



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101321787 B

(45) 授权公告日 2012.01.04

(21) 申请号 200680045106.7

C08F 2/38(2006.01)

(22) 申请日 2006.11.22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0524483.5 2005.12.01 GB

CN 1102041 A, 1995.04.26, 说明书第1-28页.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.30

US 5043464 A, 1991.08.27, 说明书第1栏第57行-第10栏第11行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045223 2006.11.22

US 5929290 A, 1999.07.27, 说明书第1栏第14行-第10栏第14行.

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/064548 EN 2007.06.07

US 4089804 A, 1978.05.16, 说明书第1栏第50行-第9栏第8行.

审查员 沙柯

(73) 专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 弗兰斯·A·奥德纳特

鲁道夫·J·达姆斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司  
责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08F 14/18(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

氟化表面活性剂

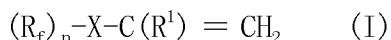
(57) 摘要

本发明提供了包含氟化单元和亲水性非氟化单元的氟化表面活性剂，其中所述氟化表面活性剂可通过以下步骤获得：(i) 以下物质的自由基聚合反应：(a) 一种或多种具有通式(I)结构的氟化单体： $(R_f)_n-X-C(R^1)=CH_2$  (I) 其中 Rf 代表全氟化聚醚基团，X 代表化学键或连接基团，R1 代表氢原子或含有 1 至 4 个碳原子的烷基，并且 n 为 1 或 2；和 (b) 至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体；和 (ii) 当存在时，将所述前体转变成相应的亲水性基团。

1. 一种包含氟化单元和亲水性非氟化单元的氟化表面活性剂, 其中所述氟化表面活性剂通过以下步骤获得:

(i) 以下物质的自由基聚合反应:

(a) 一种或多种具有通式(I)的氟化单体:



其中  $R_f$  代表全氟化聚醚基团,  $X$  代表  $-COO-L^2-$  或  $-CONR^a-L^2-$ ,  $R^1$  代表氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且  $n$  为 1, 和其中  $L^2$  代表二价连接基团, 并且  $R^a$  为氢或含有 1 至 4 个碳原子的烷基; 和

(b) 至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体; 和

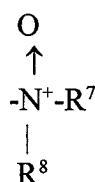
(ii) 当存在时, 将所述前体转变成相应的亲水性基团。

2. 根据权利要求 1 所述的氟化表面活性剂, 其中所述亲水性基团选自由下列物质组成的组: 非离子基团、阳离子基团、阴离子基团以及它们的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的氟化表面活性剂, 其中所述亲水性基团为包含聚氧化烯单元的非离子基团, 其中聚氧化烯单元的亚烷基部分具有 2、3 或 4 个碳原子。

4. 根据权利要求 2 所述的氟化表面活性剂, 其中所述亲水性基团为  $-SO_3M'$  或  $-COOM'$ , 其中  $M'$  为氢、金属阳离子、铵或质子化的叔胺。

5. 根据权利要求 2 所述的氟化表面活性剂, 其中所述亲水性基团为铵基或对应以下化学式的氧化氨基:



其中  $R^7$  和  $R^8$  独立地为  $C_{1-6}$  烷基、被卤素取代的  $C_{1-6}$  烷基、 $C_{1-6}$  烷氧基、 $NO_2$  或  $CN$ , 或者  $R^7$  和  $R^8$  可合起来形成包含一个或多个其它杂原子并且可被一个或多个  $C_{1-6}$  烷基取代的 5 至 7 元环。

6. 根据权利要求 1 所述的氟化表面活性剂, 其特征进一步在于以下特征中的至少一种:(a) 所述氟化表面活性剂具有至少 1000g/mol 的重均分子量; 或 (b) 所述氟化表面活性剂具有不超过 100000g/mol 的重均分子量。

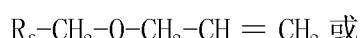
7. 包含有机或含水液体的组合物, 具有分散或溶解在其中的根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的氟化表面活性剂。

8. 一种改变液体介质表面能和 / 或界面自由能的方法, 所述方法包括 1) 提供液体介质, 和 2) 将根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的氟化表面活性剂掺入到其中。

9. 一种包含氟化单元和亲水性非氟化单元的氟化表面活性剂, 其中所述氟化表面活性剂通过以下步骤获得:

(i) 以下物质的自由基聚合反应:

(a) 一种或多种具有如下通式的氟化单体:



其中  $R_f$  代表全氟化聚醚基团,

- (b) 至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体；和
- (ii) 当存在时，将所述前体转变成相应的亲水性基团。

## 氟化表面活性剂

[0001] 本发明涉及衍生自氟化单体和至少一种非氟化单体的新型氟化表面活性剂，所述氟化单体具有全氟化聚醚基团，所述非氟化单体具有至少一个亲水性基团或其前体。已发现，所述表面活性剂可高效和有效地降低包含有机溶剂和 / 或水的液体介质的表面能。

[0002] 氟化表面活性剂是已知的，并且一般性描述于 E. Kiss 的“Fluorinated Surfactants”(Surfactants Science Series, 第 50 卷, Marcel Dekker, New York 1994) 中。包括衍生自氟化聚醚的那些在内的氟化表面活性剂还描述于美国专利 No. 3, 644, 492 ; No. 3, 798, 265 ;No. 3, 555, 089 ;No. 3, 621, 059 ;No. 3, 944, 610 和 No. 3, 536, 710 中。随着环境意识的不断增强，本领域公开的氟化聚醚，特别是已公开用作表面活性剂的那些，在基于上述聚醚的组合物的环境特性和影响方面可能不再能够满足当今的期望。所述氟化表面活性剂的尤其期望的环境特性是，其基本上不含从活体体内缓慢消除的氟化组分。另外，期望所述氟化表面活性剂在正常使用和储存条件下具有足够的稳定性，使得它们不会分解成从活体体内缓慢消除的氟化组分。

[0003] 最近，衍生自氟化聚醚（更具体地讲，衍生自六氟环氧丙烷的氟化聚醚）混合物的表面活性剂描述于 US 2005/096244 中。分子量介于 750g/mol 至 5000g/mol 之间的上述表面活性剂被描述为具有良好的或极好的环境特性，同时具有良好的或极好的表面活性剂特性。

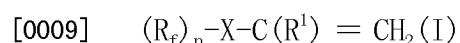
[0004] 仍需要发现另外有益的氟化表面活性剂，特别是环境友好并且高效和有效地广泛用于多种应用中的氟化表面活性剂。优选的是，上述氟化表面活性剂具有高分子量，同时在有机溶剂和水中具有高溶解度。

[0005] 有利地是，所述氟化表面活性剂易于以高性价比和便利的方式来制备。

[0006] 在一个方面，本发明提供了一种包含氟化单元和亲水性非氟化单元的氟化表面活性剂，其中所述氟化表面活性剂可通过以下步骤获得：

[0007] (i) 以下物质的自由基聚合反应：

[0008] (a) 一种或多种具有通式 (I) 结构的氟化单体：



[0010] 其中  $\text{R}_f$  代表全氟化聚醚基团， $\text{X}$  代表化学键（当  $n$  为 1 时）或连接基团， $\text{R}^1$  代表氢原子或含有 1 至 4 个碳原子的烷基，并且  $n$  为 1 或 2；和

[0011] (b) 至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体；和

[0012] (ii) 当存在时，将所述前体转变成相应的亲水性基团。

[0013] 术语“表面活性剂”是指当以低浓度存在于体系中时，具有吸附在体系表面或界面上的特性并且具有显著程度地改变这些表面表面或界面自由能特性的物质 (Milton J. Rosen, “Surfactants and Interfacial Phenomena”第二版, John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, 第 1 页)。已发现，根据本发明的氟化表面活性剂具有这些特性。在一个方面，本发明提供了一种改变液体介质表面能和 / 或界面自由能的方法，所述方法包括提供液体介质，并且将如本文所述的氟化表面活性剂掺入到所述介质中。

[0014] 在另一方面，本发明提供了一种包含有机或含水液体的组合物，在所述液体中分

散或溶解了如上所定义的氟化表面活性剂。

[0015] 在一个具体的方面,本发明提供了一种氟化表面活性剂,其中所述全氟聚醚基团对应以下通式:

[0016]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_k\text{CF}(\text{CF}_3)-$

[0017] 其中 k 具有至少为 1 的值。

[0018] 已经发现,上述氟化表面活性剂具有良好或极好的环境特性,同时具有良好或极好的表面活性剂特性。具体地讲,所述表面活性剂特性是典型的,使得所述表面活性剂可广泛地用于多种应用中。此外,所述表面活性剂通常可在无处理困难的情况下制得。

[0019] 根据本发明的氟化表面活性剂可通过一种或多种包含全氟化聚醚基团的氟化单体与至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体的自由基聚合反应来获得。“全氟化聚醚基团”是指由碳和氟组成并且含有至少两个醚键的氟化聚醚基团。

[0020] 可用于合成根据本发明的氟化表面活性剂的氟化单体可由以下化学式表示:

[0021]  $(\text{R}_f)_n-\text{X}-\text{C}(\text{R}^1) = \text{CH}_2 \quad (\text{I})$

[0022] 其中  $\text{R}_f$  代表全氟化聚醚基团,  $\text{R}^1$  代表氢原子或含有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且  $n$  为 1 或 2。 $\text{X}$  是化学键或通常为非氟化的连接基团。连接基团的实例包括  $*-\text{CH}_2-\text{L}^1-$ 、 $*-\text{COO}-\text{L}^2-$ 、 $*-\text{CONR}^a-\text{L}^2-$ , 其中  $\text{L}^1$  代表化学键或二价连接基团,  $\text{L}^2$  代表二价连接基团, 并且  $\text{R}^a$  为氢原子或含有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且 \* 表示化学式 (I) 中所述连接基团与基团  $\text{R}_f$  的连接位置。二价连接基团  $\text{L}^1$  的实例包括氨基、酰氨基、羧基、羰基、可被取代的芳基以及可被取代和 / 或可被一个或多个杂原子或酰氨基、羧基、尿烷基或羰基间杂的亚烷基。二价连接基团  $\text{L}^2$  的实例包括可被取代的芳基以及可被取代和 / 或可被一个或多个杂原子或酰氨基、羧基、尿烷基或羰基间杂的亚烷基。尤其适宜的连接基团  $\text{X}$  包括  $*-\text{CONR}^a-\text{L}^2-$ , 其中  $\text{R}^a$  为氢, 并且  $\text{L}^2$  包含被羧基取代的亚烷基。

[0023] 在一个实施例中, 具有化学式 (I) 结构的氟化单体中的全氟化聚醚基团  $\text{R}_f$  对应以下化学式结构:

[0024]  $\text{R}_f^1-\text{O}-(\text{R}_f^2)_z(\text{R}_f^3)_q-$

[0025] 其中  $\text{R}_f^1$  代表全氟化烷基,  $\text{R}_f^2$  代表由含有 1、2、3 或 4 个碳原子的全氟化亚烷氧基或上述全氟化亚烷氧基混合物组成的全氟化亚烷氧基, 并且  $z$  至少为 1,  $\text{R}_f^3$  代表全氟化亚烷基, 并且  $q$  为 0 或 1。上述化学式中的全氟化烷基  $\text{R}_f^1$  可以是直链或支链的, 并且可以包含 1 至 10 个碳原子, 例如 1 至 6 个碳原子。代表性的全氟化烷基是  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。 $\text{R}_f^3$  是通常含有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的全氟化亚烷基。例如,  $\text{R}_f^3$  为  $-\text{CF}_2-$  或  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 。全氟化聚亚烷氧基  $\text{R}_f^2$  的实例包括:  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 。

[0026] [0027] 全氟化聚亚烷氧基可由相同的全氟化亚烷氧基单元构成, 或者由不同的全氟化亚烷氧基单元混合物构成。当全氟化聚亚烷氧基由不同的全氟化亚烷氧基单元构成时, 它们可以无规构造、交替层叠构造的形式存在, 或者它们作为嵌段而存在。上述化学式中全氟化聚亚烷氧基部分  $(\text{R}_f^2)_z$  的典型性实例包括:

[0028]  $-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_r-$  ;  $-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_s-$  ;  $-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_i[\text{CF}_2\text{O}]_j-$  和  $-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_1-\text{[CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_a-$ ; 其中  $r$  是 4 至 25 的整数,  $s$  是 1 至 25 的整数, 并且  $i$ 、 $1$ 、 $a$  和  $j$  分别是 2 至 25 的整数。

[0029] 在本发明的一个具体实施例中，所述全氟化聚醚基团符合以下通式结构：

[0030]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_k\text{CF}(\text{CF}_3)-$

[0031] 其中 k 具有至少为 1 的值。具有上述化学式结构的全氟化聚醚基团可方便地衍生自六氟环氧丙烷的低聚反应，并且从环境观点上看是尤其适宜的。

[0032] 在一个尤其适当的实施例中，k 是 3 至 25 的整数，并且相应的全氟化聚醚基团具有至少 750g/mol 的分子量。

[0033] 从而，在本发明的一个具体实施例中，所述氟化单体对应以下化学式结构：

[0034]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_k\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{X}-\text{C}(\text{R}^1) = \text{CH}_2$  (Ia)

[0035] 其中 k 具有至少为 1 的值， $\text{R}^1$  代表氢或含有 1 至 4 个碳原子的烷基， $\text{X}$  为如上定义的二价连接基团。

[0036] 根据化学式 (Ia) 结构的氟化单体混合物可用于聚合反应中以形成氟化表面活性剂。优选地，氟化单体或氟化单体混合物中大部分或所有的全氟化聚醚基团具有至少 750g/mol 的分子量。在氟化单体或氟化单体混合物以及相应的氟化表面活性剂中，优选不超过 10 重量%，更优选不超过 5 重量%，最优选不超过 1 重量% 的全氟化聚醚基团具有小于 750g/mol 的分子量。

[0037] 根据化学式 (I) 和 / 或 (Ia) 结构的氟化单体实例包括：

[0038]  $\text{R}_f-\text{CONR}''-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{COC}(\text{R}') = \text{CH}_2$

[0039]  $\text{R}_f-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{R}') = \text{CH}_2$

[0040]  $\text{R}_f-\text{CONR}''-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}(\text{R}') = \text{CH}_2$

[0041]  $\text{R}_f-\text{CONR}''-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{CONHCO}-\text{C}(\text{R}') = \text{CH}_2$

[0042]  $\text{R}_f-\text{CONR}''-(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{CONHC(Me)}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C(Me)} = \text{CH}_2$

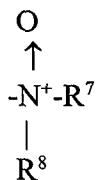
[0043]  $\text{R}_f-\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}(\text{R}') = \text{CH}_2$

[0044] 其中 m : 2、3、4、6、8、10、11； $\text{R}''$ ：氢、甲基、乙基、丙基、丁基、己基，并且  $\text{R}'$  为 H 或甲基；Me：甲基； $\text{R}_f$  具有如上定义的含义，并且优选为  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_k\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 。

[0045] 通过由例如酸、酯、醇或酸性卤化物封端的全氟化聚醚作为起始原料，并且与适当的反应物反应以引入烯键不饱和基团和连接基团 X，易于获得具有上述化学式 (I) 和 (Ia) 结构的氟化单体。这些反应是本领域内的技术人员熟知的，并且引入烯键不饱和基团和连接基团 X 的适宜反应和反应物的实例可见于例如 EP 870 778 中。例如，下表列出了可由酸、酸性氟化物或酯封端的全氟化聚醚与指定反应物的反应获得的一些  $-\text{X}-\text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$  端基：

[0046]	反应物
[0047]	$-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-\text{OOCH}=\text{CH}_2$
[0048]	1) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHOH}$ 2) 烯丙酰氯
[0049]	$-\text{CONHCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
[0050]	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
[0051]	$-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
[0052]	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
[0053]	1) 用 $\text{LiAlH}_4$ 还原成 $\text{CH}_2\text{OH}$ 2) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
[0054]	$-\text{CH}_2\text{OOCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
[0055]	1) 用 $\text{LiAlH}_4$ 还原成 $\text{CH}_2\text{OH}$ 2) 甲基烯丙酰氯

- [0056]  $-\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$  1) 用  $\text{LiAlH}_4$  还原成  $\text{CH}_2\text{OH}$   
 [0057] 2)  $\text{OCN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- [0058] 具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体
- [0059] 包括例如含有烃基的单体, 诸如可由以下化学式代表的单体:
- [0060]  $\text{R}_h-\text{L-Z}$  (II)
- [0061] 其中  $\text{R}_h$  代表含有至少一个亲水性基团或其前体的烃基, 例如脂族基团,  $\text{L}$  代表化学键或二价连接基团, 并且  $\text{Z}$  代表烯键不饱和基团。连接基团  $\text{L}$  的实例包括氨基、羧基、酰胺基和羧基。
- [0062] 在本发明的一个具体实施例中, 所述非氟化单体可由以下化学式表示:
- [0063]  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{X}^1-(\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'})\text{Y}$  III
- [0064] 其中  $\text{X}^1$  为  $\text{O}$ 、 $\text{N}(\text{R}^3)$  或  $\text{S}$ ;  $\text{R}^3$  为氢或含有 1 至 4 个碳原子的烷基,  $\text{R}^2$  为氢或甲基,  $n'$  为 0 至 20 的整数; 并且  $\text{Y}$  为亲水性基团或其前体。
- [0065] 所述亲水性基团  $\text{Y}$  可选自由下列物质组成的组: 非离子的、阴离子、阳离子和两性基团, 或其前体。
- [0066] 非离子基团的实例包括含有 2 至 6 个碳原子, 例如 2、3 或 4 个碳原子的直链或支链亚烷氧基基团, 诸如乙烯氧基 (EO) 或丙烯氧基 (PO)。当乙烯氧基和丙烯氧基单元连接在一起时, 它们通常形成聚环氧乙烷或聚环氧丙烷嵌段, 或嵌段的混合物。
- [0067] 尤其可用的聚亚烷氧基是包含聚环氧丙烷单元中心嵌段和位于所述中心嵌段每端的聚环氧乙烷单元嵌段的那些。这些基团具有下面所示的化学式:
- [0068]  $-(\text{EO})_v-(\text{PO})_w-(\text{EO})_\mu-$
- [0069] 其中  $w$  为约 1 至约 54 的整数, 并且  $v$  和  $\mu$  独立地为约 2 至约 128 的整数。其它可用的聚亚烷氧基是含有聚环氧乙烷单元中心嵌段和位于所述中心嵌段每端的聚环氧丙烷单元嵌段的那些。这些聚氧化烯基团具有下面所示的化学式:
- [0070]  $-(\text{PO})_{v'}-(\text{EO})_{w'}-(\text{PO})_{\mu'}-$
- [0071] 其中  $w'$  为约 1 至约 164 的整数, 并且  $v'$  和  $\mu'$  独立地为约 2 至约 22 的整数。
- [0072] 阳离子基团的实例包括季铵。
- [0073] 在一个具体实施例中, 所述基团  $\text{Y}$  由以下化学式表示:
- [0074]
- $$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ -\text{N}^+-\text{R}^4 \quad \text{M}_r^- \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$$
- [0075] 其中  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  分别独立地代表氢原子或可任选被取代的烃基,  $\text{M}_r^-$  代表抗衡离子,  $r$  为 0 或 1, 并且当  $r$  为 0 时,  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  中的一个代表被酸性基团取代的烃基, 诸如  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 。 $\text{M}_r^-$  的代表性实例包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $1/2\text{SO}_4^{2-}$ 。
- [0076] 在另一个实施例中, 所述亲水性基团  $\text{Y}$  对应以下化学式结构:
- [0077]



[0078] 其中 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 独立地为 C<sub>1-6</sub> 烷基、被卤素取代的 C<sub>1-6</sub> 烷基、C<sub>1-6</sub> 烷氧基、NO<sub>2</sub> 或 CN，或者 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 可合起来形成包含一个或多个其它杂原子并且可被一个或多个 C<sub>1-6</sub> 烷基取代的 5 至 7 元环。

[0079] 阴离子基团的实例包括磺酸根（例如 -SO<sub>3</sub>M'）、硫酸根（例如 -OSO<sub>3</sub>M'）、羧酸根（例如 -COOM'）、磷酸根（例如 OPO<sub>3</sub>M'）和膦酸根（例如 -PO<sub>3</sub>M'），其中 M' 为氢、金属阳离子诸如碱金属或碱土金属阳离子（例如钠、钾、钙或镁）或基于氮的阳离子诸如铵或质子化的叔胺（例如 (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>HCH<sub>3</sub>）。

[0080] 两性基团的实例包括两性离子物质，例如 -N(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>COOH 和 -N(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>SO<sub>3</sub>H，其中 R<sup>9</sup> 为氢或 C<sub>1-4</sub> 烷基。

[0081] 亲水性基团前体的实例包括氨基、酯（包括羧酸酯和磺酸酯）、酰胺、磺酰胺和羟基。

[0082] 具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体是可商购获得的。具有亲水性基团的尤其可用的单体包括包含聚氧化烯基团的单体。实例包括聚乙二醇的（甲基）丙烯酸酯，诸如可从 Union Carbide 商购获得的 CARBOWAX<sup>TM</sup>A，和环氧乙烷与环氧丙烷嵌段共聚物的（甲基）丙烯酸酯，诸如可从 BASF 商购获得的 PLURONIC<sup>TM</sup>A。其它实例包括氨基或二氨基封端的聚醚的（甲基）丙烯酸酯和甲氧基聚乙二醇的（甲基）丙烯酸酯。

[0083] 具有亲水性基团的其它可用单体包括含有铵基的（甲基）丙烯酸烷酯，诸如具有化学式 X"^-R<sup>a</sup><sub>3</sub>N<sup>+</sup>-R<sup>b</sup>-OC(O)-CR<sup>c</sup>=CH<sub>2</sub> 结构的（甲基）丙烯酸酯，其中 X"^- 代表阴离子诸如氯阴离子，R<sup>a</sup> 代表氢或烷基，并且每个 R<sup>a</sup> 可相同或不同，R<sup>b</sup> 代表亚烷基，并且 R<sup>c</sup> 代表氢或甲基。

[0084] 尤其可用的具有亲水性基团或亲水性基团前体的单体包括具有酸性基团的烃单体，诸如（甲基）丙烯酸或 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸 (AMPS)；包含羟基的单体，包括含有羟基的（甲基）丙烯酸酯，诸如（甲基）丙烯酸羟乙酯和（甲基）丙烯酸羟丙酯。其它可用的单体包括（甲基）丙烯酸氨基烷酯，诸如 N,N-二乙氨基甲基丙烯酸乙酯、N,N'-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯和 N-叔丁基氨基甲基丙烯酸乙酯。

[0085] 具有聚亚烷氧基的非氟化单体是尤其可用的，因为它们通常可在广泛的极性和 pH 范围内增加氟化表面活性剂的溶解度，并且对于任何具体基质，可通过改变碳-氧比率来定制。

[0086] 在氟化表面活性剂的合成中，可使用含具亲水性基团或其前体的单体混合物来制备具有亲水性基团混合物的氟化表面活性剂。例如，包含非离子基团的单体可与具有阳离子或阴离子基团或其前体的单体联合使用，以制备具有非离子和阳离子或阴离子基团组合的氟化表面活性剂。

[0087] 通常由一种或多种氟化单体与至少一种具有至少一个亲水性基团或其前体的非氟化单体的自由基聚合反应，来制备所述氟化表面活性剂。因此，相应氟化单元与亲水性非氟化单元的重量比可为 80 : 20 至 1 : 99。

[0088] 自由基引发剂通常用于引发聚合反应。可用的自由基引发剂是本领域已知的，并且包括偶氮化合物，诸如偶氮双异丁腈 (AIBN)、偶氮双戊腈和偶氮双 (2- 腈基戊酸)、2, 2' - 偶氮双 (2- 腈基丙烷) 二盐酸盐等；氢过氧化物，诸如异丙基苯、叔丁基和叔戊基氢过氧化物；二烷基过氧化物，诸如二叔丁基和二枯基过氧化物；过氧化酯，诸如过氧化苯甲酸叔丁酯和过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯；二酰基过氧化物，诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。

[0089] 可在任何适用于有机自由基反应的溶剂中实施聚合反应。所述反应物可以任何适宜的浓度存在于溶剂中。例如以所述反应混合物的总重量为基准，所述反应物的浓度为 5 重量% 至 90 重量%。适宜溶剂的实例包括脂肪族和脂环族烃（例如己烷、庚烷、环己烷）、芳族溶剂（例如苯、甲苯、二甲苯）、醚（例如二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二异丙基醚）、酯（例如乙酸乙酯、乙酸丁酯）、醇（例如乙醇、异丙醇）、酮（例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮）、亚砜（例如二甲基亚砜）、酰胺（例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺）、卤化溶剂（诸如甲基氯仿、FREON<sup>TM</sup>113、三氯乙烯、α , α , α - 三氟甲苯、氢氟醚（例如 HFE-7100、7200 和 7500，市购自 3M），以及它们的混合物。

[0090] 可在任何适于进行有机自由基反应的温度下实施聚合反应。所用的具体温度和溶剂易于由本领域内的技术人员来选择，选择基于如下考虑，诸如试剂的溶解度，使用具体引发剂所需的温度，所期望的分子量等。虽然列举出适用于所有引发剂和所有溶剂的具体温度是不现实的，但是一般来讲，适宜的温度介于 30°C 和 200°C 之间。

[0091] 通常在链转移剂的存在下来制备所述氟化表面活性剂。适宜的链转移剂通常包含羟基、氨基或巯基。所述链转移剂可包含上述羟基、氨基或巯基中的两种或更多种。适用于制备氟化表面活性剂的链转移剂包括选自以下的那些：2- 巯基乙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、3- 巯基 -2- 丙醇、3- 巯基 -1- 丙醇、3- 巯基 -1,2- 丙二醇、2- 巯基乙胺、二 (2- 巯基乙基) 硫化物、辛硫醇和十二硫醇。

[0092] 可选择聚合反应条件和链转移剂来定制氟化表面活性剂的分子量和 / 或特性。制备氟化表面活性剂的方法可获得具有不同分子量的表面活性剂混合物。由于环境原因，通常定制氟化表面活性剂的重均分子量，使其至少为 1000g/mol，适宜至少为 2000g/mol，并且尤其适宜至少为 3000g/mol。通常，所述氟化表面活性剂具有一定的重均分子量，以使得其易于溶解或分散于包含水或有机溶剂或其混合物的液体介质中。通常，在 20°C 下所述氟化表面活性剂在至少一种溶剂中具有至少 0.001 重量%，适宜至少 0.005 重量%，尤其适宜至少 0.01 重量% 的溶解度，所述溶剂选自由水和非氟化溶剂组成的组。通常，定制所述氟化表面活性剂的重均分子量，使得其不超过 100000g/mol，适宜不超过 80000g/mol，尤其适宜不超过 50000g/mol。

[0093] 如果上述自由基聚合反应涉及一种或多种具有亲水性基团前体的单体，则需要将上述基团转变成所期望的亲水性基团。通常，上述转变在聚合反应之后进行，然而其也可在聚合反应的同时实施转变。可根据本领域内的技术人员已知的任何方法，包括例如水解例如酯或磺酰胺基团，胺的质子化、氧化或季铵化，来进行转变。

[0094] 例如，在一个实施例中，叔胺基团可与过氧酸或过氧化氢反应而形成氧化氨基团。在另一个实施例中，可用烷基卤化物诸如碘甲烷来将上述叔胺基团季铵化以例如形成阳离子基团。在一个可供选择的实施例中，所述叔胺基团还可与环状磺酸内酯或内酯反应以形

成两性基团。在另一个实施例中，醇官能团可与  $\text{POC}_3$  反应以形成磷酸酯基团，或与氯乙酸反应以形成羧酸酯基团。在另一个实施例中，所述醇官能团可与例如环状磺酸内酯反应以形成磺酸酯基团。

[0095] 所述氟化表面活性剂易于分散或溶解在水或有机液体或其混合物中。可用的有机液体实例包括脂肪族和脂环族烃（例如己烷、庚烷、环己烷）、芳族溶剂（例如苯、甲苯、二甲苯）、醚（例如二乙醚、甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二异丙基醚）、酯（例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丁氧基乙酯）、醇（例如乙醇、异丙醇）、酮（例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮）、亚砜（例如二甲基亚砜）、酰胺（例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮）、卤化溶剂（选自由下列物质组成的组：氢氟醚、氢氟烃和氯化溶剂，诸如甲基氯仿、FREON<sup>TM</sup>113、三氯乙烯、α , α , α - 三氟甲苯）以及它们的混合物。

[0096] 已发现，所述氟化表面活性剂具有良好或极好的表面活性剂特性，使得它们可被用于其中期望和 / 或需要表面活性剂特性的多种应用中。具体地讲，所述氟化表面活性剂可非常有效地降低液体（包括有机液体和水）的表面能。同样，所述表面活性剂可改善液体或涂层混合物对基底表面的润湿、均化和铺展。

[0097] 在油漆和涂层中，所述氟化表面活性剂可用作均化剂和表面张力调节剂。还发现，所述表面活性剂可应用于单体的乳液聚合作用中。

[0098] 所述氟化表面活性剂可单独或组合使用来获得所期望的表面张力的降低或润湿性的改善。在本发明的一个实施例中，以所述液体的重量为基准，以约 0.001 重量% 至 1 重量% 的最终浓度将所述氟化表面活性剂配制到有机或含水液体中。

[0099] 上面的实施例是其中可使用氟化表面活性剂的表面活性剂特性的一些应用，然而不排除氟化表面活性剂也可用于期望表面活性剂特性的其它应用中。现在由具体的但不旨在对本发明进行限制的实例来进一步说明本发明。

[0100] 实例

[0101] 测试方法：

[0102] 表面张力：Wilhelmy 平板法

[0103] 使用 Kruss K12 张力计来测定含水溶液和有机溶液的表面张力。所述张力计整合了自动数字型滴定仪和采用动态接触角软件包 (K121) 的计算机。使用 Wilhelmy 铂板 (PL12) 和玻璃样本容器 (GL7)，运行所述程序。

[0104] 缩写

[0105] Pluronic<sup>TM</sup>44A :Pluronic 44 二醇的丙烯酸单酯，可得自 BASF

[0106] CW750A :Carbowax<sup>TM</sup>750 (平均 MW 为 750 的一官能聚乙二醇) 的丙烯酸酯，可得自 Union Carbide

[0107] DMAEMA :二甲氨基甲基丙烯酸乙酯

[0108] DPM :双丙甘醇单甲基醚，可得自 DOW

[0109] TEGME :三甘醇单甲基醚，可得自 Sigma-Aldrich

[0110] BEAc :乙酸丁氧基乙酯，可得自 Sigma-Aldrich

[0111] EtOAc :乙酸乙酯

[0112] MEK :甲基乙基酮

[0113] AIBN :偶氮双异丁腈

[0114] HFE-7200 : 氢氟醚, 可得自 3M

[0115]  $(HFPO)_{7.35-}$  酯 :  $CF_3CF_2CF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{5.35}CF(CF_3)COCH_3$ , 由具有不同链长的低聚物混合物组成。指数 5.35 为重复 HFPO 单元数算术平均的指示。所述酯的重均分子量为 1232g/mol。

[0116] 合成氟化聚醚丙烯酸酯衍生物 (=  $(HFPO)_{7.35-}$  丙烯酸酯)

[0117]  $(HFPO)_{7.35-}$  丙烯酸酯 : 以相应的  $(HFPO)_{7.35-}$  酯 :  $C_3F_7O(C_3F_6O)_{5.35}CF(CF_3)COOCH_3$  作为原料, 经由两步反应, 制备  $C_3F_7O(C_3F_6O)_{5.35}CF(CF_3)CONHCH_2CH_2OCOCH = CH_3$ 。

[0118] 在第一步中, 将  $(HFPO)_{7.35-}$  酯转变为相应的醇  $C_3F_7O(C_3F_6O)_{5.35}CF(CF_3)CONHCH_2CH_2OH$ 。 (=  $(HFPO)_{7.35-}$  醇)。

[0119] 使 1 升 3 颈反应烧瓶配备有搅拌器、冷凝管、滴液漏斗、加热套和温度计。向所述烧瓶中加入 1000g  $CF_3CF_2CF_2-O-(CF(CF_3)CF_2O)_{5.35}CF(CF_3)COOCH_3$ 。将所述混合物加热至 40°C, 并且经由滴液漏斗, 在 30 分钟期间内加入 43.4g 乙醇胺。使反应混合物在 65°C 下保持 3 小时。FTIR 分析表明转变完全。如下纯化最终产物 : 加入 500ml 乙酸乙酯, 并且用 200ml HCl(1N) 洗涤有机溶液, 随后用 200ml 盐水洗涤 2 次。用  $MgSO_4$  干燥有机相。使用 Büchi 旋转蒸发器, 采用水泵产生真空来蒸发乙酸乙酯。使用油泵产生真空 (< 1mbar), 在 50°C 下将产品干燥 5 小时。另一种可供选择的纯化步骤包括使用 Büchi 旋转蒸发器 (最多 75°C = < 100mmHg), 经由水泵产生真空来蒸发反应期间产生的甲醇。可用油泵产生真空 (最多 80°C, = < 10mbar) 来进一步除去残余的甲醇。

[0120] 所得的  $(HFPO)_{7.35-}$  醇为黄色的油。经由 NMR 来证实所述结构。

[0121] 在第二步骤中, 制备  $(HFPO)_{7.35-}$  丙烯酸酯。

[0122] 在一个配有搅拌器、温度计和冷凝管的 500ml 三颈烧瓶中, 放入 126.1g (0.1mol)  $(HFPO)_{7.35-}$  醇、60g MEK、60g HFE-7200、0.1mol (10.1g) 三乙胺、0.01g MEHQ 和 0.01g 吩噻嗪。将所述混合物在冰浴中冷却至 5°C。然后在 N2 下, 于 1 小时内滴加 0.11mol 烯丙酰氯 (10.1g)。注意到发生放热反应, 并且形成沉淀。在搅拌下, 使温度在 1 小时内升至 25°C。在氮气氛下, 使反应在 50°C 下持续进行 1 小时。用 200ml 水将所得反应混合物洗涤 3 次, 并且分离出有机层。

[0123] 在 50°C 和真空下蒸去所有溶剂。获得透光的黄褐色液体, 其确认为  $(HFPO)_{7.35-}$  丙烯酸酯。

[0124] 合成氟化表面活性剂

[0125] 如下所示, 制备若干种氟化表面活性剂。所述表面活性剂的组成示于表 1 中。

[0126] 具有非离子亲水性基团的氟化表面活性剂 1 和 2

[0127] 合成氟化表面活性剂 1 : 在一个 250ml 三颈烧瓶中, 放入 30g 上面制备的  $(HFPO)_{7.35-}$  丙烯酸酯、140g 50% 的 Pluronic™ 44A 甲苯溶液, 30g 甲苯、5g 3-巯基-1,2-丙二醇和 0.5g AIBN。使用氮气和抽气器抽真空, 将反应脱气 3 次。在氮气下将反应混合物加热至最多 70°C, 并且反应 6 小时。加入另一份 0.1g AIBN, 并在在氮气下, 使所述反应在 70°C 下持续进行 16 小时。加入第三份 AIBN(0.05g), 并在使所述反应在 70°C 下持续进行 3 小时。在约 80°C 和抽气器抽真空下, 除去溶剂。得到透光的粘稠琥珀色液体。制备含 50% 固体的二丙二醇一甲基醚(DPM) 溶液。

[0128] 根据相同的步骤, 使用 CW 750A 替代 Pluronic™ 44A, 来制备氟化表面活性剂 2。

[0129] 具有氧化胺亲水性基团的氟化表面活性剂 3

[0130] 氟化表面活性剂 3 是具有氧化胺亲水性基团的氟化表面活性剂，并且可根据如氟化表面活性剂 1 中给出的通用步骤来制备，但是使用 DMAEMA 来替代 Pluronic™ 44A。在反应完全后，除去 MEK，并且替之以 100g 乙醇。然后加入 77g (0.68mol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% 的水溶液)，并且在空气中将所述混合物缓慢加热至最多 70°C；使所述反应在 70°C 下持续进行 6 小时。获得具有氧化氨基团的氟化表面活性剂的透光溶液。

[0131] 具有季铵亲水性基团的氟化表面活性剂 4

[0132] 通常可根据如氟化表面活性剂 3 中给出的步骤来制备氟化表面活性剂 4。在反应完成之后和除去溶剂之前，在氮气氛围下，在 1 个小时内于 30°C 下加入 0.45mole (68.7g) 硫酸二乙酯。导致发生放热反应。在 N<sub>2</sub> 下使所述反应在 70°C 下持续 2 小时，其后在室温下蒸发溶剂。获得具有季铵基团的氟化表面活性剂。制备含 50% 固体的 DPM 溶液。

[0133] 两性亲水性基团的氟化表面活性剂 5

[0134] 通常可根据如氟化表面活性剂 3 中给出的步骤来制备氟化表面活性剂 5。在反应完成之后和除去溶剂之前，在氮气氛围下，在 1 个小时内于 30°C 下加入 0.45mole (54.9g) 丙磺内酯。发生放热反应。在氮气下使所述反应在 70°C 下持续 2 小时。在室温下蒸发溶剂。将具有两性亲水性基团的氟化表面活性剂溶于 (含 50% 固体) DPM 中。

[0135] 具有非离子和阴离子亲水性基团的氟化表面活性剂 6

[0136] 分两步来制备氟化表面活性剂 6。在第一步中，依照如氟化表面活性剂 1 中给出的步骤，但是使用附加的丙烯酸作为共聚用单体。在反应完成之后和除去溶剂之前，在 30°C 下加入 0.14mole (14.6g) 二乙醇胺来中和酸。使所述反应持续 1 小时。然后如氟化表面活性剂 1 合成中所述，除去溶剂。以 50% 固体的量将具有非离子和阴离子亲水性基团的氟化表面活性剂溶于 DPM 中。

[0137] 表 1：氟化表面活性剂 1 至 6 的组成

[0138]

氟化表面活性剂	(HFOPO) <sub>7.35-</sub> 丙烯酸酯：	非氟化单体	溶剂	添加剂	类型
1	30g	Pluronic™ 44A (70g)	甲苯	/	非离子
2	30g	CW 750A (70g)	EtOAc	/	非离子
3	30g	DMAEMA (70g)	MEK	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	氧化胺
4	30g	DMAEMA (70g)	MEK	硫酸二乙酯	季铵
5	30g	DMAEMA (70g)	MEK	丙磺内酯	两性
6	35g	Pluronic 44A (55g) ;AA (10g)	EtOAc	二乙醇胺	阴离子

[0139] 实例 1 至 23 和参比 Ref 1 至 Ref 4

[0140] 对于实例 1 至 23 而言，可将氟化表面活性剂 1 至 6 以表 2 中给出的浓度，进一步

稀释于不同的溶剂或水 (DIW) 中。将所述混合物在室温下搅拌约 30 分钟。参比 (Ref1 至 4) 由不同的溶剂或水组成, 而没有加入氟化表面活性剂。使用 Wilhelmy 平板法, 在 25°C 温度下, 测定所有表面张力。结果示于表 2 中。

[0141] 表 2 : 表面张力测定

[0142]

实例号	溶剂	氟化表面活性剂	氟化表面活性剂浓度 (重量%)	表面张力 mN/m
1	DPM	1	0.5	16.7
2	DPM	1	0.1	18.0
3	DPM	1	0.01	21.4
Ref 1	DPM	/	/	28.2
4	DIW	1	0.1	20.6
5	DIW	2	0.01	23.2
6	DIW	3	0.1	20.7
7	DIW	3	0.01	24.2
8	DIW	3	0.001	35.9
9	DIW	4	0.1	21.5
10	DIW	4	0.01	24.6
11	DIW	4	0.001	39.4
12	DIW	5	0.1	20.2
13	DIW	5	0.01	24.9
14	DIW	5	0.001	37.0
15	DIW	6	0.1	22.4
16	DIW	6	0.01	24.8
17	DIW	6	0.001	28.1
Ref 2	DIW	/	/	72.3

18	TEGME	2	0.5	18.7
19	TEGME	2	0.1	19.3
20	TEGME	2	0.01	22.7
Ref 3	TEGME	/	/	36.0
21	BEAc	2	0.5	17.7
22	BEAc	2	0.1	18.3
23	BEAc	2	0.01	20.7
Ref 4	BEAc	/	/	26.1