剂。如美国专利 5,629,372 所述 (该专利通过引用结合在此), R_F -单体还可以与其它单体组合生成共聚物, 或者与酰氨基和硫单体在溶液中制备共聚物。

采用美国专利 4,043,923 作为一个示例性的反应方案(未示出), 含有胺官能团的 R_F -中间体还可以与四氯邻苯二甲酸酐反应。美国专利 4,043,923 通过引用结合在此。反应产物可以与地毯清洗溶液混合以提供拒污性。

参照下面的方案(67), 可以由 R_F -中间体制备包含 R_F 部分的氨基甲酸酯。



可以按照美国专利 5,827,919 所述的一般反应顺序(该专利通过引用结合在此);将 R_F -中间体(R_F -OH)与 1,6-己二异氰酸酯聚合物(DESMODUR N-100)结合,制备氨基甲酸酯。如美国专利 4,113,748 所述(该专利通过引用结合在此),制备氨基甲酸酯的另一方法包括将 R_F -中间体(R_F -SCN)与表氯醇反应以生成"双尾的(twin tailed)" R_F -中间体,该 R_F -中间体可以与二异氰酸酯和/或氨基甲酸酯预聚物反应(未示出)。然后将含有 R_F 基团的氨基甲酸酯作为添加剂而结合到组合物如乳胶漆。美国专利 5,827,919 描述了使用这些氨基甲酸酯的方法,该专利通过引用结合在此。可以使用 R_F -氨基甲酸酯和聚氨酯来处理基质,如地毯,绸缎,室内装潢,汽车,遮篷织物和雨衣。示例性的 R_F -氨基甲酸酯如 R_F -Q_u 可以包括但不限于下面表 36 所列的那些。

表 36 示例性的 R_F-氨基甲酸酯

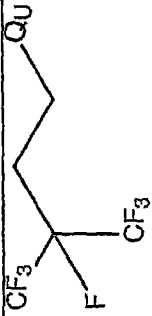
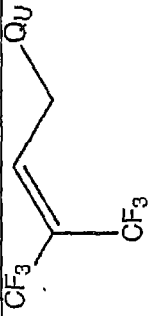
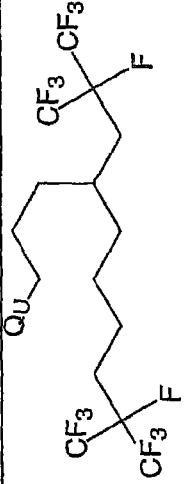
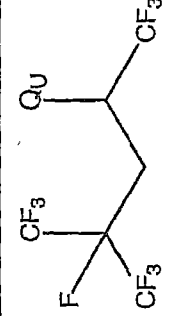
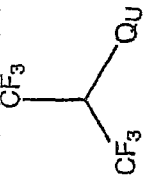
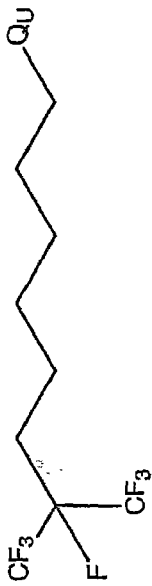
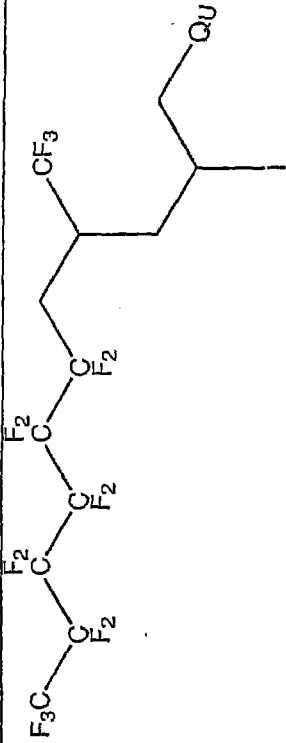
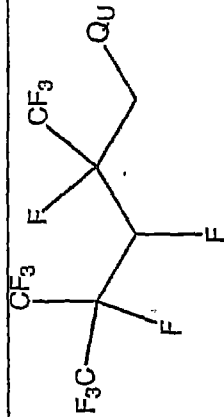
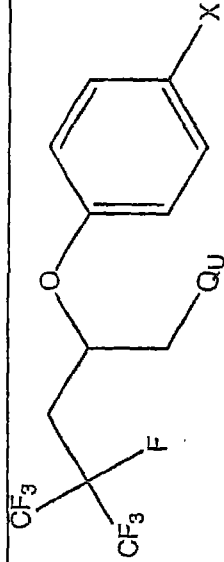
	
	
	
	
	

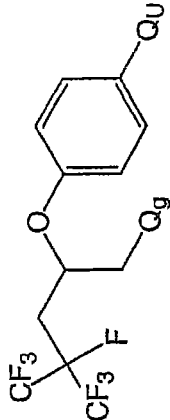
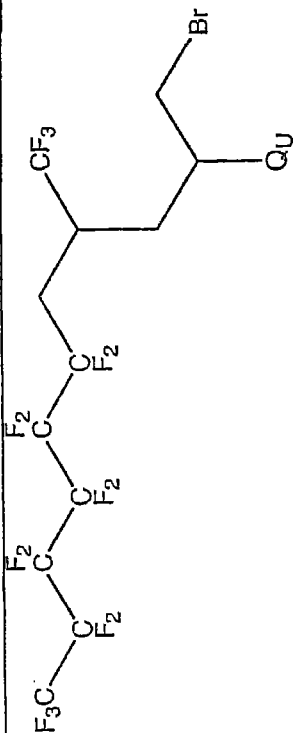
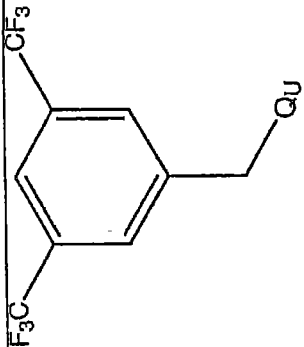
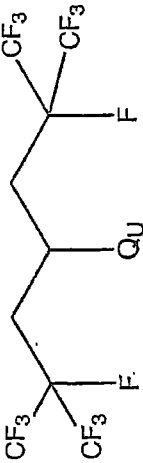
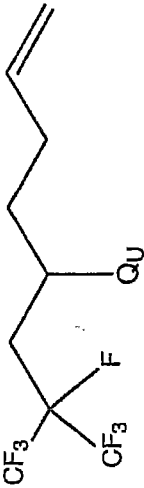
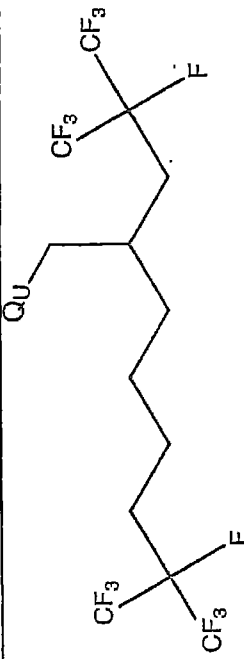
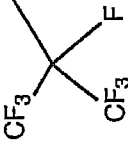
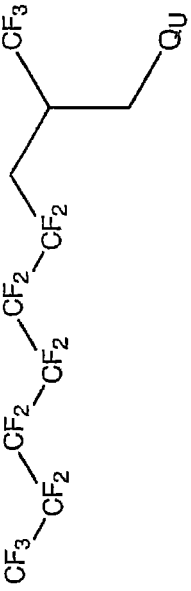
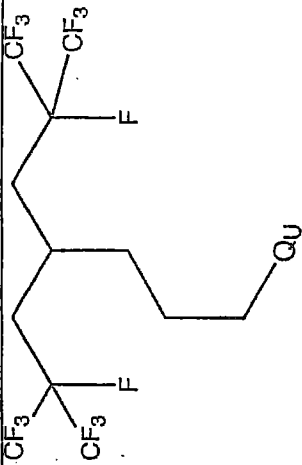
表 36 示例性的 R ₁ -氨基甲酸酯	
	
	
	
	

表 36 示例性的 R_F-氨基甲酸酯



如在美国专利 6,486,245 中所述(该专利通过引用结合在此), R_F 部分还可以作为酸与胺和季铵聚合物配合(未示出)。

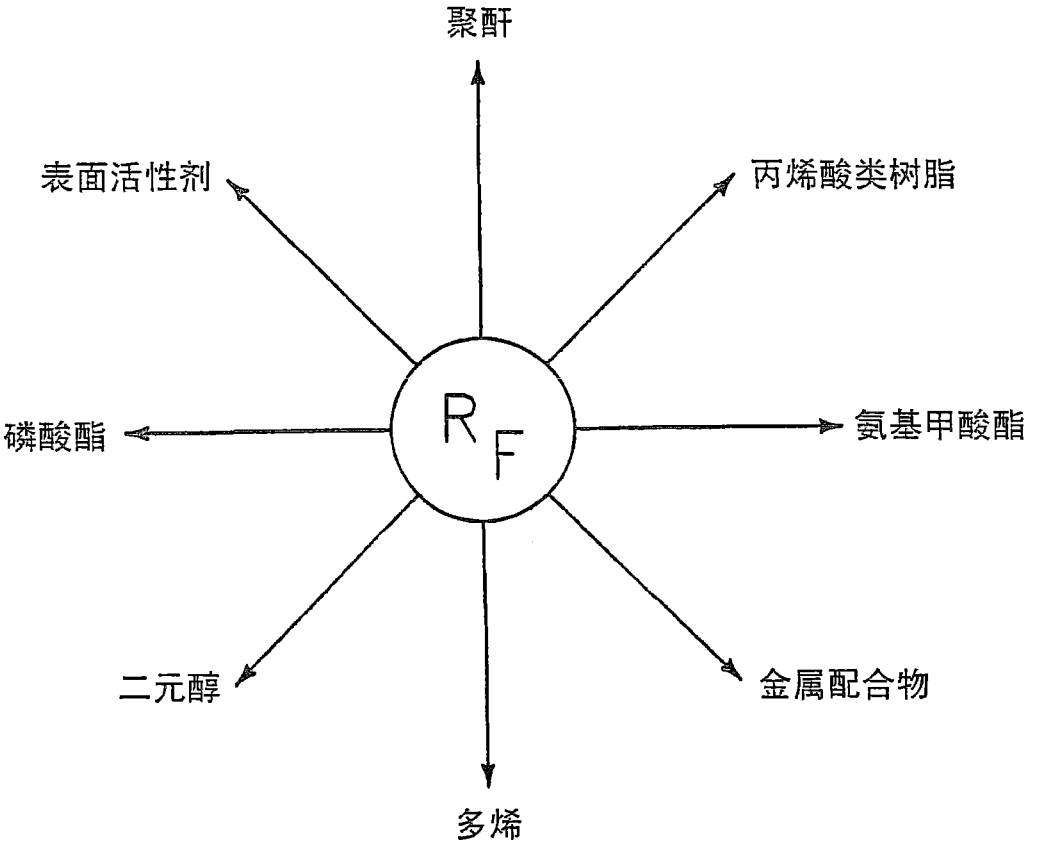


图 1

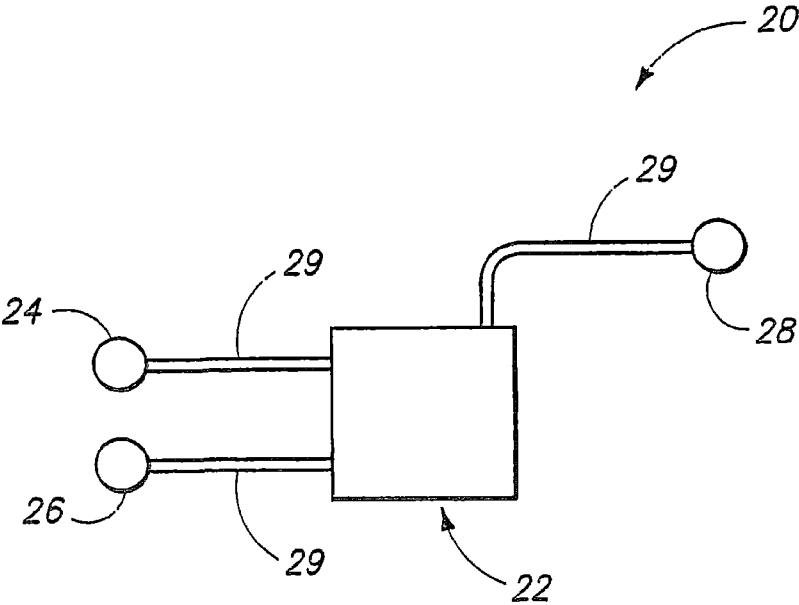


图 2

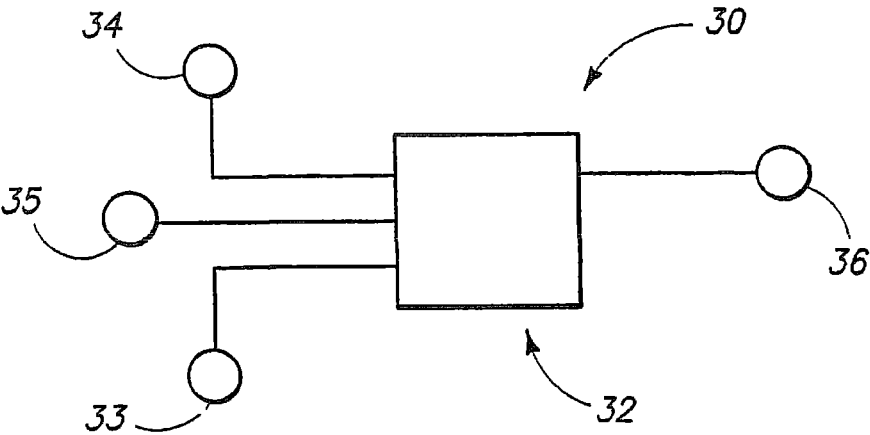


图 3

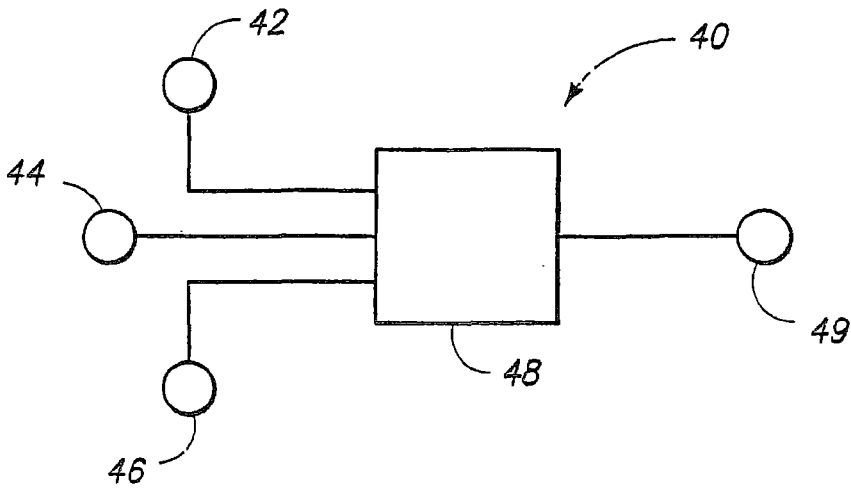


图 4

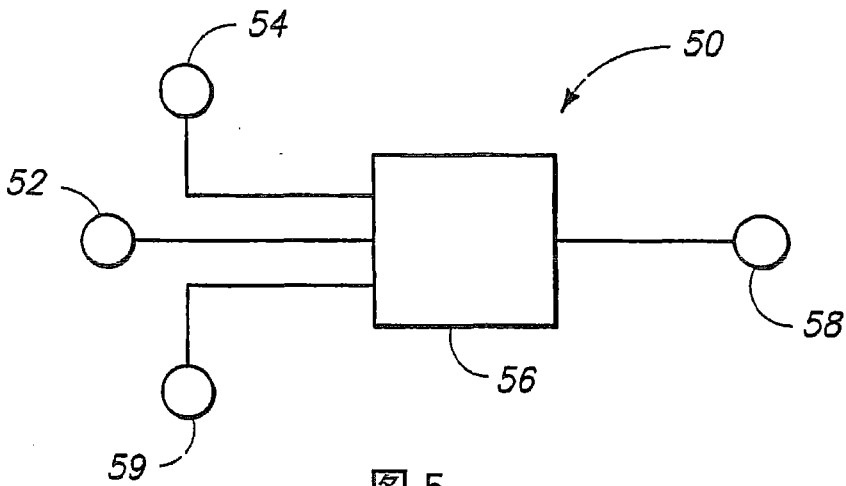


图 5

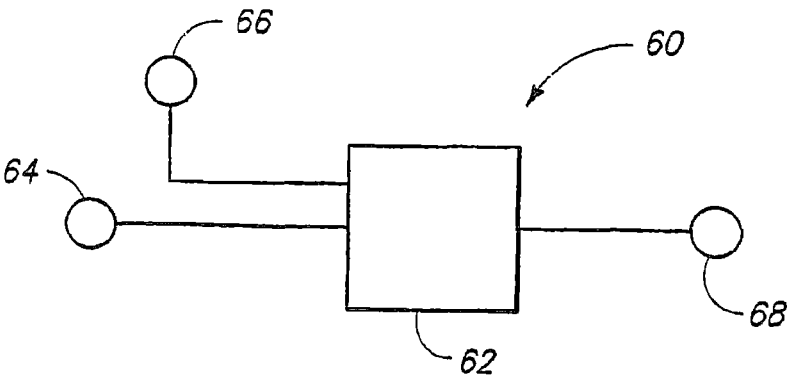


图 6

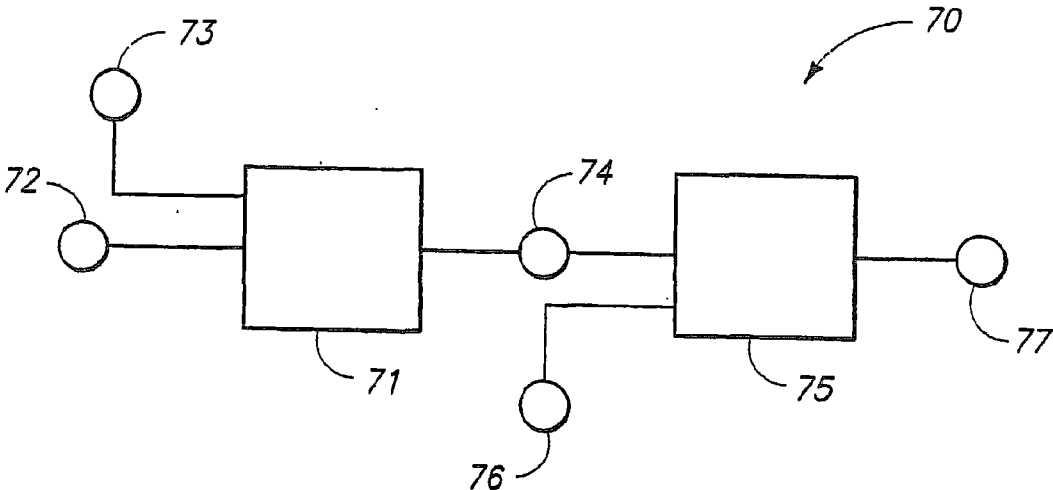


图 7

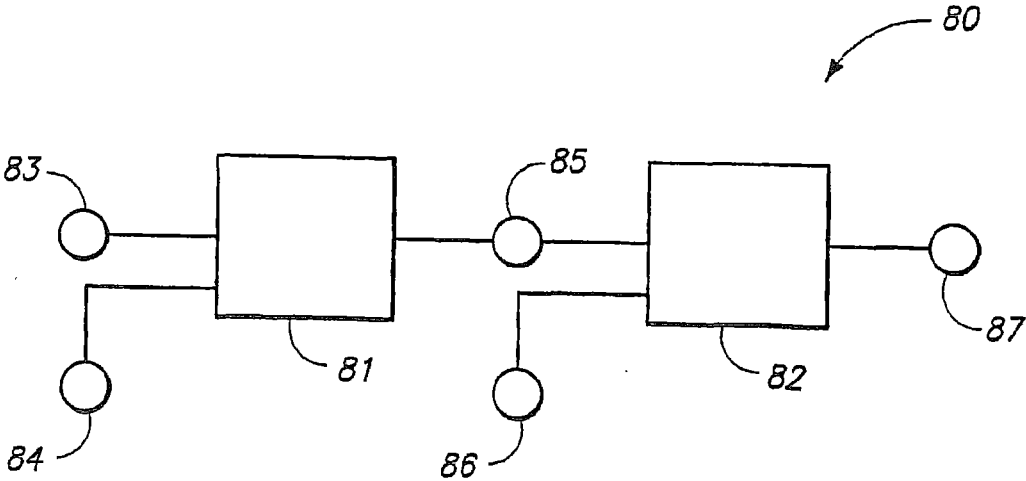


图 8