



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102149674 A

(43) 申请公布日 2011.08.10

(21) 申请号 200980135573.2 沃纳·施韦特费格

(22) 申请日 2009.07.15 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据 代理人 张爽 樊卫民
61/081,942 2008.07.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日 (51) Int. Cl.
2011.03.10 C07C 235/10 (2006.01)
C07C 217/28 (2006.01)
C07C 219/06 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2009/050627 2009.07.15

(87) PCT申请的公布数据
W02010/009191 EN 2010.01.21

(71) 申请人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 鲁道夫·J·达姆斯
迈克尔·S·特拉萨斯
克劳斯·辛策 裘再明
米格尔·A·格拉
安德烈亚斯·R·毛雷尔
哈拉尔德·卡斯帕
卡伊·H·洛哈斯
迈克尔·于尔根斯
蒂尔曼·C·兹普利斯

权利要求书 4 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

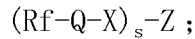
氟化醚化合物及其使用方法

(57) 摘要

本发明涉及由式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 表示的化合物。每个 Rf 独立地为部分氟化或完全氟化的基团,其选自 $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$; $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$; $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$; $CF_3-(O-CF_2)_z-$ 和 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ 。本发明也公开了使用所述化合物减小液体表面张力、制备泡沫和处理表面的方法。

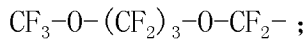
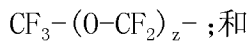
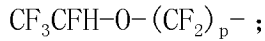
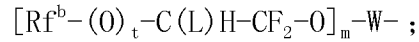
CN 102149674 A

1. 一种由下式表示的化合物：



其中

Rf 选自：



Q 选自键、 $-C(O)O^+NH(R')_2-$ 、 $-C(O)-N(R')-$ 和 $-C(O)-O-$ ，其中 R' 选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基；

X 选自亚烷基、芳基亚烷基、和聚（亚烷基氧基），其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选地间杂有至少一个独立地选自醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯和脲的官能团；

Z 选自铵基团、氧化胺基团、胺、羧酸盐或酯、磺酸盐或酯、硫酸盐或酯、磷酸盐或酯、膦酸盐或酯和两性基团，前提是当 X 为具有至少 10 个碳原子的亚烷基时，Z 也可选为氢，另外的前提是当 X 为聚（亚烷基氧基）时，Z 也可选自羟基和烷氧基；

Rf^a 和 Rf^b 独立地表示部分或完全氟化的烷基，其具有 1 至 10 个碳原子且任选地间杂有至少一个氧原子；

L 选自 F 和 CF₃；

W 选自亚烷基和亚芳基；

r 为 0 或 1，其中当 r 为 0 时，则 Rf^a 间杂有至少一个氧原子；

s 为 1 或 2，其中当 s 为 2 时，则 Z 选自铵基团、磷酸盐或酯和膦酸盐或酯；

t 为 0 或 1；

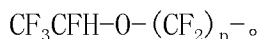
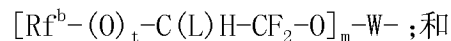
m 为 1、2 或 3；

n 为 0 或 1；

每个 p 独立地为 1 至 6 的数；且

z 为 2 至 7 的数。

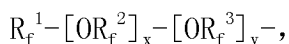
2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中 Rf 选自：



3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物，其中 t 和 r 各自为 1，且其中 R_f^a 和 R_f^b 独立地选自：

具有 1 至 6 个碳原子的完全氟化的脂族基团；和

以下化学式表示的完全氟化的基团：



其中

R_f¹ 为具有 1-6 个碳原子的全氟化的脂族基团；

R_f² 和 R_f³ 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化的亚烷基；和

x 和 y 各自独立地为 0 至 4 的数,其中 x 与 y 之和至少为 1。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其中 t 和 r 各自为 0,且其中 R_f^a 和 R_f^b 独立地为由下式表示的完全氟化的基团:



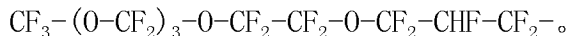
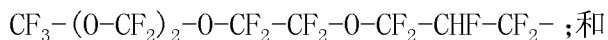
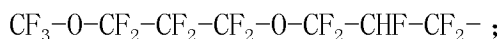
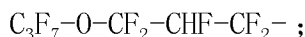
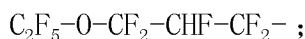
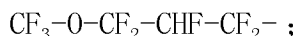
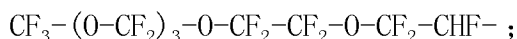
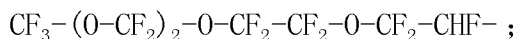
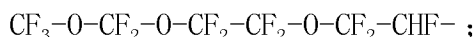
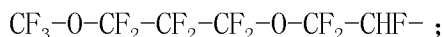
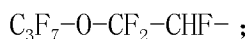
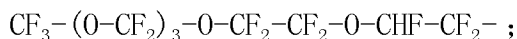
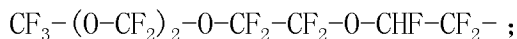
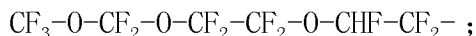
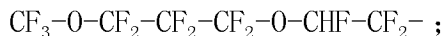
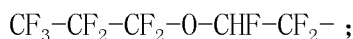
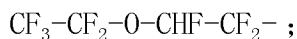
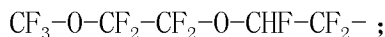
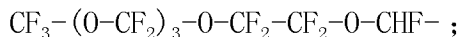
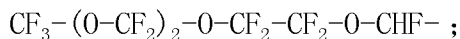
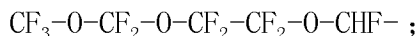
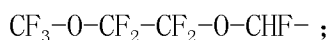
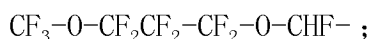
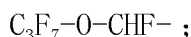
其中

R_f^4 为具有 1-6 个碳原子的全氟化的脂族基团;

R_f^5 和 R_f^6 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化的亚烷基;和

a 和 b 各自独立地为 0 至 4 的数。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其中 Rf 选自:



6. 根据权利要求 5 所述的化合物,其中 Rf 选自 $CF_3 - O - CF_2CF_2 - CF_2 - O - CHF -$; $CF_3 - O - CF_2 - CF_2 - CF_2 - O - CF_2 - CHF -$;

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$ 和

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其中 Rf 选自:

$\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;

$\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$; 和

$\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_p\text{-}$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的化合物, 其中 Rf 选自 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-}$ 和 $\text{CF}_3\text{CFH-O-(CF}_2\text{)}_5\text{-}$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_z\text{-}$, 且其中 z 为 3 或 4。

11. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中 Rf 为 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-}$ 。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的化合物, 其中 Q 为 -C(O)-N(R')- , 且其中 X 为具有最高至 5 个碳原子的亚烷基。

13. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的化合物, 其中 Q 为 $\text{-C(O)O}^+\text{NH(R')}_2\text{-}$, 且其中 X 选自具有最高至 5 个碳原子的亚烷基、 $\text{-[EO]}_f\text{-[R}^2\text{O]}_g\text{-[EO]}_f\text{-}$ 和 $\text{-[R}^2\text{O]}_g\text{-[EO]}_f\text{-[R}^2\text{O]}_g\text{-}$, 其中

EO 代表 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$;

每个 R^2O 独立地表示 $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O-}$ 、 $\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)CH}_2\text{O-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)O-}$ 或 $\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{O-}$;

每个 f 独立地为 1 至 150 的数; 且

每个 g 独立地为 0 至 55 的数。

14. 根据权利要求 13 所述的化合物, 其中所述化合物由选自以下的式表示: $\text{[Rf-C(O)O}^+\text{NH(R')}_2\text{-X]}_2\text{-NH(R)RfC(O)O}^-$ 和 $\text{Rf-C(O)O}^+\text{NH(R')}_2\text{-X-NH(R)}_2\text{RfC(O)O}^-$, 并且其中每个 R 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基。

15. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的化合物, 其中 Z 选自 $\text{-[N(R)}_3\text{]}^+\text{M}^-$ 、 $\text{-N(O)(R}^1\text{)}_2\text{-}$ 、 $\text{-N}^+(\text{R)}_2\text{-X}^1\text{-SO}_3\text{A}$ 和 $\text{-N}^+(\text{R)}_2\text{-X}^1\text{-CO}_2\text{A}$, 其中

每个 R 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

每个 R^1 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 其中烷基任选地被至少一个卤素、烷氧基、硝基或腈基取代, 或者两个 R^1 基团可结合形成 5 至 7 元环, 所述 5 至 7 元环任选地含有至少一个 O、N 或 S 并且任选被具有 1 至 6 个碳原子的烷基取代;

每个 X^1 选自亚烷基和芳基亚烷基, 其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选地间杂有至少一个醚键;

M^- 为抗衡阴离子; 和

A 选自氢和游离阴离子。

16. 根据权利要求 15 所述的化合物,其中 Z 为 $-[N(R)_3]^+M^-$,其中每个 R 独立地为氢或甲基,且其中 M^- 选自氯离子、乙酸根、碘离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根和甲酸根。

17. 根据权利要求 15 所述的化合物,其中 Z 为 $-N(O)(R^1)_2$ 、 $-N^+(R)_2-X^1-SO_3A$ 或 $-N^+(R)_2-X^1-CO_2A$,其中 R 和 R^1 各自独立地为氢或甲基,且其中 X^1 为具有至多 5 个碳原子的亚烷基。

18. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的化合物,其中 Z 选自 $-P(O)(OY)_2$ 、 $-O-P(O)(OY)_2$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-O-SO_3Y$ 和 $-CO_2Y$,且其中 Y 选自氢和抗衡阳离子。

19. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的化合物,其中 X-Z 选自:

$-[EO]_f-[R^2O]_g-[EO]_f-R^3$;和

$-[R^2O]_g-[EO]_f-[R^2O]_g-R^3$,

其中

EO 代表 $-CH_2CH_2O-$;

每个 R^2O 独立地表示 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)O-$ 或 $-CH_2C(CH_3)_2O-$;

R^3 为氢或具有最高至 4 个碳原子的烷基;

每个 f 独立地为 1 至 150 的数;且

每个 g 独立地为 0 至 55 的数。

20. 一种组合物,其包含根据前述权利要求中任一项所述的化合物和包含有机溶剂或水中的至少一者。

21. 根据权利要求 20 所述的组合物,其还包含非氟化的聚合物。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物,其中所述非氟化的聚合物为丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚烯烃、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚酯、聚酰胺、乙烯基聚合物、聚二烯或纤维素聚合物中的至少一者。

23. 一种包括用根据权利要求 20 至 22 中任一项所述的组合物处理表面的方法。

24. 一种包含表面的制品,其中所述表面的至少一部分与根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的化合物接触。

25. 一种制备泡沫的方法,所述方法包括将至少液体、气体和根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的化合物进行组合来制备泡沫。

26. 一种减小液体的表面张力的方法,所述方法包括将至少所述液体与其量足以减小所述液体的表面张力的根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的化合物进行组合。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述液体的表面张力的降低程度不小于当将等量的液体与一定量的这样的表面活性剂进行组合时的降低程度,其中所述表面活性剂与所述化合物相同,例外的是 R^f 被由式 $C_3F_7-O-CF(CF_3)-$ 表示的基团代替,且其中所述表面活性剂的以重量计的含量与所述化合物的以重量计的含量相同。

氟化醚化合物及其使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 7 月 18 日提交的美国临时专利申请系列号 No. 61/081942 的优先权, 该专利的公开内容以引用的方式并入本文。

背景技术

[0003] 多年来含氟化合物已经被用于多种应用。例如, 氟化的表面活性剂被加入到多种配方 (如涂层和泡沫) 中。将氟化表面活性剂加入配方 (如涂料配方) 中可通过改善 (例如) 润湿行为、流平性和稳定性来增强配方的特性 (如相分离或泡沫半衰期方面的特性)。在其他应用中, 含氟化合物已经被用于为多种材料 (如陶瓷、金属、织物、塑料和多孔石料) 提供诸如疏水性和疏油性之类的性质。

[0004] 传统上, 许多广泛使用的氟化表面活性剂和拒斥剂包含长链全氟烷基 (例如全氟辛基)。但是, 最近业内趋向是不使用全氟辛基氟化表面活性剂, 这导致了对可用于多种应用的新型表面活性剂的需求。

发明内容

[0005] 本发明提供具有包含小数目 (例如最高至 4) 的连续全氟化碳原子的部分氟化的聚醚基团和 / 或完全氟化的聚醚基团的化合物。所述化合物可用作例如表面活性剂或表面处理。在某些实施例中, 本文公开的化合物出乎意料地将水的表面张力降低至与具有更多数目的全氟化碳原子的完全氟化的表面活性剂相当或更高的程度。在某些实施例中, 本文公开的化合物出乎意料地将与水和 / 或十六烷的接触角升高至与具有更多数目的全氟化碳原子的处理组合物相当的程度。

[0006] 在一个方面, 本发明提供由下式表示的化合物:

[0007] $(Rf-Q-X)_s-Z$;

[0008] 其中

[0009] Rf 选自:

[0010] $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$;

[0011] $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$;

[0012] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$;

[0013] $CF_3-(O-CF_2)_z-$; 和

[0014] $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$;

[0015] Q 选自键、 $-C(O)O^+NH(R')$ 、 $-C(O)-N(R')$ 和 $-C(O)-O-$, 其中 R' 选自氢和具有 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0016] X 选自亚烷基、芳基亚烷基和聚 (亚烷基氧基), 其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选地间杂有至少一个独立地选自醚、胺、酯、酰胺、氨基甲酸酯和脲的官能团;

[0017] Z 选自铵基团、氧化胺基团、胺、羧酸盐或酯、磺酸盐或酯、硫酸盐或酯、磷酸盐或酯、膦酸盐或酯和两性基团, 前提是当 X 为具有至少 10 个碳原子的亚烷基时, Z 也可氢,

另外的前提是当 X 为聚（亚烷基氧基）时，Z 也可选自羟基和烷氧基；

[0018] Rf^a 和 Rf^b 独立地表示部分或完全氟化的烷基，其具有 1 至 10 个碳原子且任选地间杂有至少一个氧原子；

[0019] L 选自 F 和 CF_3 ；

[0020] W 选自亚烷基和亚芳基；

[0021] r 为 0 或 1，其中当 r 为 0 时，则 Rf^a 间杂有至少一个氧原子；

[0022] s 为 1 或 2，其中当 s 为 2 时，则 Z 选自铵基团、磷酸盐或酯和膦酸盐或酯；

[0023] t 为 0 或 1；

[0024] m 为 1、2 或 3；

[0025] n 为 0 或 1；

[0026] 每个 p 独立地为 1 至 6 的数；且

[0027] z 为 2 至 7 的数。

[0028] 在另一方面，本发明提供一种包含本文公开的化合物和包含溶剂或水中的至少一者的组合物。在某些实施例中，所述组合物还包含非氟化聚合物。

[0029] 在另一方面，本发明提供一种方法，其包括用包含本文公开的化合物和包含溶剂或水中的至少一者的组合物处理表面。在某些实施例中，所述表面包括聚合物、陶瓷（即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷或其组合）、石头，如天然石（例如砂岩、石灰石、大理石和花岗岩）或人造石或工程石、混凝土、层压材料、金属或木材中的至少一者。在这些实施例的一些中，Z 为磷酸酯或膦酸酯基团。

[0030] 在另一方面，本发明提供一种具有表面的制品，其中表面的至少一部分与本文公开的化合物接触。在某些实施例中，所述表面包括聚合物、陶瓷（即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷或其组合）、石头，如天然石（例如砂岩、石灰石、大理石和花岗岩）或人造石或工程石、混凝土、层压材料、金属或木材中的至少一者。在这些实施例的一些中，Z 为磷酸酯或膦酸酯基团。

[0031] 在另一方面，本发明提供一种降低液体的表面张力的方法，该方法包括将至少该液体与其量足以降低该液体的表面张力的本文公开的化合物进行组合。

[0032] 在另一方面，本发明提供一种制备泡沫的方法，该方法包括将至少液体、气体和根据本发明的化合物进行组合以制得泡沫。在这些实施例的一些中，液体是水。在这些实施例的一些中，液体是烃液体。

[0033] 在本申请中：

[0034] 术语“一个”、“一种”和“所述”可以与术语“至少一个（至少一种）”互换使用。

[0035] 短语“至少一种”后面跟着列表是指列表中的任何一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0036] “烷基”和前缀“烷”包括直链和支链基团以及环状基团。在某些实施例中，除非另外指明，否则烷基具有最高至 30 个碳（在某些实施例中，最高至 20、15、12、10、8、7、6 或 5 个碳）。环状基团可以是单环或多环的，并且在某些实施例中，具有 3 至 10 个环碳原子。

[0037] “亚烷基”是如上定义的“烷基”的二价形式。

[0038] “芳基亚烷基”指连接着芳基的“亚烷基”。

[0039] 本文所用的术语“芳基”包括碳环型芳族环或环体系，其例如具有 1、2 或 3 个环

并且任选在环中包含至少一个杂原子（如 O、S 或 N）。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯、茚基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、异吡啶基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基和噻唑基。

[0040] “亚芳基”是如上定义的“芳基”的二价形式。

[0041] 在本申请中，除非另外指明，否则所有数值范围包括它们的端点和端点之间的非整数数值。

具体实施方式

[0042] 对于由式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 表示的化合物，Rf 选自：

[0043] $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$ I；

[0044] $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$ II；

[0045] $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ III；

[0046] $CF_3-(O-CF_2)_z-$ IV；和

[0047] $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ V。

[0048] 在式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 的一些实施例中，Rf 选自 $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-$ 、 $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-$ 和 $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$ 。在式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 的一些实施例中，Rf 选自 $CF_3-(O-CF_2)_z-$ 和 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-$ 。

[0049] 在式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 的一些实施例中，Rf 具有最高至 600 克 / 摩尔的分子量（在某些实施例中，最高至 500、400 或甚至最高至 300 克 / 摩尔）。

[0050] 在式 I 和 II 中， Rf^a 和 Rf^b 独立地表示部分或完全氟化的烷基，其具有 1 至 10 个碳原子且任选地间杂有至少一个氧原子。 Rf^a 和 Rf^b 包括直链和支链的烷基。在某些实施例中， Rf^a 和 / 或 Rf^b 为直链的。在某些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地表示具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子的完全氟化的（即全氟化的）烷基。在某些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地表示间杂有至少一个氧原子的完全氟化的烷基，其中氧原子之间的烷基具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子，且其中末端的烷基具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子。在某些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地表示具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子和最高至 2 个氢原子的部分氟化的烷基。在某些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地表示具有最高至 2 个氢原子的间杂有至少一个氧原子的部分氟化的烷基，其中氧原子之间的烷基具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子，且其中末端的烷基具有最高至 6 个（在某些实施例中，为 5、4、3、2 或 1 个）碳原子。

[0051] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地由下式表示：

[0052] $R_f^1-[OR_f^2]_x-[OR_f^3]_y-$ 。

[0053] R_f^1 为具有 1 至 6 个（在某些实施例中，为 1 至 4 个）碳原子的全氟化烷基。 R_f^2 和 R_f^3 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化的亚烷基。 x 和 y 各自独立地为 0 至 4 的数，且 x 与 y 之和至少为 1。在这些实施例的一些中， t 为 1，且 r 为 1。

[0054] 在式 I 和 II 的一些实施例中， Rf^a 和 Rf^b 独立地由下式表示：

[0055] $R_f^4-[OR_f^5]_a-[OR_f^6]_b-O-CF_2-$ 。

[0056] R_f^4 为具有 1 至 6 个（在某些实施例中，为 1 至 4 个）碳原子的全氟化烷基。 R_f^5 和

R_f^6 各自独立地为具有 1 至 4 个碳原子的全氟化的亚烷基。a 和 b 各自独立地为 0 至 4 的数。在这些实施例的一些中, t 为 0, 且 r 为 0。

[0057] 在式 I 和 II 的一些实施例中, Rf^a 和 Rf^b 独立地由式 $R_f^7-(OCF_2)_p-$ 表示, 其中 p 为 1 至 6 (在某些实施例中, 为 1 至 4), 且 R_f^7 选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基或者具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基。

[0058] 在式 I 和 II 的一些实施例中, Rf^a 和 Rf^b 独立地由式 $R_f^8-O-(CF_2)_p-$ 表示, 其中 p 为 1 至 6 (在某些实施例中, 为 1 至 4), 且 R_f^8 选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子和 1 或 2 个氢原子的部分氟化的烷基或者具有 1、2、3 或 4 个碳原子的完全氟化的烷基。

[0059] 在式 II 中, L 选自 F 和 CF_3 。在式 II 的一些实施例中, L 为 F。在其他实施例中, L 为 CF_3 。

[0060] 在式 II 中, W 选自亚烷基和亚芳基。亚烷基包括具有 1-10 个 (在某些实施例中, 1-4 个) 碳原子的直链、支链和环状亚烷基。在某些实施例中, W 为亚甲基。在某些实施例中, W 为亚乙基。亚芳基包括具有 1 或 2 个芳环, 任选在环中具有至少一个杂原子 (例如 N、O 和 S), 且任选被至少一个烷基或卤素原子取代的基团。在某些实施例中, W 为亚苯基。

[0061] 在式 II 中, t 为 0 或 1。在某些实施例中, t 为 1。在某些实施例中, t 为 0。在其中 t 为 0 的实施例中, Rf^b 通常间杂有至少一个氧原子。

[0062] 在式 II 中, m 为 1、2 或 3。在某些实施例中, m 为 1。

[0063] 在化学式 I 中, n 为 0 或 1。在某些实施例中, n 为 0。在某些实施例中, n 为 1。

[0064] 在式 III 中, p 为 1 至 6 (即 1、2、3、4、5 或 6) 的数。在某些实施例中, p 为 1、2、5 或 6。在某些实施例中, p 为 3。在某些实施例中, p 为 1 或 2。在某些实施例中, p 为 5 或 6。

[0065] 在式 IV 中, z 为 2 至 7 (即 2、3、4、5、6 或 7) 的数。在某些实施例中, z 为 2 至 6、2 至 5、2 至 4, 或 3 至 4 的数。

[0066] 在某些实施例中, 根据本发明的化合物具有由式 III (即 $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-$) 表示的 Rf 基团。在这些实施例的一些中, Rf 选自 $CF_3CFH-O-(CF_2)_3-$ 和 $CF_3CFH-O-(CF_2)_5-$ 。

[0067] 在某些实施例中, 根据本发明的化合物具有由式 I 表示的 Rf 基团。在这些实施例的某些中, Rf 选自:

[0068] $C_3F_7-O-CHF-$;

[0069] $CF_3-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-$;

[0070] $CF_3CF_2CF_2-O-CF_2CF_2-CF_2-O-CHF-$;

[0071] $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$;

[0072] $CF_3-O-CF_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$;

[0073] $CF_3-(O-CF_2)_2-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$; 和

[0074] $CF_3-(O-CF_2)_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-$ 。

[0075] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自:

[0076] $CF_3-O-CHF-CF_2-$;

[0077] $CF_3-O-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$;

[0078] $CF_3-CF_2-O-CHF-CF_2-$;

[0079] $CF_3-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CHF-CF_2-$;

- [0080] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0081] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;和
- [0082] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$ 。
- [0083] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自 :
- [0084] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0085] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0086] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0087] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;
- [0088] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;和
- [0089] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$ 。
- [0090] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自 :
- [0091] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0092] $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0093] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0094] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0095] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0096] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$;和
- [0097] $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。
- [0098] 在这些实施例的其他一些中, Rf 选自 :
- [0099] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-}$;
- [0100] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-}$;
- [0101] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-}$;和
- [0102] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 。
- [0103] 在某些实施例中, 根据本发明的化合物具有由式 II 表示的 Rf 基团。在这些实施例的一些中, L 为 F, m 为 1, 且 W 为亚烷基。在这些实施例的一些中, Rf 选自 :
- [0104] $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0105] $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0106] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;
- [0107] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$;
- [0108] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$;和
- [0109] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。
- [0110] 在这些实施例的其他一些中, Rf 由式 $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 表示。在这些实施例的其他一些中, Rf 选自 :
- [0111] $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$;和
- [0112] $\text{C}_3\text{F}_7\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-OCH}_2\text{-}$ 。
- [0113] 在某些实施例中, 根据本发明的化合物具有由式 IV (即 $\text{CF}_3\text{-(O-CF}_2\text{)}_z\text{-}$) 表示的 Rf 基团。在这些实施例的一些中, z 为 2 至 6、2 至 5、2 至 4、3 至 5 或 3 至 4 的数。
- [0114] 在某些实施例中, 根据本发明的化合物具有由式 V (即 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CF}_2\text{-}$) 表示的 Rf。

酸酯和两性基团。在某些实施例中, Z 选自铵基团、氧化胺基团和两性基团。在某些实施例中, Z 选自羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯和膦酸酯。

[0119] 在由式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 表示的化合物的一些实施例中, Z 选自 $-[N(R)_3]^+M^-$ 、 $-N(O)(R^1)_2$ 、 $-N^+(R)_2-X^1-SO_3A$ 和 $-N^+(R)_2-X^1-CO_2A$ 。在这些实施例的一些中, Z 为 $-[N(R)_3]^+M^-$ 。在其他实施例中, Z 为 $-N(O)(R^1)_2$ 、 $-N^+(R)_2-X^1-SO_3A$ 或 $-N^+(R)_2-X^1-CO_2A$ 。

[0120] 在 Z 的任何上述实施例中, 每个 R 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、新戊基或正己基)。在某些实施例中, 每个 R 独立地为氢或甲基。

[0121] 在 Z 的任何上述实施例中, 每个 R^1 独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、异戊基、新戊基或正己基), 其中烷基任选地被至少一个卤素、烷氧基、硝基或腈基取代, 或者两个 R^1 基团可结合形成任选地含有至少一个 O、N 或 S 且任选地被具有 1 至 6 个碳原子的烷基取代的 5 至 7 元环。在某些实施例中, 每个 R^1 独立地为氢或甲基。

[0122] 在 Z 的任何上述实施例中, 每个 X^1 选自亚烷基和芳基亚烷基, 其中亚烷基和芳基亚烷基各自任选地间杂有至少一个醚键。在某些实施例中, X^1 为具有最高至 5 个碳原子的亚烷基。

[0123] 在 Z 的任何上述实施例中, M^- 为抗衡阴离子。典型的抗衡阴离子包括卤素离子(即氟离子、氯离子、溴离子和碘离子)、有机酸盐(例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、乳酸盐、月桂酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐或柠檬酸盐)、有机磺酸盐或硫酸盐(例如烷基硫酸盐或链烷磺酸盐)、硝酸盐和四氟硼酸盐。有机酸盐和磺酸盐可为部分氟化的或全氟化的。在某些实施例中, 酸盐为 $RfC(O)O^-$, 其中 Rf 如任何上述实施例中所定义。在某些实施例中, M^- 为氯离子、溴离子或碘离子(即 Cl^- 、 Br^- 或 I^-)。在某些实施例中, M^- 选自氯离子、乙酸盐、碘离子、溴离子、甲基硫酸盐、乙基硫酸盐和甲酸盐。

[0124] 在 Z 的任何上述实施例中, A 选自氢和游离阴离子。

[0125] 在由式 $(Rf-Q-X)_s-Z$ 表示的化合物的一些实施例中, Z 选自 $-P(O)(OY)_2$ 、 $-O-P(O)(OY)_2$ 、 $-SO_3Y$ 、 $-O-SO_3Y$ 和 $-CO_2Y$ 。在某些实施例中, s 为 2, 且 Z 为 $(-O)_2-P(O)(OY)$ 。在这些实施例的一些中, Y 为氢。在这些实施例的其他一些中, Y 为抗衡阳离子。示例性的 Y 抗衡阳离子包括碱金属(例如钠、钾和锂)、碱土金属(例如钙和镁)、铵、烷基铵(例如四烷基铵), 以及具有带正电荷的氮原子的五至七元杂环基团(例如吡咯鎓离子、吡唑鎓离子、吡咯烷鎓离子、咪唑鎓离子、三唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、噁唑鎓离子、异噁唑鎓离子、噁二唑鎓离子、噁三唑鎓离子、二噁唑鎓离子、噁噁唑鎓离子、吡啶鎓离子、哒嗪鎓离子、嘧啶鎓离子、吡嗪鎓离子、哌嗪鎓离子、三嗪鎓离子、噁嗪鎓离子、哌啶鎓离子、噁噁唑鎓离子、噁二唑鎓离子以及吗啉鎓离子)。Y 基团的互变可例如使用常规的酸-碱化学进行。

[0126] 在根据本发明的化合物的一些实施例中, Z 为 $-[N(R)_3]^+M^-$, 其中每个 R 独立地为氢或甲基, 且其中 M^- 选自氯离子、乙酸根、碘离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根和甲酸根。

[0127] 在根据本发明的化合物的一些实施例中, Q 为 $-C(O)-N(R')-$, 且其中 X 为具有最高至 5 个(例如 1、2、3、4、5 个)碳原子的亚烷基。

[0128] 在根据本发明的化合物的一些实施例中, Q 为 $-C(O)O^+NH(R')_2-$, 且 X 选自

具有最高至 5 个碳原子的亚烷基、 $-[EO]_f-[R^2O]_g-[EO]_f-$ 和 $-[R^2O]_g-[EO]_f-[R^2O]_g-$, 其中 EO 表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; 每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ (在某些实施例中, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$); 每个 f 独立地为 1 至 150 (在某些实施例中, 7 至约 150, 14 至约 125, 5 至 15, 或 9 至 13) 的数; 和每个 g 独立地为 0 至 55 (在某些实施例中, 约 21 至约 54, 15 至 25, 9 至约 25, 或 19 至 23) 的数。在这些实施例的一些中, 化合物由选自如下的式表示: $[\text{Rf}-\text{C}(\text{O})\text{O}^+\text{NH}(\text{R}')_2-\text{X}]_2-\text{NH}(\text{R})^+\text{RfC}(\text{O})\text{O}^-$ 和 $\text{Rf}-\text{C}(\text{O})\text{O}^+\text{NH}(\text{R}')_2-\text{X}-\text{NH}(\text{R})_2^+\text{RfC}(\text{O})\text{O}^-$, 其中每个 R 独立地选自氢和具有 1 至 6 个 (例如 1 至 4 个, 1 至 3 个, 或 1 至 2 个) 碳原子的烷基。

[0129] 在根据本发明的化合物的一些实施例中, Z 为 $-\text{N}(\text{O})(\text{R}^1)_2-$ 、 $-\text{N}^+(\text{R})_2-\text{X}^1-\text{SO}_3\text{A}$ 或 $-\text{N}^+(\text{R})_2-\text{X}^1-\text{CO}_2\text{A}$, 其中 R 和 R^1 各自独立地为氢或甲基, 且其中 X^1 为具有最高至 5 个碳原子的亚烷基。

[0130] 在由式 $(\text{Rf}-\text{Q}-\text{X})_s-\text{Z}$ 表示的化合物的一些实施例中, $X-Z$ 选自:

[0131] $-\text{EO}]_f-[R^2O]_g-[EO]_f-\text{R}^3$; 和

[0132] $-\text{R}^2O]_g-[EO]_f-[R^2O]_g-\text{R}^3$,

[0133] 其中

[0134] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

[0135] 每个 R^2O 独立地表示 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ (在某些实施例中, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$);

[0136] R^3 为氢或具有最高至 4 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或异丁基);

[0137] 每个 f 独立地为 1 至 150 (在某些实施例中, 7 至约 150, 14 至约 125, 5 至 15, 或 9 至 13); 和

[0138] 每个 g 独立地为 0 至 55 (在某些实施例中, 约 21 至约 54, 15 至约 25, 9 至约 25, 或 19 至 23)。

[0139] 在某些实施例中, 每个 g 为 0。

[0140] 由式 $(\text{Rf}-\text{Q}-\text{X})_s-\text{Z}$ 表示的化合物可例如从部分或完全氟化的羧酸、它们的盐、羧酸酯或羧酸卤化物开始来制备。部分和完全氟化的羧酸及其盐、羧酸酯和羧酸卤化物可以通过已知方法制备。例如, 由式 $\text{Rf}^a-(\text{O})_r-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{G}$ 或 $[\text{Rf}^b-(\text{O})_t-\text{C}(\text{L})\text{H}-\text{CF}_2-\text{O}]_m-\text{W}-\text{C}(\text{O})\text{G}$ 表示的原料 (其中 G 表示 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 烷基 (例如具有 1 至 4 个碳原子) 或 $-\text{F}$, 且 Rf^a 、 Rf^b 、 n 、 m 、 L 、 t 、 r 和 W 如任何上述实施例中所定义) 可由式 VI 或 VII 的氟化烯烃制得:

[0141] $\text{Rf}^b-(\text{O})_t-\text{CF}=\text{CF}_2$ VI 或

[0142] $\text{Rf}^a-(\text{O})_r-\text{CF}=\text{CF}_2$ VII,

[0143] 其中 Rf^a 、 Rf^b , 和 t 如上所定义。许多式 VI 或 VII 的化合物是已知的 (例如全氟化的乙烯基醚和全氟化的烯丙基醚), 并且许多可获自商业来源 (例如 3M Company, St. Paul, MN, and E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)。其他的可通过已知的方法制备; (参见例如美国专利 Nos. 5, 350, 497 (Hung 等人) 和 6, 255, 536 (Worm 等人))。

[0144] 其中 n 为 0 的式 $\text{Rf}^a-(\text{O})_r-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{G}$ 的化合物可例如通过使式 VII 的氟化烯烃与碱 (例如氨、碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物) 反应而制得。或者, 例如, 可

以使式 VII 的氟化烯烃与脂族醇（例如甲醇、乙醇、正丁醇和叔丁醇）在碱性介质中反应，并可使得到的醚在酸性条件下分解，以提供其中 n 为 0 的式 $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-C(O)G$ 的氟化羧酸。式其中 n 为 1 的 $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-C(O)G$ 的化合物可例如通过式 VII 的氟化烯烃与甲醇进行自由基反应，之后使用常规方法氧化所得反应产物而制得。这些反应的条件在例如美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 中有描述，该专利申请涉及式 $Rf^a-(O)_r-CHF-(CF_2)_n-C(O)G$ 的化合物的制备的公开内容以引用方式并入本文。这些方法可用于例如提供结构上纯的化合物（例如不含含有其他氟化链段的其他化合物）。在某些实施例中，根据本发明的化合物为至少 95%（例如 96、97、98 或 99%）纯。

[0145] 根据美国专利 No. 4, 987, 254 (Schwertfeger 等人) 在第 1 栏第 45 行至第 2 栏第 42 行中所述方法，式 VI 或 VII 的氟化乙烯基醚（其中 r 和 / 或 t 为 1）可在氟化物源（例如五氟化锑）的存在下被氧化（例如使用氧）为式 $Rf^a-O-CF_2C(O)F$ 的羧酸氟化物，该专利的公开内容以引用方式并入本文中。可以根据该方法制得的化合物的例子包括： $CF_3-(CF_2)_2-O-CF_2-C(O)-CH_3$ 和 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-C(O)-CH_3$ ，这在美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 中有描述，该专利申请涉及这些化合物的制备的公开内容以引用方式并入本文中。这些方法可用于例如提供结构上纯的化合物（例如不含含有其他氟化部分的其他化合物）。在某些实施例中，根据本发明的化合物为至少 95%（例如 96、97、98 或 99%）纯。

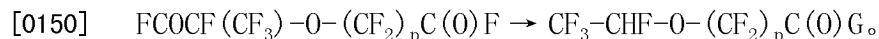
[0146] 式 $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-C(O)G$ 的化合物可例如通过使式 VI 的氟化烯烃与式 VIII 的羟基化合物根据如下反应式反应而制得：

[0147]



[0148] 其中 Rf^b 和 t 如上所定义，m 为 1、2 或 3，W 为亚烷基或亚芳基，且 G 如上所定义。通常，G 表示 -O- 烷基（例如在烷基中具有 1 至 4 个碳原子）。式 VIII 的化合物可例如获自商业来源，或者可通过已知的方法制得。该反应可例如在美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 中所述的条件下进行，该专利申请涉及式 $[Rf^b-(O)_t-C(L)H-CF_2-O]_m-W-C(O)G$ 的化合物的制备的公开内容以引用方式并入本文。

[0149] 根据式 $CF_3CFH-O-(CF_2)_p-C(O)G$ 的氟化羧酸及其衍生物可例如通过按照如下反应式使双官能全氟化酰基氟进行脱羧反应而制备：

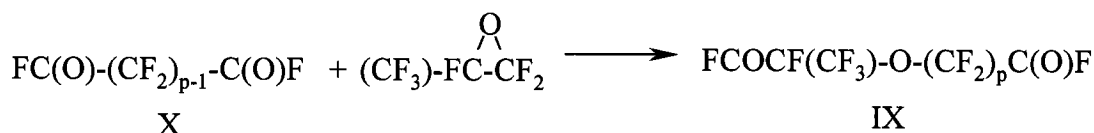


[0151] IX

[0152] 该反应通常根据已知方法在水和碱（例如金属氢氧化物或金属碳酸盐）的存在下在高温下进行；参见，例如，美国专利 No. 3, 555, 100 (Garth 等人)，该专利涉及双官能酰基氟的脱羧反应的公开内容以引用方式并入本文。

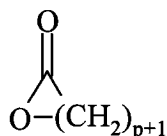
[0153] 式 IX 化合物可通过例如使式 X 的全氟化二酰基氟 (diacid fluorides) 与六氟环氧丙烷按照如下反应式进行偶联而获得：

[0154]



[0155] 式 X 化合物可例如通过使式 $\text{CH}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{p-1}\text{COOCH}_3$ 的双官能酯或下式的内酯进行电化学氟化或直接氟化而获得：

[0156]



[0157] 进行电化学氟化的一般方法在例如美国专利 No. 2, 713, 593 (Brice 等人) 和国际申请公开 No. WO 98/50603 中有描述。用于实施直接氟化的一般方法在 (例如) 美国专利 No. 5, 488, 142 (Fall 等人) 中有描述。

[0158] 一些可用于制备由式 $(\text{Rf-Q-X})_s\text{-Z}$ 表示的化合物的羧酸和羧酸氟化物可商购。例如, 式 $\text{CF}_3\text{-[O-CF}_2\text{]}_{1-3}\text{C(O)OH}$ 的羧酸可购自 Anles Ltd. (俄罗斯圣彼得堡)。

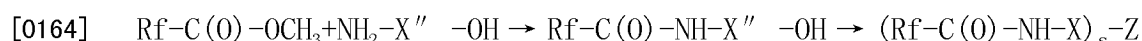
[0159] 由式 $(\text{Rf-Q-X})_s\text{-Z}$ 表示的化合物可例如使用多种常规方法由部分或完全氟化的羧酸或它们的盐、它们的酰基氟或羧酸酯 (例如 Rf-C(O)-OCH_3) 制得。例如, 甲酯可用具有式 $\text{NH}_2\text{-X-Z}$ 的胺按照如下反应顺序进行处理。



[0161] 在此顺序中, Rf、X 和 Z 如任何上述实施例中所定义。一些具有式 $\text{NH}_2\text{-X-Z}$ 的胺可商购, 例如氨基酸 (例如肌氨酸、7-氨基庚酸、12-氨基十二烷酸和 3-氨基丙基膦酸)、脂族胺 (例如十二烷基胺和十六烷基胺) 和双官能胺 (例如 3-(二甲氨基)丙胺)。反应可例如在高温下 (例如最高至 80°C、70°C、60°C 或 50°C) 进行, 并可纯净地进行或在合适的溶剂中进行。

[0162] 也可使用常规技术使由式 Rf-C(O)-NH-X-Z 表示的化合物进行 Z 基团的官能团转换。例如, 根据本发明的季铵化合物, 包括含有两性基团的化合物在内, 可通过如下步骤制得: 在第一步中使用具有式 $\text{NH}_2\text{-X-NR}_2$ 的胺 (例如 3-(二甲氨基)丙胺) 提供氨基官能化的酰胺, 然后该氨基官能化的酰胺可通过与酸 (例如盐酸或乙酸) 或烷基化试剂 (例如硫酸二乙酯、丙烷磺内酯、碘甲烷、溴丁烷或氯甲烷) 反应而季铵化。与酸或烷基化试剂的反应可在室温下或高温下 (例如最高至 60°C 或 50°C) 进行。或者氨基官能化的酰胺可用过氧化氢或过酸 (例如过苯甲酸或过乙酸) 任选地在高温下 (例如 60°C 至 70°C) 和在合适的溶剂 (例如乙醇) 中进行处理, 从而提供其中 Z 为氧化胺基团的式的化合物。

[0163] 由式 $(\text{Rf-Q-X})_s\text{-Z}$ 表示的化合物也可例如通过如下反应制得: 如下述反应顺序所示, 使羧酸酯 (例如 Rf-C(O)-OCH_3) 与具有式 $\text{NH}_2\text{-X}''\text{-OH}$ 的氨基醇 (例如乙醇胺) 反应制得羟基取代的 $\text{Rf-(CO)NHX}''\text{-OH}$, 其中 Rf 如任何上述实施例中所定义, s 为 1 或 2, 且 X'' 为 X 的前体, 其中 X 如任何上述实施例中所定义。



[0165] 如上所述的与 $\text{NH}_2\text{-X-Z}$ 反应的条件可用于与 $\text{NH}_2\text{-X}''\text{-OH}$ 的反应。然后, 羟基取代的化合物 $\text{Rf-(CO)NHX}''\text{-OH}$ 可用例如膦酰基乙酸、膦酰基丙酸或三氯氧磷 (V) 进行处理以提供根据本发明的膦酸酯或磷酸酯。与膦酰基乙酸或膦酰基丙酸的反应可以例如在合适的

溶剂（例如甲基异丁基酮或甲乙酮）中，任选地在催化剂（例如甲磺酸）的存在下并且任选地在高温（例如高达溶剂的回流温度）下进行。由式 $Rf-C(O)-NH-X''-OH$ 表示的羟基取代的化合物与三氯氧磷 (V) 的反应可以例如在合适的溶剂（例如甲苯）中，任选地在高温（例如溶剂的回流温度）下进行。可使用 1 当量或 2 当量的羟基取代的化合物提供具有式 $(Rf-C(O)-NH-X)_s-Z$ 的化合物，其中 Z 为磷酸酯，且 s 为 1 或 2。若使用 1 当量的羟基取代的化合物，则可加入 1 当量的水或醇。

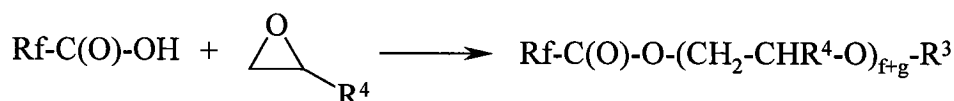
[0166] 由式 $Rf-Q-X-Z$ 表示的化合物也可例如如在以下反应顺序中所示，通过使用常规方法（例如氢化物，如硼氢化钠，还原）将式 $Rf-C(O)-OCH_3$ 的酯或式 $Rf-C(O)-OH$ 的羧酸还原成式 $Rf-CH_2OH$ 的羟基取代的化合物，其中 Rf、X 和 Z 如任何上述实施例中所定义。

[0167] $Rf-C(O)-OCH_3 \rightarrow Rf-CH_2OH \rightarrow Rf-X-Z$

[0168] 然后可使用任何上述技术将式 $Rf-CH_2OH$ 的羟基取代的化合物转化为例如磷酸酯或膦酸酯。

[0169] 根据本发明的化合物也可例如通过使由式 $Rf-C(O)-OH$ 表示的羧酸与环氧化物或环氧化物混合物按照以下反应顺序反应而制得，其中 Rf、f、g 和 R^3 如任何上述实施例中所定义，且 R^4 为氢、甲基、乙基或其组合。

[0170]



[0171] 反应可例如在路易斯酸催化剂，诸如三氟化硼络合物（例如三氟化硼醚合物、三氟化硼四氢吡喃和三氟化硼四氢呋喃）、五氟化磷、五氟化锑、氯化锌和溴化铝的存在下进行。反应也可在存在 $(CF_3SO_2)_2CH_2$ 的情况下进行。可以在纯态下进行开环聚合，或者在合适的溶剂中进行开环聚合，所述溶剂例如为烃溶剂（例如甲苯）或卤化溶剂（例如二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯或二氯乙烷）。反应可以在室温或接近室温或低于室温（例如在约 0°C 至 40°C 的范围内）下进行。反应也可以在高于室温（例如高达 40°C、60°C、70°C、90°C 或高达溶剂的回流温度）下进行。

[0172] 根据本发明的化合物也可例如通过使由式 $Rf-C(O)-OH$ 表示的羧酸（其中 Rf 如任何上述实施例中所定义）与二胺或三胺（例如 3-(二甲氨基)丙胺或二亚乙基三胺）反应而制得。可调节羧酸和二胺或三胺的当量以提供单盐、二盐或三盐。例如，可使由式 $Rf-C(O)-OH$ 表示的羧酸与 1 当量的二胺反应以提供具有式 $Rf-Q-X-Z$ 的化合物，其中 Q 为 $-C(O)O^+NH(R')_2-$ ，且 Z 为胺（例如伯胺、仲胺或叔胺）。也可使 2 当量的由式 $Rf-C(O)-OH$ 表示的羧酸与二胺反应以提供例如具有式 $Rf-Q-X-Z$ 的化合物，其中 Q 为 $-C(O)O^+NH(R')_2-$ ，且 Z 为具有式 $-[NH(R)_2]^+RfC(O)O^-$ 的铵基团。在另一个例子中，可使 3 当量的由式 $Rf-C(O)-OH$ 表示的羧酸与三胺反应以提供例如具有式 $(Rf-Q-X)_2-Z$ 的化合物，其中每个 Q 为 $-C(O)O^+NH(R')_2-$ ，且 Z 为具有式 $(-)_2[NHR]^+RfC(O)O^-$ 的铵基团。盐可例如通过在室温下或任选地在高温下并任选地在合适的溶剂（例如乙醇）中搅拌羧酸和二胺而制得。

[0173] 根据本发明的化合物可以配制成浓缩物（例如，在水或有机溶剂中的至少一者中），其中化合物的存在量以浓缩物的总重量计为至少 10、20、30 或甚至至少 40 重量%。用于制备浓缩物的技术是本领域公知的。

[0174] 在某些实施例中，本发明提供一种组合物，其包含水或水可混溶的有机溶剂中的

至少一者中和根据本发明的化合物。在这些实施例的某些中，Z 选自铵基团、氧化胺基团、胺、羟基、烷氧基、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯、膦酸酯和两性基团。

[0175] 在某些实施例中，根据本发明的组合物和 / 或可用于实施根据本发明的方法的组合物可包含水和非氟化聚合物。这些水性组合物可用于例如涂料（例如，地板涂料、清漆、车用涂料、船用涂料、密封涂料、用于塑料透镜的硬涂料、用于金属罐或盘管的涂料，以及油墨）。当用于水性组合物（例如，用于涂料）时，根据本发明的化合物可以配制成最终浓度为例如约 0.001 至约 1 重量% (wt. %)、约 0.001 至约 0.5wt. % 或约 0.01 至约 0.3wt. % 的水溶液或分散体，所述重量% 以溶液或分散体重量计。在某些实施例中，根据本发明的化合物可以提高涂料（例如水性涂料）在基材表面上的润湿性和 / 或流平性，并且可以使组分（例如增稠剂或颜料）在涂层组合物中具有更好的分散性。

[0176] 在某些实施例中，包含根据本发明的化合物的水性组合物（例如涂料）包括至少一种非氟化聚合物，通常为成膜聚合物。合适的聚合物的例子包括丙烯酸聚合物（例如聚（甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸乙酯）或聚（丙烯酸甲酯-co-丙烯酸））；聚氨酯，（例如脂族、脂环族或芳族二异氰酸与聚酯二醇或聚醚二醇的反应产物）；聚烯烃，（例如聚苯乙烯）；苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物（例如聚（苯乙烯-co-丙烯酸丁酯））；聚酯，（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸间苯二酸乙二醇酯，或聚己内酯）；聚酰胺，（例如聚己二酰己二胺）；乙烯基聚合物，（例如聚（乙酸乙烯酯 / 丙烯酸甲酯）、聚（偏二氯乙烯 / 乙酸乙烯酯））；聚二烯，（例如聚（丁二烯 / 苯乙烯））；纤维素衍生物，包括纤维素醚和纤维素酯（例如乙基纤维素或醋酸丁酸纤维素），氨基甲酸酯-丙烯酸酯共聚物，和它们的组合。制备这种聚合物的水性乳状液或乳胶的方法和材料是公知的，许多可广泛得自商业来源。在某些实施例中，非氟化聚合物为丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物中的至少一者。

[0177] 在某些实施例中，包含根据本发明的化合物的水性组合物可含有一种或多种水可混溶的溶剂（例如聚结溶剂 (coalescing solvent)），包括多元醇的醚（例如乙二醇单甲基（或单乙基）醚、二甘醇甲基（或乙基）醚、三甘醇单甲基（或单乙基）醚、2-丁氧基乙醇（即丁基溶纤剂 (cellusolve)），或二（丙二醇）甲基醚 (DPM)）；亚烷基二醇和聚亚烷基二醇（例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇）；和 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇单异丁酸酯（一种酯醇，例如可以商品名“TEXANOL”购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN）。可加入到组合物中的其他水可混溶的有机溶剂包括具有 1 至 4 个碳原子的醇（例如甲醇、乙醇、异丙醇或异丁醇）；酰胺和内酰胺，（例如 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮）；酮和酮醇（例如丙酮、环己酮、甲基异丁基酮、双丙酮醇）；醚（例如四氢呋喃或二氧杂环己烷）；1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮；以及它们的组合。

[0178] 根据应用而定，包含根据本发明的化合物的水性组合物也可包含至少一种添加剂（例如杀生物剂、填料、另外的流平剂、乳化剂、消泡剂、防腐剂、分散剂和防锈剂）。水性组合物也可任选地含有至少一种颜料。

[0179] 当将包含非氟化聚合物和根据本发明的化合物的水性组合物施加至表面时（例如在涂层应用中），水和溶剂通常会蒸发，并且聚合物颗粒会聚结而形成连续膜。可将水性组合物施加至表面、干燥并任选加热，留下具有固体涂层的表面。根据本发明的化合物的添

加,可通过改进涂层润湿基材的能力和 / 或通过在膜形成过程中使水能够均匀蒸发(即流平)来改进某些组合物的膜形成性质。

[0180] 可通过添加根据本发明的化合物而得以改进的水性组合物包括地板擦光剂和地板面漆、用于多种基材(例如木地板)的清漆、用于制备照相软片的含水凝胶、汽车或船用涂料(例如,底漆、底涂层或外涂层)、用于多孔基材(例如,木板、混凝土或天然石料)的封底层、用于塑料透镜的硬涂层、用于金属基材(例如,罐、盘管、电子部件或标牌)的涂层、油墨(例如用于笔或凹版印刷、筛网印刷或热印刷),以及用于制备电子设备的涂层(例如光致抗蚀油墨)。水性组合物可以是透明的或着色的。

[0181] 在某些实施例中,包含根据本发明的某些实施例的化合物和非氟化聚合物的水性组合物可用作碱性水基涂层组合物,例如,胺稳定化的地板面漆组合物。在这些实施例的一些中,化合物包含羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯或膦酸酯基团中的至少一者。

[0182] 根据本发明的包括处理表面的方法可使用本领域技术人员公知的多种施用法(例如刷涂、拖涂(mopping)、填充(padding)、刮棒涂布、喷雾(例如用喷雾瓶)、浸涂(即将基材浸入配方中)、凹版印刷涂布、辊涂、旋涂、流涂、真空涂布、喷漆和擦拭(例如使用海绵或布))来执行。当处理适当尺寸的平坦基材时,可利用刮涂或刮棒涂布来保证基材上涂层的均匀性。

[0183] 在根据本发明的包括处理表面的方法的一些实施例中,表面为包括乙烯基组合物地砖、乙烯基片材地板、油毡、橡胶片材、橡胶地砖、软木、人造运动地板和乙烯基石棉瓷砖中的至少一者的地板表面;和无弹性的地板基材,如水磨石、混凝土、木地板、竹、木质层合物、木质加工品(例如,木质环氧树脂共混物(wood epoxy blend),永久性涂覆基材,例如可以商品名“PERGO”购自 Pergo(Raleigh, NC)和以商品名“PARQUET BY DIAN”购自 DIAN(Gardena, CA)的那些)、石料、大理石、板岩、陶瓷砖、水泥浆和干撒式地板材料(dry shake flooring)。

[0184] 根据本发明的化合物也可在清洁溶液中用作添加剂,并可为表面和 / 或待除去的污染物提供改进的润湿性。在某些实施例中,根据本发明的包括处理表面的方法包括清洁表面。通常将清洁溶液配制成包含以溶液总重量计约 0.001 重量%至约 1 重量%或约 0.001 重量%至约 0.5 重量%的根据本发明的化合物。对于硬质表面的清洁,将包含根据本发明的化合物的水性溶液喷雾(例如从喷雾瓶喷雾)或以别的方式施用至诸如窗户玻璃、镜子或陶瓷砖的硬质表面,并用纸或织物擦拭物将表面擦干净。也可以将受污染部分浸入或蘸入该水性溶液中。对于在电子材料的制造中使用的清洁方法,通常将清洁溶液置于浴中,并使电子部件在传输带上蘸入或穿过浴中。

[0185] 在包含水或水可混溶溶剂中的至少一者和根据本发明的化合物的组合物的一些实施例中,该组合物还包含至少一种气体(即该组合物为泡沫)。

[0186] 在根据本发明的化合物的一些实施例中,X 为具有至少 10 个(例如至少 12、15、18、20、22、25、28 或 30 个)碳原子的亚烷基。这些化合物可用于例如降低含有烃溶剂的组合物表面张力。合适的烃溶剂包括原油;精炼烃类(例如汽油、煤油和柴油);链烷烃和异链烷烃(例如戊烷、己烷、庚烷、高级烷烃和可以商品名“ISANE IP 130”和“ISANE IP 175”购自 Total Fina(法国巴黎)和以商品名“ISOPAR”购自 Exxon Mobil Chemicals, Houston, TX 的异链烷烃溶剂);矿物油;轻石油;环烷;芳烃(例如二甲苯和甲苯);天然气

冷凝油；和它们的组合（可混溶或不可混溶的）。在某些实施例中，包含烃溶剂和根据本发明的化合物的组合物还包含至少一种气体（即，该组合物为泡沫）。

[0187] 通常，根据本发明的和 / 或通过本发明制得的组合物（例如水性泡沫或烃泡沫），以组合物总重量计，包含至少 0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.095、0.1、0.15、0.2、0.25、0.5、1、1.5、2、3、4 或 5 重量%，最高至 5、6、7、8、9 或 10 重量%的至少一种根据本发明的化合物。例如，根据本发明的化合物在泡沫中的含量以组合物总重量计在 0.01 至 10 重量%、0.1 至 10 重量%、0.1 至 5 重量%、1 至 10 重量%、或 1 至 5 重量%的范围内。在组合物（例如泡沫）中也可使用更少量和更大量的化合物，并且这对于一些应用来说是理想的。

[0188] 在包含液体（例如水或溶剂）和根据本发明的化合物的组合物中形成气泡（例如氮气、二氧化碳和空气），这可以使用多种机制（例如机械和化学机制）来进行。可用的机械发泡机制包括搅拌（例如，摇动、搅动和振荡）组合物、向组合物中注入气体（例如，将喷管插入到组合物表面下方并将气体吹入配方中），以及它们的组合。可用的化学发泡机制包括通过化学反应原位产生气体、使组合物的组分（例如，热分解时释放出气体的组分）、使组合物的组分蒸发（例如液态气体，以及通过减小组合物上的压力或加热组合物而挥发组合物中的气体）。根据本发明的泡沫和 / 或根据本发明的方法制备的泡沫所包含的气泡的体积份数为总泡沫体积的 10% 至 90%。

[0189] 根据本发明的化合物可以是例如泡沫中的有用添加剂，用于给基材（包括纤维基材，例如，纺织品、非织造物、地毯和皮革）递送拒油和 / 或拒水处理。

[0190] 在某些实施例中，根据本发明的化合物可以给多种表面提供拒斥性质，并改进清洁这些表面的能力。具有用根据本发明的化合物处理的表面的根据本发明的制品，可具有如下的性质中的至少一者：不沾污，能用简单的洗涤方法去除污渍，拒油（如防指纹印），防石灰沉积，或抵抗因使用、清洁和自然环境所致的磨损和磨蚀而引起的耗损。在这些实施例的某些中，Z 为磷酸酯或膦酸酯基团。

[0191] 在根据本发明的和 / 或可用于实施本发明的化合物的任何前述实施例（例如，涂料或清洁溶液组合物和泡沫）中，根据本发明的化合物可以单独使用或者与非氟化表面活性剂（例如烃或硅酮表面活性剂）组合使用，以产生所需的表面张力的减小或润湿性的改进。有用的辅助性表面活性剂可见于例如 *Industrial Applications Of Surfactants*, D. R. Karsa, Ed., Royal Society of Chemistry, London 和 *M. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience, New York。

[0192] 本文证明了具有部分氟化的聚醚基团和 / 或具有完全氟化的聚醚基团（包含小数目（例如最高至 4）的连续全氟化碳原子）的本文公开的化合物具有可用的表面活性剂性质，并可提供具有较大数目的连续全氟化碳原子的表面活性剂的较低成本的替代品。本文公开的化合物可用作例如非离子型、阴离子型、阳离子型或两性离子型表面活性剂。

[0193] 对于一些需要快速喷雾和润湿过程的应用（例如车体喷漆、金属加工、造纸和纺织品制造），有利的是使用可在毫秒内降低表面张力的高活力表面活性剂。在某些实施例中，本发明提供可与最众所周知的活力表面活性剂（参见，例如，美国专利 No. 5, 503, 967 第 21 栏第 10 行，和在美国专利 No. 5, 453, 539 和 5, 536, 425 中的全氟聚醚盐）的性能相匹配的活力表面活性剂（例如由式 $[Rf-C(O)O^+NH(R')-X]_2-NH(R)^+RfC(O)O^-$ 或 $Rf-C(O)$

$O^+NH(R')-X-NH(R)_2^+RfC(O)O^-$ 表示的化合物)。

[0194] 根据本发明的化合物可降低与它们组合的液体的表面张力。在某些实施例中,液体的表面张力可以减小至少 10% (在某些实施例中,减小至少 20%、30%、40%、50%、60% 或甚至 70%)。在某些实施例中,液体的表面张力的降低程度不小于当将等同的液体与一定量的这样的表面活性剂进行组合时的降低程度,其中该表面活性剂与该化合物相同,例外的是 Rf 被由式 $C_3F_7-O-CF(CF_3)-$ 表示的基团代替,且其中该表面活性剂的以重量计的含量与该化合物的以重量计的含量相同。术语“等同的液体”是指除了表面活性剂的种类以外在各方面都相同的液体。

[0195] 以下非限制性实例进一步说明了本发明的实施例,但是这些实例中所提到的具体材料及其含量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。

[0196] 实例

[0197] 除非另外指明,否则在如下实例中所有的试剂获自 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO 或 Bornem, 比利时。除非另外指明,否则所有百分比和比率均是以重量计来报道。

[0198] 实例 1 : $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2HOC(O)CH_3$

[0199] A 部分

[0200] 全氟 -3, 7- 二氧杂辛酸的甲酯 ($CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)OCH_3$) 根据在美国专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) “化合物 1 的制备”中描述的方法制得,有关该制备的公开内容以引用方式并入本文。

[0201] B 部分

[0202] 在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 100mL 三颈烧瓶中放入得自 A 部分的 18 克 (0.05 摩尔) 甲酯和二甲氨基丙胺 (DMAPA) (5.1 克, 0.05 摩尔)。使用加热套在 50°C 下在氮气下加热反应混合物 3 小时。然后在减压下去除甲醇。加入乙酸 (3 克, 0.05 摩尔), 在 30°C 下在氮气下搅拌所得混合物 2 小时。获得澄清、黄色、略微粘滞的液体,使用质子和 ^{19}F 核磁共振 (NMR) 光谱法确定其为 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2HOC(O)CH_3$ 。

[0203] 实例 2 : $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2O$

[0204] 在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 100mL 三颈烧瓶中放入得自实例 1 的 A 部分的 18 克 (0.05 摩尔) 甲酯和 DMAPA (5.1 克, 0.05 摩尔)。使用加热套在 50°C 下在氮气下加热反应混合物 3 小时。然后在减压下去除甲醇。加入乙醇 (24 克) 和 8.4 克 (0.075 摩尔) 在水中的 30% 过氧化氢,将混合物在 70°C 下加热 6 小时。获得澄清的、略微琥珀色的 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2O$ 的溶液。

[0205] 实例 3 : $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCHF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2HOC(O)CH_3$

[0206] A 部分

[0207] 按照美国专利申请公开 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 的“化合物 2 的合成”中所述的方法制备 3-H- 全氟 -4, 8- 二氧杂壬酸的甲酯 ($CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOCH_3$); 有关该合成的公开内容以引用方式并入本文。

[0208] B 部分

[0209] 按照实例 1 的 B 部分的方法,例外的是使用 19.6 克 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOCH_3$ 代替 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2C(O)OCH_3$ 。

[0210] 实例 4 : $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCHF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2O$

[0211] 按照实例 2 的方法,例外的是使用 19.6 克如实例 3 的 A 部分中所述制得的 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0212] 实例 5 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{HFOC}(\text{O})\text{CH}_3$

[0213] A 部分

[0214] 按照美国专利申请公开 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 的“化合物 4 的合成”中所述的方法制备 3-H-全氟-4-氧杂庚酸的甲酯 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$); 有关该合成的公开内容以引用方式并入本文。

[0215] B 部分

[0216] 按照实例 1 的 B 部分的方法,例外的是使用 16.3 克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0217] 实例 6 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

[0218] 按照实例 2 的方法,例外的是使用 16.3 克如实例 5 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0219] 实例 7 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{HFOC}(\text{O})\text{CH}_3$

[0220] A 部分

[0221] 全氟-3,5,7-三氧杂辛酸(获自 Anles Ltd. (俄罗斯圣彼得堡))的甲酯通过使用 50%硫酸水溶液在甲醇中进行酯化而制得。将反应混合物进行闪蒸得到两相馏出物。分馏下相,得到 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0222] B 部分

[0223] 按照实例 1 的 B 部分的方法,例外的是使用 16.4 克 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0224] 实例 8 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

[0225] 按照实例 2 的方法,例外的是使用 16.4 克如实例 7 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0226] 实例 9 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{HFOC}(\text{O})\text{CH}_3$

[0227] A 部分

[0228] 全氟-3,5,7,9-四氧杂癸酸(获自 Anles Ltd. (俄罗斯圣彼得堡))的甲酯通过使用 50%硫酸水溶液在甲醇中进行酯化而制得。将反应混合物进行闪蒸得到两相馏出物。分馏下相,得到 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0229] B 部分

[0230] 按照实例 1 的 B 部分的方法,例外的是使用 19.6 克 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0231] 实例 10 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

[0232] 按照实例 2 的方法,例外的是使用 19.6 克如实例 9 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0233] 实例 11 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{HFOC}(\text{O})\text{CH}_3$

[0234] A 部分

[0235] 2-H-全氟-3,7-二氧杂辛酸的甲酯 ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{COOCH}_3$) 根据在美国专利申请公开 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 中的“化合物 3 的合成”([0062] 段) 中所述的方

法制得；有关该合成的公开内容以引用方式并入本文。

[0236] B 部分

[0237] 按照实例 1 的 B 部分的方法，例外的是使用 18 克 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0238] 实例 12 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

[0239] 按照实例 2 的方法，例外的是使用 18 克如实例 11 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0240] 实例 13 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{H}^-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$

[0241] A 部分

[0242] 2-H-全氟-3-氧杂己酸的甲酯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COOCH}_3$) 根据美国专利申请公开 No. 2007/0142541 (Hintzer 等人) 在“化合物 5 的合成”中所述的方法制得；该合成的公开内容以引用方式并入本文。

[0243] B 部分

[0244] 按照实例 1 的 B 部分的方法，例外的是使用 13.8 克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0245] 实例 14 : $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

[0246] 按照实例 2 的方法，例外的是使用 13.8 克如实例 13 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0247] 实例 15 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

[0248] 在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 100mL 三颈烧瓶中放入 19.6 克 (0.05 摩尔) 如实例 9 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 和 DMAPA (5.1 克, 0.05 摩尔)。使用加热套在 50°C 下在氮气气氛下加热反应混合物 3 小时。然后在减压下去除甲醇。加入 1,3-丙磺内酯 (6.1 克, 0.05 摩尔)，导致放热反应。在 50°C 下再加热反应混合物 3 小时，加入 15 克乙醇和 15 克去离子水。获得澄清、琥珀色的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 溶液。

[0249] 实例 16 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

[0250] 按照实例 15 的方法，例外的是使用 19.6 克如实例 3 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0251] 实例 17 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

[0252] 在装有搅拌器、加热套、干冰冷凝器和温度计的 100mL 三颈烧瓶中放入 17.3 克 (0.05 摩尔) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ，将其加热至 80°C。加入环氧乙烷 (2.2 克, 0.05 摩尔)，加热反应混合物直至不再观察到环氧乙烷的冷凝滴。在氮气下将混合物冷却至 30°C，然后加入 0.2 克三氟化硼二乙醚。将混合物加热至 80°C，以足以维持环氧乙烷的温和回流的速率在约 30 分钟内加入另外的环氧乙烷 (8.8 克, 0.2 摩尔)。在添加之后继续加热 3 小时，直至不再观察到回流。然后在 80°C 下在减压下浓缩反应混合物，从而得到棕色液体。

[0253] $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 由 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{ONH}_4$ 制得，其根据美国专利申请公开 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 在“化合物 1 的制备”中描述的方法制得，有关该制备的公开内容以引用方式并入本文。铵盐用硫酸处理，分离下相并蒸馏。

[0254] 实例 18 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

[0255] 按照实例 17 的方法,例外的是使用 18.9 克全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸(获自 Anles Ltd.(俄罗斯圣彼得堡))代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 。

[0256] 实例 19: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{K}^+$

[0257] 在装有搅拌器、温度计和冷凝器的 100mL 三颈烧瓶中放入 18 克(0.05 摩尔)在实例 1 的 A 部分中制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 和干燥的肌氨酸(4.5 克,0.05 摩尔)。使用加热套在 60°C 下在氮气下加热反应混合物 48 小时,然后冷却至约 30°C 。加入异丙醇(23 克)和氢氧化钾(2.8 克,0.05 摩尔),得到 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{K}^+$ 溶液。

[0258] 实例 20: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{K}^+$

[0259] 按照实例 19 的方法,例外的是使用 19.6 克如实例 9 的 A 部分所述制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOCH}_3$ 代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0260] 实例 21: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

[0261] A 部分

[0262] 根据美国专利 No. 7,094,829(Audenaert 等人)第 16 栏第 37-62 行所述的方法,用乙醇胺处理在实例 1 的 A 部分中制得的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$,有关该方法的公开内容以引用方式并入本文中。

[0263] B 部分

[0264] 在装有搅拌器、温度计、冷凝器和 Dean-Stark 捕集器的 100mL 三颈烧瓶中放入 3.9 克(0.01 摩尔)得自 A 部分的材料、2- 膦酰基乙酸(1.4 克,0.01 摩尔)、甲基异丁基酮(26 克)和甲磺酸(0.05 摩尔)。在回流下加热反应混合物约 6 小时。在整个反应过程中,约 0.2 克水收集在 Dean-Stark 捕集器中。获得 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 在甲基异丁基酮中的棕色液体溶液。

[0265] 实例 22: $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

[0266] 实例 22 使用实例 21 的方法制备,例外的是在 A 部分中使用实例 9 的 A 部分所述的甲酯,并使用 4.2 克 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 代替实例 21 的 B 部分中的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0267] 比较例 A:

[0268] 按照实例 1 的 B 部分的方法,例外的是使用 16.3 克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (获自 Hoechst AG,德国)代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0269] 比较例 B:

[0270] 按照实例 2 的方法,例外的是使用 16.3 克 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ (获自 Hoechst AG,德国)代替 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 。

[0271] 比较例 C:

[0272] 在 5 克去离子水和 5 克异丙醇中用氢氧化钾(0.6 克,0.01 摩尔)中和全氟己酸(获自 ABCS GmBh 德国)(3.1 克,0.01 摩尔)。在室温下搅拌 30 分钟之后得到澄清溶液。

[0273] 表面张力测定

[0274] 用去离子水将实例 1 至 20 稀释至表 1 所示的浓度(如下)。在 20°C 下使用 Du Nouy 环方法,使用 Kruss K-12 张力计(获自 Kruss GmbH, Hamburg, 德国),测量含有实例 1 至 20 的溶液的表面张力。结果汇总于表 1(如下)中。

[0275] 表 1

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
1	1000	18.7
	500	24.1
	100	39.6
	10	59.1
2	1000	18.7
	500	25.8
	100	42.8
	10	59.2
3	1000	17.7
	500	24.6
	100	41.1
	10	56.8

[0276]

[0277]

4	1000	20.5
	100	39.9
	10	56.1
5	1000	39.3
	100	58.7
	10	66.3
6	1000	41.1
	100	59.4
	10	66.9
7	1000	26.5
	100	43.4
	10	55.9
8	1000	23.8
	100	40.2
	10	52.7
9	1000	17.8
	500	18.0
	100	38.6
	10	59.1
10	1000	18.1
	500	18.5
	100	35.7
	10	55.4
11	1000	20.7
	100	38.7
	10	57.4
12	1000	19.2
	100	35.5
	10	60.0

[0278]

13	1000	36.8
	100	55.1
	10	64.7
14	1000	38.3
	100	59.1
	10	66.2
15	1000	18.3
	500	18.7
	100	33.9
	10	56.8
16	1000	20.2
	500	21.0
	100	40.3
	10	56.5
17	1000	20.6
	100	35.3
	10	57.6
18	1000	20.1
	100	34.8
	10	58.0
19	1000	19.5
	100	36.6
	10	57.2
20	1000	19.2
	100	38.4
	10	55.3
比较例 A	1000	20.2
	100	37.4
	10	64.8

[0279]

比较例 B	1000	19.7
	100	42.1
	10	60.9
比较例 C	1000	58.5

[0280] 在玻璃上的动态接触角

[0281] 使用 Kruss DSA 100 (可购自 Kruss GmbH) 在平板玻璃 (可购自 Aqua Production, 法国) 上测量动态前进接触角和动态后退接触角。将实例 21 和 22 在甲基异丁基酮中稀释至 20% 固体。将它们在室温下用 KHand Coater Bar nr 3 (获自 RK Print Coat Ltd, 英国) 进行施涂, 沉积出 24 微米湿膜, 将涂层在室温下干燥。在室温下 1 小时后, 测量前进接触角和后退接触角。为了比较的目的, 含氟化合物聚合物玻璃涂层以商品名“ECC-4000”获自 3M 公司, 并用作比较例 D。比较例 D 以 0.1% 的浓度喷涂。结果汇总于表 2 (下表) 中。

[0282] 表 2

[0283]

实例	与水的前进接触角/后退接触角	与十六烷的前进接触角/后退接触角
实例 21	110/80	77/58
实例 22	108/93	72/40
比较例 D “ECC-4000”	113/95	71/61

[0284] 实例 23: $(CF_3CFH-O-(CF_2)_5CH_2O)_2P(O)O-NH_4$ [0285] A 部分

[0286] 将按照美国专利申请公开 No. 2007/0276103 的实例 3 中所述方法制得的 $CF_3CFH-O-(CF_2)_5COOH$ (426 克, 1.0 摩尔) 在 65 °C 下用甲醇 (200 克, 6.3 摩尔) 和浓硫酸 (200 克, 2.0 摩尔) 进行酯化。将反应混合物用水洗涤并在 172 °C 下蒸馏, 得到 383 克 $CF_3CFH-O-(CF_2)_5COOCH_3$, 将其与得自重复操作的材料进行组合并用于 B 部分。

[0287] B 部分

[0288] 在装有机械搅拌器和氮鼓泡器的 5L 圆底烧瓶中装入 1L 的 1,2-二甲氧基乙烷和硼氢化钠 (76 克, 2.0 摩尔), 并加热至 80 °C。将如部分 A 所述制备的 $CF_3CFH-O-(CF_2)_5COOCH_3$ (713 克, 1.67 摩尔) 在一小时的时间内加入搅动的浆液中。将浓硫酸 (198 克) 与水 (1.0L) 的混合物加入反应混合物中。分离下相, 并通过蒸馏移除溶剂。进一步蒸馏得到 506 克 $CF_3CFH-O-(CF_2)_5CH_2OH$ (沸点为 173 °C), 它的结构通过傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 及 1H 和 ^{19}F 核磁共振 (NMR) 光谱法确定。

[0289] C 部分

[0290] 将三氯氧磷 (V) (3.1 克, 20mmol) 和 6 克甲苯加入装有磁力搅拌棒、温度计和连接至氮气的冷却水冷凝器的 100mL 三颈烧瓶。用冰水浴将溶液冷却至 0 °C, 用注射器将水 (0.36 克, 20mmol) 缓慢加入溶液, 同时保持温度在 5 °C 以下。在约 0 °C 下搅拌反应混合物 1

小时。然后加入得自 B 部分的材料的一部分 (15.9 克, 0.040 摩尔) 在 16 克甲苯中的溶液。溶液在 110°C 下加热 24 小时, 然后让其冷却至室温。在减压下去除溶剂。

[0291] D 部分

[0292] 用 7.5 克水稀释得自 C 部分的材料的一部分 (2.5 克), 并用 5% 氨水将 pH 调节至约 9。用异丙醇将所得溶液稀释至总共 150 克, 得到 2 重量% 的溶液。

[0293] 实例 24: $(CF_3CFH-O-(CF_2)_3CH_2O)_2P(O)O-NH_4$

[0294] A 部分

[0295] 在 78°C 下在 2 小时时间内将如美国专利申请公开 No. 2004/0116742 所述制得的 $FC(O)CF(CF_3)-O-(CF_2)_3COF$ (503 克, 1.4 摩尔) 加入碳酸钠 (387 克, 3.7 摩尔) 和二甘醇二甲醚 (650 克) 的搅拌混合物中。反应释放出二氧化碳气体。在 85°C 下加入蒸馏水 (35 克, 1.9 摩尔), 然后将反应混合物加热至 165°C 并在该温度下保持 30 分钟。让反应冷却, 加入在 1250 克水中的硫酸 (250 克, 2.6 摩尔)。形成两层, 上层用 33% 硫酸洗涤, 然后在 65°C 下用甲醇 (200 克, 6.3 摩尔) 和浓硫酸 (200 克, 2.0 摩尔) 进行酯化。将反应混合物用水洗涤, 并在 15mmHg ($2.0 \times 10^3 Pa$) 下在 52°C 下蒸馏, 得到 258 克 $CF_3CFH-O-(CF_2)_3COOCH_3$ 。

[0296] B 部分

[0297] $CF_3-CFH-O-(CF_2)_3-CH_2-OH$ 根据实例 23 的方法制得, 例外的是用在 0.2L 的 1,2-二甲氧基乙烷中的 30 克 (0.79 摩尔) 硼氢化钠还原 200 克 (0.6 摩尔) $CF_3-CFH-O-(CF_2)_3-C(O)O-CH_3$ 。在反应结束时加入 150 克在 0.3L 水中的浓硫酸, 获得沸点为 130°C 的 115 克 $CF_3-CFH-O-(CF_2)_3-CH_2-OH$ 。

[0298] C 部分

[0299] $(CF_3CFH-O-(CF_2)_3CH_2O)_2P(O)O-NH_4$ 根据实例 23 的 C 和 D 部分的方法制得, 例外的是使用 5 克甲苯, 并加入得自 B 部分的材料 (12.7 克, 40mmol) 在 13 克甲苯中的溶液。在冷却至室温之后, 在减压下去除溶剂, 得到 11.6 克液体。一部分液体 (3 克) 用 7 克水稀释, 并用 5% 氨水将 pH 调节至约 9。用异丙醇将所得溶液稀释至总共 150 克, 得到 2 重量% 的溶液。

[0300] 表面张力测定

[0301] 使用从 Kruss USA, Charlotte, NC 购得的 Kruss K12 张力计测定实例 23 至 24 的表面张力。对于每个实例, 将异丙醇 / 水中的 2% 溶液滴加到水中, 在室温下测量所得溶液的表面张力。结果在下表 3 中显示。

[0302] 表 3

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
23	1400	18
	71	29
24	1400	19
	71	38

[0304] 实例 25: $(CF_3OCF_2OCF_2OCF_2C(O)O^-)_2NH_3CH_2CH_2CH_2N^+H(CH_3)_2$

[0305] 将获自 Anles Ltd. 的全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸 (31.2 克, 0.1 摩尔) 和 31 克乙

醇加入装有搅拌器、温度计和冷凝器的 250mL 三颈烧瓶中,在约 15 分钟的时间内在搅拌下滴加 5.1 克 (0.05 摩尔) DMAPA。在添加之后,在室温下搅拌反应混合物约 2 小时,得到 $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$ 的澄清的微黄色的溶液。

[0306] 实例 26 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{3.6-x}^+\text{NH}_3$

[0307] 实例 26 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 30 克以商品名“JEFFAMINE ED-600”获自 Huntsman Corporation, The Woodlands, TX 的聚醚胺代替 DMAPA。

[0308] 实例 27 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$

[0309] 实例 27 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 37.8 克全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸 (获自 Anles Ltd.) 代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸。

[0310] 实例 28 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{3.6-x}^+\text{NH}_3$

[0311] 实例 28 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 37.8 克全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸 (获自 Anles Ltd.) 代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸,并使用 30 克以商品名“JEFFAMINE ED-600”获自 Huntsman Corporation 的聚醚胺代替 DMAPA。

[0312] 实例 29 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

[0313] 实例 29 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 10.2 克 (0.1 摩尔) DMAPA。

[0314] 实例 30 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_3^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$

[0315] 实例 30 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 3.4 克 (0.03 摩尔) 二亚乙基三胺代替 DMAPA。

[0316] 实例 31 : $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

[0317] 实例 31 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 37.8 克全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸 (获自 Anles Ltd.) 代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸,并使用 10.2 克 (0.1 摩尔) DMAPA。

[0318] 实例 32 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_3^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$

[0319] 实例 32 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 37.8 克全氟 -3,5,7,9- 四氧杂癸酸 (获自 Anles Ltd.) 代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸,并使用 3.4 克 (0.03 摩尔) 二亚乙基三胺代替 DMAPA。

[0320] 实例 33 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFC}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$

[0321] 实例 33 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 34.1 克 2-H- 全氟 -3,7- 二氧杂辛酸代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸。

[0322] 2-H- 全氟 -3,7- 二氧杂辛酸由 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFC}(\text{O})\text{ONH}_4$ 制得,后者根据美国公开专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 在“化合物 12 的制备”中描述的方法制得,有关该制备的公开内容以引用方式并入本文。铵盐用硫酸进行处理,分离下相并蒸馏。

[0323] 实例 34 : $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$

[0324] 实例 34 根据实例 25 的方法制得,例外的是使用 39.2 克 3-H- 全氟 -4,8- 二氧杂壬酸代替全氟 -3,5,7- 三氧杂辛酸。

[0325] 3-H- 全氟 -4,8- 二氧杂壬酸由 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_2\text{C}(\text{O})\text{ONH}_4$ 制得,后者根据美国公开专利申请 No. 2007/0015864 (Hintzer 等人) 在“化合物 11 的制备”中描述的方法制得,有关该制备的公开内容以引用方式并入本文。铵盐用硫酸进行处理,分离下相并蒸馏。

[0326] 动态表面张力测定

[0327] 用去离子水将实例 25 至 34 稀释至表 4(如下)所示的浓度。在 22℃下使用 Kruss 张力计(以商品名“KRUSS BUBBLE PRESSURE TENSIOMETER BP2”获自 Kruss GmbH),采用最大气泡压力技术和不同的表面龄,测量含有实例 25 至 34 的溶液的表面张力。100 毫秒的表面龄的结果汇总于表 4(如下)。

[0328] 表 4

[0329]

实例	浓度(ppm)	表面张力(mN/m)
25	5000	19.8
	1000	39.4
	500	51.3
26	5000	34.5
	1000	49.0
	500	55.5
27	5000	19.5
	1000	39.9
	500	50.2
28	5000	25.5
	1000	38.4
	500	48.0
29	5000	38.7
	1000	58.8
	500	65.2
30	5000	29.9
	1000	53.5
	500	60.0
31	5000	22.2
	1000	45.1
	500	56.3
32	500	不可溶
33	5000	24.1
	1000	42.4
	500	57.5
34	5000	20.0
	1000	39.2
	500	50.8

[0330] 在不脱离本发明的范围和精神实质的条件下,本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和变更,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文中所述的示例性实施例。