(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/218902 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 291/04 (2006.01) *C08G 65/00* (2006.01)
C07C 217/28 (2006.01) *C08G 65/337* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/085891

(22) 国际申请日: 2019 年 5 月 7 日 (07.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810468845.1 2018年5月16日 (16.05.2018) CN

(71) 申请人: 广州优尔材料科技有限公司 (GUANGZHOU UR MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省广州市广州中新广州知识城凤凰四路99号自编B栋101房、102房, Guangdong 510620 (CN)。

(72) 发明人: 陈以静 (CHEN, Yi-Jing); 中国广东省广州市广州中新广州知识城凤凰四路99号自编B栋101房、102房, Guangdong 510620 (CN)。 王其观 (WANG, Qi-Guan); 中国广东省广州市广州中新广州知识城凤凰四路99号自编B栋101房、102房, Guangdong 510620 (CN)。 陈共周 (CHEN, Gong-Zhou); 中国广东省广州广州中新广州知识城凤凰四路99号自编B栋101房、102房, Guangdong 510620 (CN)。

(74) 代理人: 北京天驰君泰律师事务所 (TIANTAI LAW FIRM); 中国北京市朝阳区北辰东路8号汇宾大厦6层, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) **Title:** PERFLUOROPOLYETHER COMPOUND CONTAINING CARBOXYL GROUP

(54) 发明名称: 一种含羧基的全氟聚醚化合物

(57) **Abstract:** The present invention relates to a perfluoropolyether compound which contains a carboxyl group as shown in by formula (I). In the forumula Rf-X^1-X^2(I), Rf represents F-$(CF_2)_m$-$(OC_4F_8)_p$-$(OC_3F_6)_q$-$(OC_2F_4)_r$-$(OCF_2)_s$-OC(Z)F-$(CF_2)_n$-, wherein p, q, r and s are each independently an integer of 0 or more but 200 or less, and the sum of p, q, r and s is at least 1; in the formula, the order in which the repeating units with p, q, r and s and enclosed in parentheses are present and the amount to which same are present are arbitrary; m and n are respectively independent, are an integer of 0 or more but 30 or less, and Z is F or CF_3; X^1 represents a divalent organic group; and X^2 represents a COOH group.

(57) 摘要: 本发明涉及一种式(I)所示的含羧基的全氟聚醚化合物: Rf-X^1-X^2(I),式中，Rf表示F-$(CF_2)_m$-$(OC_4F_8)_p$-$(OC_3F_6)_q$-$(OC_2F_4)_r$-$(OCF_2)_s$-OC(Z)F-$(CF_2)_n$-，这里，p、q、r和s分别独立为0以上200以下的整数，p、q、r和s的和至少为1，带有p、q、r和s并用括号括起的各个重复单元的存在顺序和数量上在式中是任意的；m和n分别独立，为0以上、30以下的整数，Z为F或CF_3；X^1表示二价有机基团；以及X^2表示COOH基。

WO 2019/218902 A1

一种含羧基的全氟聚醚化合物

本申请要求申请日为2018.05.16，申请号201810468845.1，发明名称为“含全氟聚醚基的硅烷化合物”的申请的优先权。

技术领域

本发明涉及一种含羧基的全氟聚醚化合物，以及含羧基的全氟聚醚化合物的制备方法。

背景技术

在现有技术中已知含全氟聚醚基的硅烷化合物，由于其分子中全氟聚醚基的低表面能特性，以及分子中的硅氧烷基团能在基材表面进行脱水缩合反应形成化学键而结合，因此能够在基材表面形成疏水、疏油、防污、低摩擦系数且具有耐久性等性能的膜层。将含有该组合物的表面处理剂用喷涂或气相沉积的方式均匀分散到基材上，经加热固化就可以形成具有防护功能的膜层。由于该膜层仅数纳米厚而且透明，不会影响基材表面的外观和透光性。

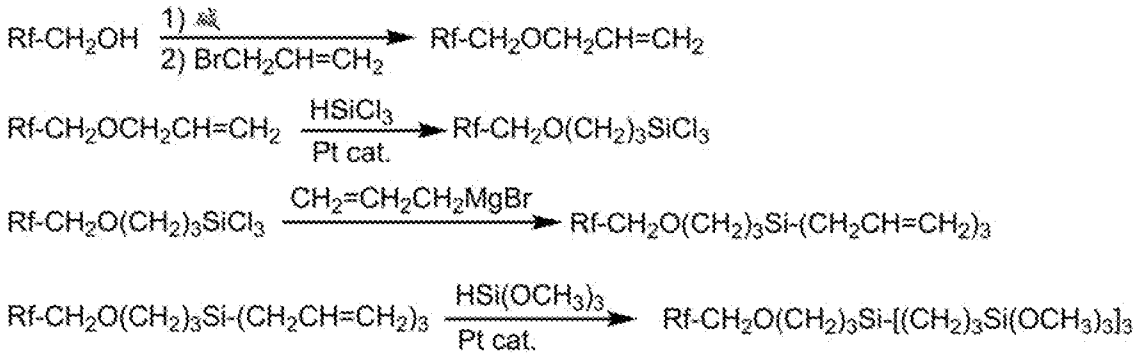
但是，通常全氟聚醚基化合物由于全氟聚醚链的影响，进一步合成全氟聚醚基硅烷化合物的反应不容易进行。

日本的信越和大金公司在此领域进行了较多深入研究，将该种材料应用到相机镜头的防护，并推广应用到电子产品的触控玻璃上，满足了手机、平板计算机的屏幕对抗污、抗指纹、耐刮擦、高爽滑度和耐磨持久性的要求。

CN 104769009 B 公开了一种含全氟聚醚基硅烷化合物：其代表性的结构如下式所示

$Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si\text{-}[(CH_2)_3\text{-}Si(OCH_3)_3]_3$

其合成方法如下所示：

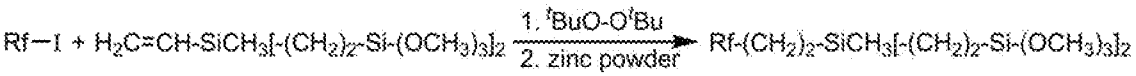


然而，上述合成方法条件要求苛刻（例如需要严格的无水操作），且使用了 $HSiCl_3$、格氏试剂等性质非常敏感的化学品。$HSiCl_3$ 腐蚀性很强，对设备要求高；格氏试剂、Pt 催化剂价格昂贵，导致生产成本畸高。

US 2015/0191629 A1 公开了另一种全氟聚醚基硅烷化合物，其典型结构如下式所示：

$$Rf\text{-}(CH_2)_2\text{-}SiCH_3[\text{-}(CH_2)_2\text{-}Si\text{-}(OCH_3)_3]_2$$

其合成方法如下所示：



然而，Rf-I 为非商品化产品，需先合成转化得到；并且所用硅烷偶联剂也为非商品化产品，需要定制合成，因此成本也是居高不下。

因此，需要提供能够与硅烷类化合物容易进行反应，从而制备作为具有优异表面处理性能的表面处理剂的全氟聚醚基硅烷化合物的中间体原料及其制备方法。

发明内容

针对现有技术中的技术问题，本发明提供一种含羧基的全氟聚醚化合物。这种含羧基的全氟聚醚化合物中间体原料可用于方便制备含全氟聚醚基的硅烷化合物。

根据本发明的一个方面，提出一种式（I）所示的含羧基的全氟聚醚化合物：

$Rf\text{-}X^1\text{-}X^2$（I）；

式中，Rf表示$F\text{-}(CF_2)_m\text{-}(OC_4F_8)_p\text{-}(OC_3F_6)_q\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OC(Z)F\text{-}(CF_2)_n$-，这里，p、q、r和s分别独立为0以上200以下的整数，p、q、r和s的和至少为1，带有p、q、r和s并用括号括起的各个重复单元的存在顺序和数量上在式中是任意的；m和n分别独立，为0以上、30以下的整数，Z为F或CF_3；X^1表示二价有机基团；以及X^2表示COOH基。

在一些优选的实施方式中，Rf为下述式(a)或(b)：

(a)：$CF_3\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OCF_2$-

式中，r与s的和为10以上200以下的整数；

(b)：$F\text{-}(CF_2)_m\text{-}(OC_4F_8)_p\text{-}(OC_3F_6)_q\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OC(Z)F\text{-}(CF_2)_n$-

式中，m为1-16的整数，n为0-2的整数，r和s分别独立，为1以上200以下的整数，p、q、r和s的和为10以上200以下，带有p、q、r和s并用括号括起的各个重复单元的存在顺序和数量上在式中是任意的。

在一些优选的实施方式中，X^1为如下所示的基团：

$-R^4\text{-}X^3\text{-}X^4$-；

式中，R^4为C_{1-6}烷基或经取代的C_{1-6}烷基；X^3选自-O-，-S-，邻、间或对亚苯基、邻、间或对亚苄基、-C(O)O-、$-CONR^5$-、$-O\text{-}CONR^5$-、$-NR^5$-、$-Si(R^6)_2$-、$-(Si(R^6)_2O)_f\text{-}\ Si(R^6)_2$-和$-(CH_2)_g$-中的基团，$R^5$每次出现时分别独立，表示氢原子、苯基或$C_{1-6}$烷基，$R^6$为$C_{1-6}$烷基或经取代的$C_{1-6}$烷基；f每次出现时分别独立，为1~100的整数，g每次出现时分别独立，为1~20的整数；X^4为2价基团。

在一些优选的实施方式中，X^4为$-(R^7)_a\text{-}(X^5)_b\text{-}R^8$-所示的基团，式中：$R^7$表示$-(CH_2)_c$-、邻、间或对亚苯基或邻、间或对亚苄基，$R^8$表示$-(CH_2)_d$-、邻、间或对亚苯基或邻、间或对亚苄基，$X^5$表示$-(X^6)_e$-，$X^6$每次出现时分别独立，表示选自-O-、-S-、邻、间或对亚苯基、邻、间或对亚苄基、-C(O)O-、$-CONR^5$-、$-O\text{-}CONR^5$-、$-NR^5$-、$-Si(R^6)_2$-、$-(Si(R^6)_2O)_f\text{-}\ Si(R^6)_2$-和$-(CH_2)_g$-中的基团，$R^5$每

次出现时分别独立，表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基，R^6 每次出现时分别独立，表示苯基或 C_{1-6} 烷基，f 每次出现时分别独立，为 1~100 的整数，g 每次出现时分别独立，为 1~20 的整数， a 为 0 或 1，b 为 0 或 1，c 为 1~20 的整数，d 为 1~20 的整数，e 为 1~10 的整数。

进一步地，本发明人经过研究使全氟聚醚基通过间隔基与羧基相连，从而使得羧基的后续进一步反应变得容易，从而实现了本发明的目的。

根据本发明的更优选的实施方式，一种含羧基的全氟聚醚化合物，其具有以下化学通式(II)，

$$Rf-CH_2-O-X-COOH \quad \ldots (II)$$

其中，Rf 为 $F-(CF_2)_m-(OC_3F_6)_p-(OC_2F_4)_q-(OCF_2)_r-OCF(CF_2)_n-$（$CF(CF_2)_n$ 上带有取代基 Z），

p、q 和 r 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 和 r 之和至少为 1，标注 p、q 或 r 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的，m 为 1-16 的整数，n 为 0 或 1，Z 表示氟原子或三氟甲基；

或者，Rf 表示 $CF_3(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$，其中，p、q 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 的和至少为 1，标注 p、q 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的；优选地，p、q 的和为 20-100；

X 表示二价有机基团。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物中 X 表示 C_{1-6} 亚烷基、$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$。

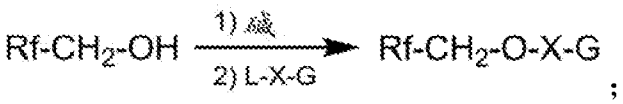
根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物中 X 选自以下基团：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、 $-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2C_6H_4-$。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物具有 500~10,000 的

数均分子量。

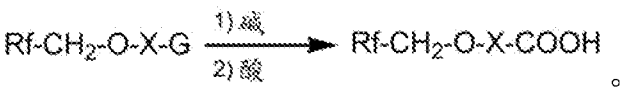
根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）所示全氟聚醚基化合物的制备方法，包括：

步骤 1：在溶剂存在下使式为 $Rf\text{-}CH_2OH$ 的化合物先和碱反应，再与式为 L-X-G 的化合物进行亲核取代反应，其中，L 表示可发生亲核取代反应的离去基团或原子，G 表示可水解为羧酸的基团，X 表示二价有机基团，优选为 $C_{1\text{-}6}$ 亚烷基、$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$；得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$ 的全氟聚醚化合物，



；

步骤 2：将式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$ 的化合物水解得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}COOH$ 的全氟聚醚化合物，



。

根据本发明的一些优选实施方式，上述步骤 1 中所述的碱选自无机碱或有机碱；无机碱优选选自 LiOH、NaOH、KOH、K_2CO_3、Na_2CO_3、Cs_2CO_3、NaH、t-BuOK 中的至少一种；有机碱优选选自 DIPEA、DBU 或 1,1,3,3-四甲基胍中的至少一种。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式 L-X-G 的化合物中，L 为氯原子、溴原子或碘原子。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式 L-X-G 的化合物中，G 为酯基、腈基、酰胺基或取代酰胺基团。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式 L-X-G 的化合物中，X 为选自以

下基团：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2C_6H_4-$。

根据本发明的一些优选实施方式，上述步骤（1）中所述溶剂为含氟溶剂，优选为氢氟醚或氟代烃。

根据本发明的一些优选实施方式，上述步骤 2 中的碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯中的至少一种。

根据本发明的一些优选实施方式，上述步骤 2 中的酸选自无机酸。进一步地，所述酸选自盐酸、硫酸或硝酸中的至少一种。

根据本发明的优选实施方式，本发明还提供式（II）所示的全氟聚醚基化合物在制备全氟聚醚基硅烷化合物中的应用。

根据本发明的优选实施方式，本发明还提供制备含全氟聚醚基的硅烷化合物的方法，其中（II）所示的含羧基的全氟聚醚化合物为中间体。根据本发明的优选实施方式，本发明还提供该方法制备的含全氟聚醚基的硅烷化合物在金属防腐、疏水疏油、润滑剂、脱模剂、生物传感、电子设备界面控制中的应用。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本申请的各个特定实施例在以下进行了足够详细的描述，使得具备本领域相关知识和技术的普通技术人员可实施本申请的技术方案。应当理解，还可以利用其它实施例，或者对本申请的实施例进行改进或改变。

根据本发明的一些优选实施方式，一种全氟聚醚基化合物，其特征在于具有以下化学通式(II)，

$$Rf-CH_2-O-X-COOH \quad \ldots (II)$$

其中，Rf 为 $F-(CF_2)_m-(OC_3F_6)_p-(OC_2F_4)_q-(OCF_2)_r-OCF(CF_2)_n-$ 且 Z 位于 $OCF(CF_2)_n$ 中，

p、q 和 r 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 和 r 之和至少为 1，标注 p、q 或 r 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的，m 为 1-16 的整数，n 为 0 或 1，Z 表示氟原子或三氟甲基；

或者，Rf 表示 $CF_3(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$，其中，p、q 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 的和至少为 1，标注 p、q 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的；优选地，p、q 的和为 20-100；

X 表示二价有机基团。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物中 X 表示 C_{1-6} 亚烷基、$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$。

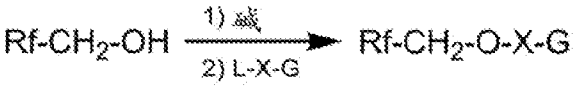
根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物中 X 选自以下基团：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、 $-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2C_6H_4-$。

根据本发明的一些优选实施方式，前述式（II）化合物具有 500~10,000 的数均分子量。

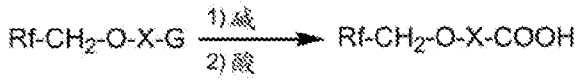
根据本发明的一些优选实施方式，$Rf-CH_2-O-X-COOH$ 的制备过程包括：

步骤 1：在溶剂存在下使式为 $Rf-CH_2OH$ 的化合物先和碱反应，再与式为 L-X-G 的化合物进行亲核取代反应，其中，L 表示可发生亲核取代反应的离去基团，G 表示可水解为羧基的基团，X 表示二价有机基团；得到式为

$Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$ 的全氟聚醚化合物，



步骤 2：将式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$ 的化合物水解得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}COOH$ 的含羧基的全氟聚醚化合物，



。

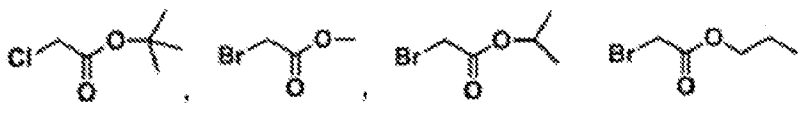
根据一些优选实施方式，步骤 1 中所述的所述碱选自无机碱或有机碱；无机碱优选选自 LiOH、NaOH、KOH、K_2CO_3、Na_2CO_3、Cs_2CO_3、NaH、t-BuOK 中的至少一种；有机碱优选选自 DIPEA、DBU、1,1,3,3-四甲基胍中的至少一种。更优选碱选自：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铯中的至少一种。

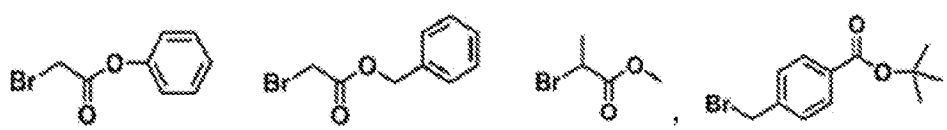
根据一些优选实施方式，前述式 L-X-G 的化合物中，L 为氯原子、溴原子或碘原子。

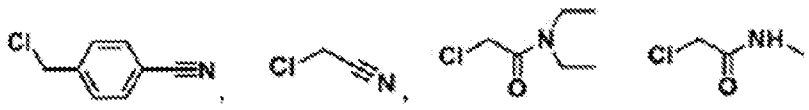
根据一些优选实施方式，前述式 L-X-G 的化合物中，X 为 $C_{1\text{-}20}$ 亚烷基，更优选为 $C_{1\text{-}6}$ 亚烷基，$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$。

根据一些优选实施方式，所述式 L-X-G 的化合物中，G 为酯基、腈基、酰胺基或取代酰胺基团。进一步地，所述酯的例子可以是甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、苯酯、苄酯等。酰胺类的例子可以是 N-取代酰胺或 N,N-二取代酰胺。

根据一些优选实施方式，L-X-G 的化合物的例子包括但不限于：







根据一些优选方式，前述步骤 2 中的碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯中的至少一种。

根据一些优选实施方式，前述步骤 2 中的酸选自无机酸，无机酸的例子可以包括盐酸、硫酸、磷酸或硝酸。

根据本发明的一个比较优选的实施方式，制备含羧基的全氟聚醚基化合物的方法包括以下步骤：

步骤 1：在溶剂存在下使式为 $Rf\text{-}CH_2OH$ 的化合物先和氢氧化钾在室温反应，再与式为 $BrCH_2COOC_4H_9$ 的化合物在常温或加热下（优选 25-75℃）进行亲核取代反应，得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}OCH_2\ COOC_4H_9$ 的含酯基的全氟聚醚化合物，

$$Rf\text{-}CH_2OH \xrightarrow[2)\ BrCH_2COOC_4H_9]{1)\ KOH} Rf\text{-}CH_2OCH_2COOC_4H_9$$

Rf 表示 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2$-，p+q 为 35-85，其数均分子量为 3000-8000；

步骤 2：将式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}OCH_2COOC_4H_9$ 的酯基全氟聚醚化合物与碱反应水解，加盐酸调节酸性分离后得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2COOH$ 的含羧基的全氟聚醚化合物，

$$Rf\text{-}CH_2OCH_2COOC_4H_9 \xrightarrow[2)\ HCl]{1)\ KOH} Rf\text{-}CH_2OCH_2COOH$$

本发明的制备过程中，所使用的溶剂没有特别限制，只要能够在常温或加热条件下溶解全氟聚醚醇、酯基全氟聚醚化合物、羧基全氟聚醚化合物等的溶

剂即可，优选为含氟溶剂，如氢氟醚，氟代烃等，更优选为九氟丁基乙醚、九氟丁基甲醚、全氟己烷、间三氟甲苯等。

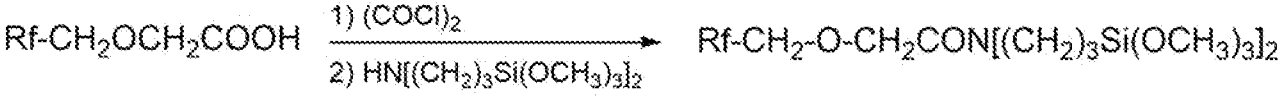
本发明的制备过程可以在常温或加热条件下进行。优选在步骤 1 的全氟聚醚醇的亲核取代反应可以在 25-75℃进行，优选步骤 3 的酰卤化反应可以在 25-50℃下进行。

如上所述，本发明通过使式为 $Rf\text{-}CH_2OH$ 的化合物与式为 L-X-G 的化合物进行亲核取代反应，其中，L 表示可发生亲核取代反应的离去基团，G 表示可水解为羧基的基团，X 表示二价有机基团；得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$ 的酯基全氟聚醚化合物，再通过水解得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}COOH$ 的全新中间体羧基全氟聚醚化合物。由于全氟聚醚基通过间隔基 X 与羧基相连，因此，使得羧基的后续进一步反应变得容易实现，例如与氨基硅烷偶联剂反应得到本申请人申请的 201880000606.1 中含全氟聚醚基的氨基硅烷化合物。由于 $Rf\text{-}CH_2OH$ 为已商品化的原料，易得，且与式为 L-X-G 的化合物容易进行亲核取代反应并水解制备式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}COOH$ 的中间体，而 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}COOH$ 中间体又可以作为起始原料容易地进行羧基的进一步后续反应，从而得到各种含全氟聚醚基和羰基的衍生化合物。例如羧基可与酰卤试剂反应生成酰卤（acylhalide），与羧酸进行缩合反应生成酐，与醇类缩合生成酯，与胺类反应生成酰胺，一级酰胺还可通过脱水制备成腈。

根据本发明的优选实施方式，依据以下过程 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2COOH$ 可以用于制备用于表面处理的式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CON[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$ 的全氟聚醚硅烷化合物：

将所述式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2COOH$ 的羧基全氟聚醚化合物与草酰氯在 25-50℃

温度下反应，然后在室温下与二（三甲基甲硅烷基丙基）胺反应转化得到式为 $Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CON[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$ 的全氟聚醚硅烷化合物。



实施例

合成例 1

依据以下步骤合成含末端羧基的全氟聚醚基化合物 M2

步骤 1：

在备有搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 10 g 平均组成为 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OH$(p、q 之和为 35-42)的全氟聚醚改性醇（数均分子量为 3500~4000，SOLVAY 公司生产）、 15 mL 1,3-二（三氟甲基）苯和 5 mL 乙二醇二甲醚、2.6 g 50wt%的氢氧化钾溶液，室温下搅拌 3 小时。然后向反应瓶依序加入 3.8 mL 溴乙酸叔丁酯、0.42 g 四丁基溴化铵，在 50°C 下搅拌 5 小时。经水萃取和减压蒸馏得到无色透明产物 9.6 g，即为末端酯基的全氟聚醚化合物（M1）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOC_4H_9$

以核磁共振波谱仪鉴定，其新增结构的特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
CH_2-	4.136 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.058~3.996 (q)
-COO***C_4H_9***	1.498(s)

步骤 2：

在装有温度计和搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 9.6 g 步骤 1 得到的

酯基全氟聚醚化合物（M1）、17 g 10wt%的氢氧化钾溶液，在 100°C 搅拌 3 小时。降至室温，加入 10 mL 四氢呋喃，并用 2N 盐酸调整至酸性后加入 30mL 氢氟醚 HFE-7200 (3M 公司生产)，搅拌。移除非氟相(即上层溶液)，氟相以 2N 盐酸洗涤 2 遍，最后减压蒸馏得到无色透明产物 9.0g，即为末端羧基的全氟聚醚化合物（M2）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOH$。

以核磁共振波谱仪鉴定，其新增结构的特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-O***CH₂***-	4.308 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.063~4.001 (q)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-CO***OH***	2900~3100 (O-H stretch)
-***CO***OH	1739 (C=O stretch)
C-O/ C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

合成例 2

依据以下步骤合成含末端羧基的全氟聚醚基化合物 M4

步骤 1：

在备有搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 10 g 平均组成为 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OH$(p+q 范围为 47~52)的全氟聚醚改性醇（数均分子量为 4500~5000，SOLVAY 公司生产）、 15 mL 1,3-二（三氟甲基）苯和 5 mL 乙二醇二甲醚、2.0 g 50wt%的氢氧化钾溶液，室温下搅拌 3 小时。然后向反应瓶依序加入 3.2 mL 溴乙酸叔丁酯、0.32 g 四丁基溴化铵，在 50℃下搅

拌 5 小时。经水萃取和减压蒸馏得到无色透明产物 9.6 g，即为末端酯基的全氟聚醚化合物（M3）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)OCF_2OCH_2COOC_4H_9$。

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-O***CH₂***-	4.140 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.065~4.003 (q)
-COO***C_4H_9***	1.501(s)

步骤 2：

在装有温度计和搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 9.6 g 步骤 1 得到的酯基全氟聚醚化合物（M3）、17 g 10wt%的氢氧化钾溶液，在 100℃搅拌 10 小时。降至室温，加入 10 mL 四氢呋喃，并用 15%盐酸调整至酸性后加入 30 mL 氢氟醚 HFE-7200 (3M 公司生产)，搅拌。移除非氟相(即上层溶液)，氟相以 2N 盐酸洗涤 2 遍，最后减压蒸馏得到无色透明产物 9.0g，即为末端羧基的全氟聚醚化合物（M4）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)OCF_2OCH_2COOH$。

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-O***CH₂***-	4.310 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.069~3.998 (q)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-CO***OH***	2900~3100 (O-H stretch)
-***CO***OH	1739 (C=O stretch)

C-O/ C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

合成例 3

依据以下步骤合成含有末端羧基的全氟聚醚基化合物 M6

步骤 1：

在备有搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 3 g 平均组成为 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OH$(p + q 範圍為 35~42)的全氟聚醚改性醇（数均分子量为 3500~4000，SOLVAY 公司生产）、9 mL 氢氟醚 HFE-7200 和 3 mL t-BuOH 溶解，接着加入 0.45 g t-BuOK，室温下搅拌 1.5 小时。然后向反应瓶依序加入 1.5 g $BrCH_2C_6H_4COOC_4H_9$、0.12 g 四丁基溴化铵，在 50℃下搅拌 1.5 小时。经水萃取后减压蒸馏得到无色透液体 (M5)：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C_6H_4COOC_4H_9$。

步骤 2：

将所得之无色透液体(M5)加入装有温度计和搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中，并且加入 9 mL 20wt%的氢氧化钾溶液，在 115℃搅拌 5 小时。降至室温，用 2N 盐酸调整至酸性后加入蒸馏水和四氢呋喃萃取。减压蒸馏得到无色透明产物 2.63g，即为末端羧基的全氟聚醚化合物（M6）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C_6H_4COOH$。

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ · ppm
-***C*₆*H*₄**-	8.105~8.090 (d), 7.576~7.563 (d)
-O***CH*₂**-	4.949 (s)
-CF_2***CH*₂**-	4.099~4.040 (m)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ · cm^{-1}
-CO***OH***	2900~3100 (O-H stretch)
-***CO***OH	1702 (C=O stretch)
-***C_6H_4***-	1617,1580(C=C Skeletal)
C-O/ C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

合成例 4

依据以下步骤合成含有末端羧基的全氟聚醚基化合物 M2

在备有搅拌器的 100-mL 三口圆底烧瓶中加入 1g 平均组成为 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OH$(p+q 范围为 35~42)的全氟聚醚改性醇（数均分子量为 3500~4000，SOLVAY 公司生产）、 1.5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯和 0.5 mL 乙二醇二甲醚,室温搅拌，接着加入 0.09g 氢化钠，观察到气泡产生。然后向反应瓶依序加入 0.199g $ClCH_2CN$、0.044g 四丁基溴化铵，在 50℃下搅拌 3 小时。加入 5 mL 氢氟醚 HFE-7200，经滤膜过滤得亮黄色透明溶液，经水萃取，减压蒸馏得到黄棕色产物(M7)：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2CN$。接着加入 3g 20%氢氧化钾溶液，在 115℃下回流水解。酸化提纯，得 0.74g 产物，即为羧基全氟聚醚化合物（M2）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2COOH$。

合成例所得 M2，M4，M6 可以与氨基硅烷偶联剂反应进一步合成全氟聚醚基硅烷化合物，以及还可以进一步进行如下反应：例如与酰卤试剂反应生成酰卤（acylhalide）$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2COL$（其中 L 为氯、溴或碘）；与羧酸跟进行缩合反应生成酐 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2COOOR$，与醇类缩合生成酯 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2COOR$，与胺类反应生成酰胺 $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q$

$OCF_2CH_2OCH_2CON$，一级酰胺还可通过脱水制备成腈得到$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_q OCF_2CH_2OCH_2CN$。

应用例 1

合成例 1 和 4 所得 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成含有全氟聚醚基的硅烷化合物 A1：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CON[（CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100 mL 四口圆底烧瓶中加入 9.0 g 步骤 2 得到的羧基全氟聚醚化合物（M2）、15 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.3 mL 草酰氯，0.2 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50℃搅拌 4 小时，降至室温后缓慢滴加到装有 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯、4.2 mL 二异丙基乙基胺、4 mL 二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺的 250-mL 三口圆底烧瓶中，室温搅拌 5 小时。加入 40 mL 全氟己烷，用 18 mL 甲醇萃取三次，氟相在减压下蒸馏除去挥发成分，得到无色至淡黄色产物，即为末端具有三甲氧基硅烷的下述全氟聚醚基的硅烷化合物（A1）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CON[（CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-O***CH₂***-	4.469 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.197~4.118 (q)
-Si(O***CH_3***)$_3$	3.658~3.636 (d)
-***CH_2***CH_2CH_2 $Si(OCH_3)_3$	3.477~3.262 (m)
-CH_2***CH_2***$CH_2Si(OCH_3)_3$	1.868~1.769 (m)
-CH_2CH_2***CH_2***$Si(OCH_3)_3$	0.745~0.669 (m)

应用例 2

合成例 2 所得 M4，可以依据以下步骤合成含有全氟聚醚基的硅烷化合物 A2:$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CON[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100-mL 四口圆底烧瓶中加入 9.0 g 步骤 2 得到的羧基全氟聚醚化合物（M4）、18 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.23 mL 草酰氯，0.15 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50℃搅拌 4 小时，降至室温后缓慢滴加到装有 9 mL 1,3-二（三氟甲基）苯、1.6 mL 二异丙基乙基胺、2.9 mL 二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺的 250-mL 三口圆底烧瓶中，室温搅拌 5 小时。加入 72mL 全氟己烷，用 43mL 甲醇萃取三次，氟相在减压下蒸馏除去挥发成分，得到无色至淡黄色产物即为末端具有三甲氧基硅烷的下述全氟聚醚基的硅烷化合物（A2）：

$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CON[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ · ppm
-O***CH₂***-	4.468 (s)
-CF_2***CH_2***-	4.177~4.117 (m)
-Si(O***CH_3***)$_3$	3.656~3.634 (d)
-***CH_2***CH_2CH_2 Si$(OCH_3)_3$	3.468~3.270 (m)
-CH_2***CH_2***$CH_2Si(OCH_3)_3$	1.851~1.771 (m)
-CH_2CH_2***CH_2***$Si(OCH_3)_3$	0.730~0.667 (m)

应用例 3

合成例 3 所得 M6，可以依据以下步骤合成含有全氟聚醚基的硅烷化合物 A3：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C_6H_4CON[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100-mL 四口圆底烧瓶中，加入 2.0 g

羧基全氟聚醚化合物（M6）、6 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、70ul 草酰氯和40ul DMF，然后升温到 50℃搅拌 5 小时，降至室温后缓慢滴加到装有 2 mL 1,3-二（三氟甲基）苯、0.72 mL 三乙胺、0.85 mL 二(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺的 25 mL 三口圆底烧瓶室温搅拌 5 小时。加入 10 mL 全氟己烷，用 4 mL 甲醇萃取五次，经过滤膜过滤，减压下蒸馏除去挥发成分，得到无色透明产物 1.2g，即为末端具有三甲氧基硅烷的下述全氟聚醚基的硅烷化合物（A3）：

$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C_6H_4CON[(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]_2$

以核磁共振波谱仪鉴定,其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ · ppm
-***C*₆*H*₄**-	7.512 (m)
-O***CH*₂**-	4.872 (s)
-CF_2***CH*₂**-	4.014 (m)
-Si(O***CH*₃**)₃/ -***CH*₂**CH_2CH_2-	3.683~3.416 (m)
-CH_2***CH*₂**$CH_2Si(OCH_3)_3$	1.985~1.787 (m)
-CH_2CH_2***CH*₂**$Si(OCH_3)_3$	0.891~0.509 (m)

应用例 4

合成例 1 和 4 所合成的 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成含有全氟聚醚基的酰氯 A4：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COCl$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100 mL 四口圆底烧瓶中加入 5.0 g 步骤 2 所得到的羧基全氟聚醚化合物（M2），7.5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.17 mL 草酰氯，0.15 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50 ℃搅拌 4 小时，得到全氟聚醚基的酰氯 A4:

$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COCl$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-O***CH₂***-	4.517(s)
-CF_2***CH_2***-	4.016~3.956(q)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-***CO***Cl	1809(C=O stretch)
C-O/ C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

应用例 5

合成例 1 和 4 所合成的 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成含有全氟聚醚基的酸酐化合物 A5：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOCOCH_3$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100-mL 四口圆底烧瓶中，加入 3 mL 1,3-二（三氟甲基）苯，0.41 mL 三乙胺和 0.55 mL 乙酰氯，3 g 羧基全氟聚醚化合物（M2）溶解于 6 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，室温下搅拌 4 小时。减压下蒸馏除去挥发成分，加入 15 mL 全氟己烷，用 6 mL 乙腈萃取三次后，减压蒸馏除去挥发成分，得到淡黄色至黄色产物，即为末端为酸酐的下述全氟聚醚化合物（A5）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOCOCH_3$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm

-***CH*$_2$**COOCOCH$_3$	4.369(s)
-CF$_2$***CH*$_2$**-	4.064~4.000(m)
-CH$_2$COOCO***CH*$_3$**	2.203(s)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-***CO*O*CO***CH$_3$	1841, 1778(C=O stretch)
C-O/C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

应用例 6

合成例 1 和 4 所合成的 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成含有全氟聚醚基的酯类化合物 A6：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOCH_3$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100 mL 四口圆底烧瓶中加入 5.0 g 步骤 2 所得到的羧基全氟聚醚化合物（M2），7.5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.17 mL 草酰氯，0.15 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50 ℃搅拌 4 小时，降至室温后缓慢滴加到装有 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯，0.53 mL 甲醇和 0.9 mL 三乙胺的 100 mL 三口圆底烧瓶中，室温搅拌 5 小时。加入 25 mL 全氟己烷，用 10 mL 甲醇萃取三次，氟相在减压下蒸馏除去挥发成分，得到无色至淡黄色产物，即为末端为甲酯的下述全氟聚醚基的酯类化合物（A6）：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2COOCH_3$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^{1}H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-***CH*$_2$**COOCH$_3$	4.247(s)

$-CF_2\underline{\boldsymbol{CH_2}}-$	4.072~4.010(q)
$-CH_2COO\underline{\boldsymbol{CH_3}}$	3.747(s)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
$-\underline{\boldsymbol{CO}}OCH_3$	1765(C=O stretch)
C-O/C-F	1040~1335 (全氟聚醚特征带)

应用例 7

合成例 1 和 4 所合成的 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成末端具有氰基的全氟聚醚基的酰胺化合物 A7：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CONHC_6H_4CN$。

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100 mL 四口圆底烧瓶中加入 5.0 g 步骤 2 所得到的羧基全氟聚醚化合物（M2），7.5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.17 mL 草酰氯，0.15 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50 ℃搅拌 4 小时，降至室温后缓慢滴加到装有 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯，1.53 g 4-氨基苯腈和 0.9 mL 三乙胺的 100 mL 三口圆底烧瓶中，然后升温至 50℃搅拌 5 小时。加入 25 mL 全氟己烷，用 10 mL 乙腈萃取三次，氟相在减压下蒸馏除去挥发成分，得到淡黄色至黄色产物，即为末端具有氰基的下述全氟聚醚基的酰胺化合物 A7：$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2CONHC_6H_4CN$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
- $CH_2CO\underline{\boldsymbol{NH}}C_6H_4CN$	8.482(s)
- $CH_2CONH\underline{\boldsymbol{C_6H_4}}CN$	7.775~7.758(d), 7.684~7.667(d)
-$\underline{\boldsymbol{CH_2}}CONHC_6H_4CN$	4.430(s)
-$CF_2\underline{\boldsymbol{CH_2}}$-	4.299~4.226(m)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-CO$\underline{\boldsymbol{NH}}$-	3400(N-H stretch)
-$\underline{\boldsymbol{C_6H_4}}$-	2946(C=**C-H**stretch)
-$\underline{\boldsymbol{CN}}$	2229(C≡N stretch)
-$\underline{\boldsymbol{CO}}$NH-	1704(C=O stretch)
-$\underline{\boldsymbol{C_6H_4}}$-	1605,1592,1525(C=C Skeletal)
C-O/C-F	1040~1335 (**全氟聚醚特征带**)

应用例 8

合成例 1 和 4 所合成的 M2，可以依据以下步骤进一步反应合成全氟聚醚基的偕二磷酸化合物 (A8): $CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C(OH)[PO(OH)_2]_2$。

步骤 3:

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100 mL 四口圆底烧瓶中加入 5.0 g 步骤 2 所得到的羧基全氟聚醚化合物（M2），7.5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯溶解、0.17 mL 草酰氯，0.15 mL DMF 溶于 5 mL 1,3-二（三氟甲基）苯由滴液漏斗缓慢滴加进去，然后升温到 50 ℃搅拌 4 小时，减压下蒸馏除去挥发成分，加入 30 mL 氢氟醚 HFE-7200 溶解。

步骤 4:

在装有滴液漏斗、温度计和搅拌器的 100mL 四口圆底烧瓶中加入 1.0 g 亚磷酸，10 mL 吡啶和 7.5 mL N,N-二异丙基乙基胺，5.3 mL 三甲基氯硅烷溶于 15 mL 四氢呋喃由滴液漏斗缓慢滴加进去，立即产生大量白色松散白色固体，滴加完后回至室温，升温至回流搅拌 3 小时。降温至室温，将步骤 3 的酰氯 HFE-7200 溶液转移到滴液漏斗中，缓慢滴加到圆底烧瓶中搅拌 2 小时。将 10 mL 甲醇加到圆底烧瓶中，室温下继续搅拌 1 小时。加入盐酸溶液酸化，氟相用去离子水萃取后减压下蒸馏除去挥发成分，得到无色或白色固体产物，即为末端具有偕二磷酸的下述全氟聚醚基的偕二磷酸化合物（A8）：

$CF_3(OCF_2CF_2)_p(OCF_2)_qOCF_2CH_2OCH_2C(OH)[PO(OH)_2]_2$

以核磁共振波谱仪鉴定，其特征 ^1H 化学位移如下表所示

基团结构	δ，ppm
-***CH*₂** C(OH)[PO(OH)$_2$]$_2$	4.525~4.473(t)
-CF$_2$***CH*₂**-	4.345~4.267(q)

以傅里叶变换红外光谱仪鉴定，其结构特征吸收峰如下表所示

基团结构	λ，cm^{-1}
-PO(***OH***)$_2$	2880(O-H stretch)
C-O/C-F	1040~1335 (**全氟聚醚特征带**)

上述合成例所得 A4，A5 和 A6，可发生水解、醇解和氨解反应生成对应的羧酸、酯和酰胺等衍生物，可在氢化铝锂等还原剂作用下还原成醇，也可与有机金属试剂（如 Grignard 试剂）作用生成酮，进一步反应可得到醇。上述合

成例所得 A7，可发生水解和醇解反应生成对应的羧酸、酯等衍生物，可在氢化铝锂等还原剂作用下还原成相应的胺。A8 具有能与金属螯合的磷酸基团，能够在金属或金属氧化物表面形成自组装单层膜结构，这种技术在金属防腐、疏水疏油、润滑剂、脱模剂、生物传感、电子设备界面控制等领域皆有应用。

从以上合成例以及应用例可见，本发明的含羧基的全氟聚醚基化合物容易制备，而且可以容易地进一步制备全氟聚醚基硅烷化合物等化合物，是具有广泛用途的中间体。

上述合成例，应用例以及实施例仅供说明本发明之用，而并非是对本发明的限制，有关技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明范围的情况下，还可以做出各种变化和变型，因此，所有等同的技术方案也应属于本发明公开的范畴。

权 利 要 求 书

1. 一种式（I）所示的含羧基的全氟聚醚化合物：

$Rf\text{-}X^1\text{-}X^2$（I）；

式中，Rf表示$F\text{-}(CF_2)_m\text{-}(OC_4F_8)_p\text{-}(OC_3F_6)_q\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OC(Z)F\text{-}(CF_2)_n$-，这里，p、q、r和s分别独立为 0 以上200 以下的整数，p、q、r 和 s的和至少为1，带有p、q、r 和 s并用括号括起的各个重复单元的存在顺序和数量上在式中是任意的；m和n分别独立，为0以上、30以下的整数，Z为F或CF_3；

X^1表示二价有机基团；以及

X^2表示COOH基。

2. 根据权利要求1所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其中Rf 为下述式 (a)或 (b) ：

(a)：$CF_3\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OCF_2$-

式中，r与s的和为10以上200 以下的整数；

(b)：$F\text{-}(CF_2)_m\text{-}(OC_4F_8)_p\text{-}(OC_3F_6)_q\text{-}(OC_2F_4)_r\text{-}(OCF_2)_s\text{-}OC(Z)F\text{-}(CF_2)_n$-

式中，m为1-16的整数，n为0-2的整数， r和s分别独立，为1以上200以下的整数，p、q、r 和 s的和为10以上200 以下，带有p、q、r 和 s并用括号括起的各个重复单元的存在顺序和数量上在式中是任意的。

3. 根据权利要求1或2所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其中X^1为如下所示的基团：

$-R^4\text{-}X^3\text{-}X^4$-；

式中，R^4为$C_{1\text{-}6}$烷基或经取代的$C_{1\text{-}6}$烷基；X^3选自-O-，-S-，邻、间或对亚苯基、邻、间或对亚苄基、$-C(O)O$-、$-CONR^5$-、$-O\text{-}CONR^5$-、$-NR^5$-、$-Si(R^6)_2$-、$-(Si(R^6)_2O)_f\text{-}\ Si(R^6)_2$-和$-(CH_2)_g$-中的基团，$R^5$每次出现时分别独立，表示氢原子、苯基或$C_{1\text{-}6}$烷基，$R^6$为$C_{1\text{-}6}$烷基或经取代的$C_{1\text{-}6}$烷基；f每次出现时分别独立，为1~100的整数，g每次出现时分别独立，为1~20的整数；X^4为2价基团。

4. 如权利要求 3 所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其特征在于：

X^4 为-$(R^7)_a$-$(X^5)_b$-R^8- 所示的基团，

式中：

R^7 表示-$(CH_2)_c$-、邻、间或对亚苯基或邻、间或对亚苄基，

R^8 表示-$(CH_2)_d$-、邻、间或对亚苯基或邻、间或对亚苄基，

X^5 表示-$(X^6)_e$- ，

X^6 每次出现时分别独立，表示选自-O-、-S-、邻、间或对亚苯基、邻、间或对亚苄基、 -C(O)O-、-$CONR^5$-、-O-$CONR^5$-、-NR^5-、-$Si(R^6)_2$-、-$(Si(R^6)_2O)_f$-$Si(R^6)_2$-和-$(CH_2)_g$-中的基团，

R^5 每次出现时分别独立，表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基，

R^6 每次出现时分别独立，表示苯基或 C_{1-6} 烷基，

f 每次出现时分别独立，为 1~100 的整数，

g 每次出现时分别独立，为 1~20 的整数，

a 为 0 或 1，

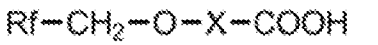
b 为 0 或 1，

c 为 1~20 的整数，

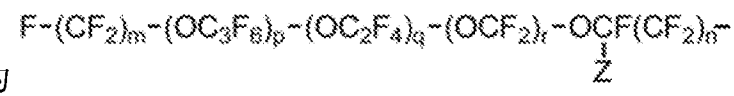
d 为 1~20 的整数，

e 为 1~10 的整数。

5. 一种含羧基的全氟聚醚化合物，其特征在于具有以下化学通式(II)，



… (II)

其中，Rf 为  ，

p、q 和 r 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 和 r 之和至少为 1，标

注 p、q 或 r 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的，m 为 1-16 的整数，n 为 0 或 1，Z 表示氟原子或三氟甲基；

或者，Rf 表示 $CF_3(OC_2F_4)_p(OCF_2)_qOCF_2$，其中，p、q 分别独立为 0 以上 200 以下的整数，p、q 的和至少为 1，标注 p、q 的括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的；优选地，p、q 的和为 20-100；

X 表示二价有机基团。

6. 根据权利要求 5 所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其特征在于：X 表示 C_{1-6} 亚烷基、$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$。

7. 根据权利要求 5 所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其特征在于：X 选自以下基团：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2C_6H_4-$。

8. 根据权利要求 5-7 任一所述的含羧基的全氟聚醚化合物，其特征在于：其具有 500~10,000 的数均分子量。

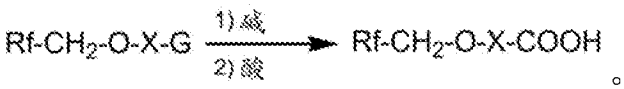
9. 一种含羧基的全氟聚醚化合物的制备方法，包括：

步骤 1：在溶剂存在下使化学通式为 $Rf-CH_2OH$ 的化合物先和碱反应，再与式为 L-X-G 的化合物进行亲核取代反应；其中，Rf 的定义如权利要求 5 所述；式 L-X-G 中，L 表示可发生亲核取代反应的离去基团或原子；G 表示可水解为羧酸的基团；X 表示二价有机基团，优选为 C_{1-6} 亚烷基、$-CH_2C_6H_4-$或苯环上有取代基的$-CH_2C_6H_4-$；得到式为 $Rf-CH_2-O-X-G$ 的全氟聚醚化合物，

$$Rf\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[2)\ L\text{-}X\text{-}G]{1)\ 碱} Rf\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}X\text{-}G$$

；

步骤 2：将式为 $Rf-CH_2-O-X-G$ 的化合物水解得到式为 $Rf-CH_2-O-X-COOH$ 的全氟聚醚化合物，



。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，步骤 1 中所述的碱选自无机碱或有机碱；无机碱优选选自 LiOH、NaOH、KOH、K_2CO_3、Na_2CO_3、Cs_2CO_3、NaH、t-BuOK 中的至少一种；有机碱优选选自 DIPEA、DBU 或 1,1,3,3-四甲基胍中的至少一种。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法，其特征在于，所述式 L-X-G 的化合物中，L 为氯原子、溴原子或碘原子。

12. 根据权利要求 9-11 任一所述的方法，其特征在于，所述式 L-X-G 的化合物中，G 为酯基、腈基、酰胺基或取代酰胺基团。

13. 根据权利要求 9-12 任一所述的方法，其特征在于，所述式 L-X-G 的化合物中，X 为选自以下基团：$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2C_6H_4-$。

14. 根据权利要求 9-13 任一所述的方法，其特征在于，所述溶剂为含氟溶剂，优选为氢氟醚或氟代烃。

15. 根据权利要求 9-14 任一所述的方法，其特征在于，步骤 2 中的碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯中的至少一种。

16. 根据权利要求 9-15 任一所述的方法，其特征在于，步骤 2 中的酸选自无机酸。

17. 根据权利要求 9-16 任一所述的方法，其特征在于，步骤 2 中的酸选自盐酸、硫酸或硝酸中的至少一种。

18. 权利要求 1-8 任一所述的含羧基的全氟聚醚化合物或权利要求 9-17 任一所述的方法制备的含羧基的全氟聚醚化合物在制备含全氟聚醚基的硅烷化

合物中的应用。

19. 一种制备含全氟聚醚基的硅烷化合物的方法，其中根据权利要求 1-8 任一所述的含羧基的全氟聚醚化合物为中间体。

20. 根据权利要求 19 所述的方法制备的含全氟聚醚基的硅烷化合物在金属防腐、疏水疏油、润滑剂、脱模剂、生物传感、电子设备界面控制中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/085891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 291/04(2006.01)i; C07C 217/28(2006.01)i; C08G 65/00(2006.01)i; C08G 65/337(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C, C08G65/-,C09K 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

-

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 羧基, -COOH, 全氟聚醚, 多氟醚, 多氟聚醚, 广东优尔材料科技, 水解, 亲核, Perfluoropolyether ,carboxy, -COOH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109071793 A (GUANGZHOU YOUER MATERIAL TECH CO., LTD.) 21 December 2018 (2018-12-21) see description, paragraphs [0261]-[0342]	1-20
X	WO 2018079525 A1 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 03 May 2018 (2018-05-03) see description, paragraphs [0277]-[0283]	1-8
X	CN 104826361 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 August 2015 (2015-08-12) see description, paragraphs [0068]-[0073] and [0083]	1-8
X	CN 106661436 A (DAIKIN INDUSTRIES. LTD.) 10 May 2017 (2017-05-10) see description, synthesis examples 1-4	1-8, 18-20
A	CN 105111351 A (JIANGSU MEILAN CHEMICAL CO., LTD.; QIAN, HOUQIN; WU, HUISHENG) 02 December 2015 (2015-12-02) see description, embodiments 6, 7 and 8	1-20
A	WO 03010128 A2 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 06 February 2003 (2003-02-06) see entire description	1-20

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 July 2019	**20 August 2019**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/085891

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104220485 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 17 December 2014 (2014-12-17) see entire description	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/085891

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109071793	A	21 December 2018	None			
WO	2018079525	A1	03 May 2018	CN	109844574	A	04 June 2019
				TW	201825293	A	16 July 2018
CN	104826361	A	12 August 2015	EP	2905298	A1	12 August 2015
				TW	I632943	B	21 August 2018
				US	9217059	B2	22 December 2015
				CN	104826361	B	24 August 2018
				JP	6195414	B2	13 September 2017
				EP	2905298	B1	04 January 2017
				KR	20150093125	A	17 August 2015
				US	2015218311	A1	06 August 2015
				TW	201532652	A	01 September 2015
				JP	2015164906	A	17 September 2015
CN	106661436	A	10 May 2017	WO	2016006584	A1	14 January 2016
				KR	101909804	B1	18 October 2018
				JP	5880769	B2	09 March 2016
				CN	106661436	B	26 October 2018
				JP	2016027156	A	18 February 2016
				KR	20170012343	A	02 February 2017
CN	105111351	A	02 December 2015	None			
WO	03010128	A2	06 February 2003	JP	2004536141	A	02 December 2004
				CN	1535260	A	06 October 2004
				CN	1535260	B	23 November 2011
				US	6706923	B2	16 March 2004
				AU	2002331258	A1	17 February 2003
				EP	1412321	A2	28 April 2004
				BR	0211404	A	17 August 2004
				KR	20040029380	A	06 April 2004
				US	2003153780	A1	14 August 2003
				WO	03010128	A3	25 September 2003
CN	104220485	A	17 December 2014	CN	104220485	B	22 March 2017
				JP	2015508838	A	23 March 2015
				US	2015011446	A1	08 January 2015
				JP	6214566	B2	18 October 2017
				WO	2013120827	A3	05 December 2013
				WO	2013120827	A2	22 August 2013
				EP	2882793	A2	17 June 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/085891

A. 主题的分类

C07C 291/04(2006.01)i; C07C 217/28(2006.01)i; C08G 65/00(2006.01)i; C08G 65/337(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C, C08G65/-,C09K 3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

-

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:羧基,-COOH，全氟聚醚， 多氟醚， 多氟聚醚,广东优尔材料科技， 水解，亲核，Perfluoro-polyether ,carboxy, - COOH

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109071793 A (广州优尔材料科技有限公司) 2018年 12月 21日 (2018-12-21) 参见说明书第[0261]-[0342]段	1-20
X	WO 2018079525 A1 (DAIKIN IND LTD) 2018年 5月 3日 (2018-05-03) 参见说明书第[0277]-[0283]段	1-8
X	CN 104826361 A (信越化学工业株式会社) 2015年 8月 12日 (2015-08-12) 参见说明书第[0068]-[0073]、[0083]段	1-8
X	CN 106661436 A (大金工业株式会社) 2017年 5月 10日 (2017-05-10) 参见说明书合成例1-4	1-8,18-20
A	CN 105111351 A (江苏梅兰化工有限公司 钱厚琴 吴慧生) 2015年 12月 2日 (2015-12-02) 参见说明书实施例6、7和8	1-20
A	WO 03010128 A2 (CIBA SC HOLDING AG) 2003年 2月 6日 (2003-02-06) 参见说明书全文	1-20
A	CN 104220485 A (索尔维特殊聚合物意大利有限公司) 2014年 12月 17日 (2014-12-17) 参见说明书全文	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 7月 29日	2019年 8月 20日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 刘晓静 电话号码 62084525

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/085891

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109071793	A	2018年 12月 21日	无			
WO	2018079525	A1	2018年 5月 3日	CN	109844574	A	2019年 6月 4日
				TW	201825293	A	2018年 7月 16日
CN	104826361	A	2015年 8月 12日	EP	2905298	A1	2015年 8月 12日
				TW	I632943	B	2018年 8月 21日
				US	9217059	B2	2015年 12月 22日
				CN	104826361	B	2018年 8月 24日
				JP	6195414	B2	2017年 9月 13日
				EP	2905298	B1	2017年 1月 4日
				KR	20150093125	A	2015年 8月 17日
				US	2015218311	A1	2015年 8月 6日
				TW	201532652	A	2015年 9月 1日
				JP	2015164906	A	2015年 9月 17日
CN	106661436	A	2017年 5月 10日	WO	2016006584	A1	2016年 1月 14日
				KR	101909804	B1	2018年 10月 18日
				JP	5880769	B2	2016年 3月 9日
				CN	106661436	B	2018年 10月 26日
				JP	2016027156	A	2016年 2月 18日
				KR	20170012343	A	2017年 2月 2日
CN	105111351	A	2015年 12月 2日	无			
WO	03010128	A2	2003年 2月 6日	JP	2004536141	A	2004年 12月 2日
				CN	1535260	A	2004年 10月 6日
				CN	1535260	B	2011年 11月 23日
				US	6706923	B2	2004年 3月 16日
				AU	2002331258	A1	2003年 2月 17日
				EP	1412321	A2	2004年 4月 28日
				BR	0211404	A	2004年 8月 17日
				KR	20040029380	A	2004年 4月 6日
				US	2003153780	A1	2003年 8月 14日
				WO	03010128	A3	2003年 9月 25日
CN	104220485	A	2014年 12月 17日	CN	104220485	B	2017年 3月 22日
				JP	2015508838	A	2015年 3月 23日
				US	2015011446	A1	2015年 1月 8日
				JP	6214566	B2	2017年 10月 18日
				WO	2013120827	A3	2013年 12月 5日
				WO	2013120827	A2	2013年 8月 22日
				EP	2882793	A2	2015年 6月 17日