



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102203163 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200980142033. 7 1-10.
 (22) 申请日 2009. 10. 21 WO 2009/055561 A1, 2009. 04. 30, 权利要求 1-10.
 (30) 优先权数据 12/255067 2008. 10. 21 US CN 101263104 A, 2008. 09. 10, 权利要求 1-11.
 (85) PCT申请进入国家阶段日 2011. 04. 21 WO 2008/118494 A2, 2008. 10. 02, 权利要求 1-12.
 (86) PCT申请的申请数据 US 7399887 B1, 2008. 07. 15, 权利要求 1-20, 实施例 1-3, 表 7.
 (87) PCT申请的公布数据 EP 1505098 A1, 2005. 02. 09, 权利要求 1-10.
 W02010/048248 EN 2010. 04. 29 US 4079084 , 1978. 03. 14, 权利要求 1-10, 实施例 1, 6.
 (73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
 地址 美国特拉华州
 (72) 发明人 P·M·墨菲 A·拉哈文皮莱
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 代理人 王伦伟 李炳爱
 (51) Int. Cl. C08G 65/00 (2006. 01)
 (56) 对比文件 WO 2009/020907 A1, 2009. 02. 12, 权利要求书1页 说明书15页

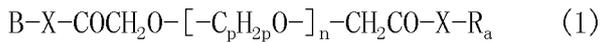
(54) 发明名称
 氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂

(57) 摘要

式 1 的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂 $B-X-COCH_2O-[C_pH_{2p}O]_n-CH_2CO-X-R_a$ (1) 其中 B 为 M 或 R_a , M 为可电离的氢、铵、碱金属、或碱土金属, p 为约 2 至约 4, n 为约 5 至约 43, 每个 X 独立地为 NR、 SCH_2CH_2NR 、 $SO_2NRCH_2CH_2NR$ 、或 $SO_2CH_2CH_2NR$; R 为氢、或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}$, 其中 b 为 1 至约 18, R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$; $R_f OY-$; $R_f(CH_2)_n[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; $R_f(C_gH_{2g})-$; 或 $H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-$; Y 为 $CFHCF_2O(C_vH_{2v})-$; 或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$; 并且每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6。

CN 102203163 B

1. 式 (1) 的化合物：



其中

B 为 R_a ，

p 为 2 至 4，

n 为 5 至 43，

每个 X 独立地为 NR、SCH₂CH₂NR、SO₂NRCH₂CH₂NR、或 SO₂CH₂CH₂NR，

R 为氢、或直链或支链烷基 C_bH_(2b+1)，其中 b 为 1 至 18，

R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$ ； $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$ ； R_fOY- ； $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ ； $R_f(C_gH_{2g})-$ ；或 $H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-$ ；

Y 为 CFHCF₂O(C_wH_{2w})-；或 CF(CF₃)CONH-(C_gH_{2g})-；

每个 R_f 独立地为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 1 至 6；

d 为 1 至 3；

g 为 1 至 4；

r 为 1 至 4；

h 为 1 至 6；

w 为 2 至 12；并且

i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合；前提条件是 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ 中的碳原子总数为 8 至 22。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 n 为 6 至 32，并且 X 为 NR 或 SCH₂CH₂NR。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 $R_f(C_gH_{2g})-$ ， R_f 为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 4 或 6，并且 g 为 1 或 2。

4. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$ ； R_f 为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 4 或 6；d 为 1 或 2；并且 g 为 2。

5. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_gH_{2g})-$ ； R_f 为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 2 或 3；r 为 1、2 或 3；并且 g 为 2。

6. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 R_fOY- ； R_f 为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 1、2 或 3；Y 为 CFHCF₂O(C_wH_{2w})-、或 CF(CF₃)CONH-(C_gH_{2g})-；w 为 2、3 或 4；并且 g 为 2。

7. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ ； R_f 为 C_cF_(2c+1)，其中 c 为 1、2 或 3；h 为 2；k 为 1、2 或 3；并且 i 和 j 各自为 1。

8. 权利要求 1 的化合物，所述化合物在 0.1 重量%浓度的水中具有小于 21mN/M 的表面张力。

9. 改变液体的表面行为的方法，所述方法包括向所述液体中加入权利要求 1 的化合物，其中所述表面行为选自降低表面张力、润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、分散、拒斥、释放、润滑、蚀刻、粘结和稳定，并且所述液体为涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、隔离剂、排斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、或粘合剂。

氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂

发明领域

[0001] 本发明涉及氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺及其作为表面活性剂的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 大多数可商购获得的氟化表面活性剂可通过电化学氟化反应或调聚反应制得。电化学氟化反应使用无水氢氟酸作为氟源。然而，工业生产的氢氟酸包含杂质；其需要使用进一步的复杂工艺来除去这些杂质。

[0004] 调聚反应工艺使用四氟乙烯作为原料。然而，四氟乙烯是危险并且昂贵的中间体，可用性有限。调聚反应产物包含具有不同碳链长度分布的同系物的混合物，所述同系物通常包含约 4 至约 20 个碳的链长。因此，为了制得包含固定长度而不是各种长度混合的氟化碳链的氟化表面活性剂，需要将调聚反应产物进行一定的顺序分离，如 Erik Kissa 在“Fluorinated Surfactants, Synthesis-Properties-Applications”中所述。例如，美国专利 6,537,662 公开了含氟化合物，其可作为一种任选添加剂掺入到防垢纺丝油剂组合物中。所述含氟化合物添加剂包括含氟化合物聚氧乙烯二酰胺。

[0005] 使用包含较长全氟烷基链的此类氟化表面活性剂存在缺点。例如，Koji Honda 等人在“Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkylacrylate) Thin Films” (Macromolecules, (2005), 38(13), 5699-5705) 中提出，具有至少 8 个碳的全氟烷基链保持平行构型取向，而包含小于 6 个碳的此类全氟烷基链则发生重新取向。这种重新取向因改变了表面行为而降低了性能效果。此外，氟化表面活性剂的价格主要由掺入到化合物中的氟量来决定。因此，期望获得由氟化化合物而不是调聚物制得的氟化表面活性剂。还期望获得这样的氟化表面活性剂，其包含较短氟化链或氟化基团，并且尽管改变了表面行为仍提供基本相同或甚至优异的性能。尤其期望降低表面张力，并且向液体提供低表面张力、低 面间表面张力值、和低临界胶束浓度。本发明提供了此类氟化表面活性剂。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明包含式 (1) 的化合物

[0008]
$$B-X-COCH_2O-[-C_pH_{2p}O-]_n-CH_2CO-X-R_a \quad (1)$$

[0009] 其中

[0010] B 为 M 或 R_a ，

[0011] M 为可电离的氢、铵、碱金属或碱土金属，

[0012] p 为约 2 至约 4，

[0013] n 为约 5 至约 43，

[0014] 每个 X 独立地为 NR、SCH₂CH₂NR、SO₂NRCH₂CH₂NR、或 SO₂CH₂CH₂NR；

[0015] R 为氢、或直链或支链烷基 C_bH_(2b+1)，其中 b 为 1 至约 18，

[0016] R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$ ； $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$ ； $R_f OY-$ ； $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ ； $R_f(C_gH_{2g})-$ ；或 $H(C_fF_{2c})-(C_gH_{2g})-$ ；

[0017] Y 为 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ；或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ ；

[0018] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6 ;

[0019] d 为 1 至约 3 ;

[0020] g 为 1 至约 4 ;

[0021] s 为 0 或 1 ;

[0022] r 为 1 至约 4 ;

[0023] h 为 1 至约 6 ;

[0024] w 为约 2 至约 12 ; 并且

[0025] i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合 ; 前提条件是 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ 中的碳原子总数为约 8 至约 22。

[0026] 本发明还包括改变液体表面行为的方法, 所述方法包括向液体中加入如上所述的式 (1) 的化合物或其混合物。

[0027] 发明详述

[0028] 本文商标以大写体表示。

[0029] 本文中, 术语“双尾表面活性剂”用于描述具有连接到单个亲水性连接基团上的两个疏水性基团的表面活性剂。所述两个疏水性基团可以相同, 即“对称性双尾表面活性剂”, 或相异, 即“杂化双尾表面活性剂”。

[0030] 本发明提供了氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂, 其包含氟化基团中具有不超过 6 个碳的氟化基团。本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂出乎意料地提供非常低的表面张力, 并且还具有很低的 CMC 值, 0.1 重量% 的水中的表面张力小于 21mN/m, 0.1 重量% 浓度的水中的表面张力优选小于 20mN/m。本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂为双尾表面活性剂, 其依次包含疏水性基团、亲水性基团和优选地第二疏水性基团。此类双尾氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂可用于改变表面行为, 通常用于降低表面张力, 并且可用于多种应用中, 诸如涂料、清洁剂、油田以及许多其他应用。所述表面活性剂还可用于涉及润湿、找平、抗阻塞、起泡等的许多应用中。

[0031] 本发明的式 (1) 的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂包含至少一个疏水性部分, 优选包含两个疏水性部分, 所述疏水性部分包含如上所述的部分氟化的 R_a 基团。本发明的化合物还包含水溶性亲水性部分。本发明的表面活性剂是非离子表面活性剂, 其不带电荷, 并且水溶解度由存在的高极性基团赋予, 所述高极性基团即为具有各种长度的聚氧乙烯 $-[C_pH_{2p}O-]_n$ 。当 n 值增加时, 此类表面活性剂的水溶解度往往提高。在含水介质体系中, 表面活性受疏水性和亲水性组分之间的平衡控制。

[0032] 在改变表面行为方面使用包含本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺的表面活性剂的一个优点是在使用低浓度的具有减少的氟含量的氟化表面活性剂的同时, 获得相同或甚至优异的性能, 从而提高了“氟效率”。如本文所用, 术语“氟效率”是指在施用到基底上时, 使用最少量的含氟表面活性剂获得所期望的表面效果或表面特性的能力, 或使用相同含量的氟获得更好性能的能力。此外, 本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂包含较短的氟化链或氟化基团, 其在改变表面行为方面出乎意料地提供与包含较长氟化链的常规表面活性剂相比基本上相同或甚至优异的性能。

[0033] 本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂具有式 (1) 的结构 :

[0034] $B-X-COCH_2O-[C_pH_{2p}O-]_n-CH_2CO-X-R_a$ (1)

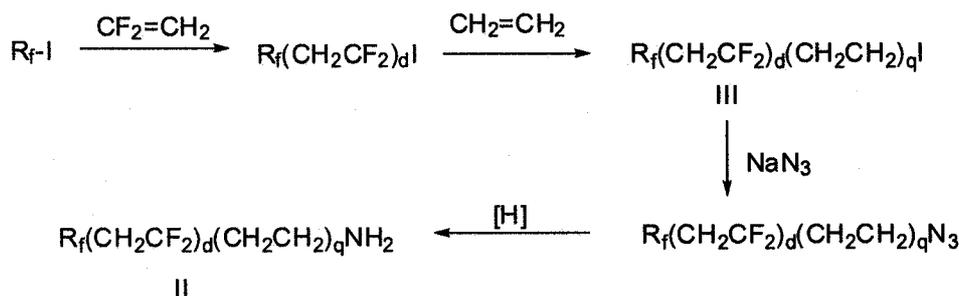
- [0035] 其中
- [0036] B 为 M 或 R_a ,
- [0037] M 为可电离的氢、铵、碱金属或碱土金属,
- [0038] p 为约 2 至约 4,
- [0039] n 为约 5 至约 43,
- [0040] 每个 X 独立地为 NR、 SCH_2CH_2NR 、 $SO_2NRCH_2CH_2NR$ 、或 $SO_2CH_2CH_2NR$;
- [0041] R 为氢、或直链或支链烷基 $C_bH_{(2b+1)}$, 其中 b 为 1 至约 18,
- [0042] R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_f(OCF_2CF_2)_r-(C_gH_{2g})-$; $R_f OY-$; $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; $R_f(C_gH_{2g})-$; 或 $H(C_cF_{2c})-(C_gH_{2g})-$;
- [0043] Y 为 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$; 或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$;
- [0044] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6;
- [0045] d 为 1 至约 3;
- [0046] g 为 1 至约 4;
- [0047] s 为 0 或 1;
- [0048] r 为 1 至约 4;
- [0049] h 为 1 至约 6;
- [0050] w 为约 2 至约 12; 并且
- [0051] i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3、或它们的混合; 前提条件是 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ 中的碳原子总数为约 8 至约 22。
- [0052] 优选的式 (1) 的化合物包括其中 n 为约 6 至约 32 的那些, 更优选其中 n 为约 6 至约 30 的那些, 并且更优选其中 n 为 10 至 12 的那些。还优选其中 X 为 NR 或 SCH_2CH_2NR 的那些。式 (1) 的化合物的优选实施方案是 其中 R_a 为 $R_f(C_gH_{2g})-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的那些, 其中 c 为 4 或 6, 并且 g 为 1 或 2。式 (1) 的化合物的优选实施方案是其中 R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的那些, 其中 c 为 4 或 6, d 为 1 或 2, 并且 g 为 2。还优选其中 R_a 为 $R_f(OCF_2CF_2)_r(C_gH_{2g})-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的那些化合物, 其中 c 为 2 或 3, s 为 0, r 为 1、2 或 3, 并且 g 为 2。式 (1) 的化合物的另一个优选实施方案其中 R_a 为 $R_f(OCF_2CF_2)_r(C_gH_{2g})-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的那些, 其中 c 为 3, s 为 1, r 为 1, 并且 g 为 2。还优选其中 R_a 为 $R_f OY-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的那些式 (1) 的化合物, 其中 c 为 1、2 或 3, Y 为 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$, 并且 w 为 2、3 或 4。其他优选化合物是其中 R_a 为 $R_f OY-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的式 (1) 的化合物, 其中 c 为 3, Y 为 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$, 并且 g 为 2。还优选其中 R_a 为 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$, R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ 的式 (1) 的化合物, 其中 c 为 1、2 或 3, h 为 2, k 为 1、2 或 3, i 和 j 各自为 1, 并且 X 为 0 或 SCH_2CH_2O 。
- [0053] 本发明的式 (1) 氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺通过在偶联剂如二环己基碳二亚胺 (DCC) 或 1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDCI) 的存在下, 使羧酸与胺在室温下反应来合成。所述二酰胺还可通过使羧酸与胺和酸性催化剂如对甲苯磺酸回流来制得。作为另外一种选择, 羧酸可转化为相应的酰氯, 并且在碱 (Et_3N) 的存在下使酰氯与胺反应后, 制得酰胺。
- [0054] 可用于合成酰胺的是分子量 M_w 为约 250、400、600、1000 和 1450 的聚亚烷基二醇二元羧酸。 M_w 为 250 和 600 的聚亚烷基二醇二元羧酸是可商购获得的 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 而 M_w 400、1000 和 1450 可经由文献方法, 通过用琼斯试剂氧化相应的

聚亚烷基二醇来合成, (Lele, B. S. ;Kulkarni, M. G., Journal of Applied Polymer Science 第 70 卷, 883-890, 1008), 或通过二醇的氧化来合成, 如美国专利 No. 3, 929, 873 (1975) 中所公开的。优选式 $\text{HOOCCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{COOH}$ 的二元羧酸, 其中 n 为约 6 至约 32, 具体地讲其中 n 为 6、10、20 或 30。

[0055] 例如, 式 (1) 的化合物通过使聚亚烷基二醇二元羧酸与至少一种下列胺反应来制得, 所述胺在反应期间移除一个氢之后, 对应于式 (1) 中的 R_a-X 。

- [0056] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0057] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0058] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0059] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0060] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0061] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0062] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0063] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0064] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0065] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0066] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0067] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0068] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0069] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0070] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0071] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0072] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0073] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0074] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0075] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0076] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0077] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0078] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0079] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0080] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0081] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0082] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0083] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0084] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0085] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0086] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0087] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,
- [0088] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$,

[0114]

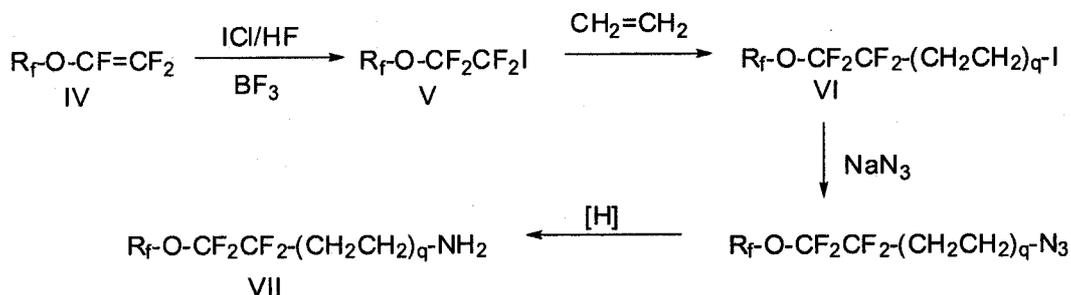


方案 1

[0115] 偏二氟乙烯与直链或支链全氟烷基碘的反应生成结构 $\text{R}_f(\text{CH}_2\text{CF}_2)_d\text{I}$ 的化合物, 其中 d 为 1 或更大, 并且 R_f 为 C_1 至 C_6 全氟烷基。例如, 参见 Balague 等人的“Synthesis of fluorinated telomers, Part 1, Telomerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkyl iodides”(J. Fluorine Chem., 1995, 70(2), 215-23)。可通过分馏来分离特定的调聚碘化物。根据美国专利 3, 979, 469 中描述的方法用乙烯处理调聚碘化物, 提供调聚乙烯碘化物(方案 1 中的 III), 其中 q 为 1 至 3 或更大。然后通过使用 NaN_3 转化成叠氮化物, 随后使用雷尼镍催化氢化, 将碘化物(III) 转化成相应的胺。

[0116] 包含基团 $\text{R}_f(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_r(\text{C}_6\text{H}_5)_s-$ 的式 (1) 的化合物可从式 $\text{R}_f\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 型的氟化胺前体获得, 所述前体可由下列一系列反应获得, 其中 R_f 为任选被一至三个氧原子间插的直链或支链 C_1 至 C_6 全氟烷基, 并且 q 为 1 至 3 的整数:

[0117]



方案 2

[0118] 上文方案 2 中的式 V 的全氟烷基醚碘化物可由美国专利 5, 481, 028 中描述的方法制得, 所述专利公开了由全氟正丙基乙烯基醚制备方案 2 中式 V 的化合物的方法。在高温和高压下, 使方案 2 中的式 V 的全氟烷基醚碘化物与过量的乙烯反应。在加热实施乙烯加成反应时, 优选使用适宜的催化剂。所述催化剂优选为过氧化物催化剂, 诸如过氧化苯甲酰、过氧化异丁酰、过氧化丙酰、或过氧化乙酰。所述过氧化物催化剂更优选为过氧化苯甲酰。反应温度不受限制, 但是优选 110°C 至 130°C 范围内的温度。反应时间可随催化剂和反应条件而变化, 但 24 小时通常是足够的。通过将未反应的原料从最终产物中分离出来的任何方法将产物纯化, 但蒸馏是优选的。每摩尔全氟烷基醚碘化物使用约 2.7 摩尔的乙烯, 使用 110°C 的温度和自生压力, 24 小时的反应时间, 并且通过蒸馏纯化产物, 获得了令人满意的最高达 80% 的收率。然后通过使用 NaN_3 转化成叠氮化物, 随后使用雷尼镍催化氢化, 将方案 2 中的式 VI 的全氟烷基醚碘化物转化成相应的胺 VII。

[0119] 包含基团 $\text{R}_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})-$ (其中 w 为约 2 至约 12) 的式 (1) 的化合物由式

$R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})\text{NH}_2$ 的胺制得。这些胺可通过使氟化乙烯基醚与 2-碘乙醇或 3-碘丙醇反应,随后将碘化物转化成叠氮化物,接着还原成胺来制得。用于上述反应中的氟化乙烯基醚可由多种方法制备。这些方法包括在金属碳酸盐固定床(填充干燥金属碳酸盐并且配备螺旋刀片的管式反应器)或金属碳酸盐流化床中,使 2-烷氧基丙酰氟反应来制备氟化乙烯基醚。美国专利申请 2007/0004938 描述了制备氟化乙烯基醚的方法,所述方法为在无水条件下,在搅拌的床反应器中,使 2-烷氧基丙酰氟与金属碳酸盐在高于羧酸盐中间体脱羧温度的温度下反应,以制备氟化乙烯基醚。优选的醚包括式 $R_f\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的那些,其中 R_f 为具有二至六个碳的全氟烷基。适用的氟化乙烯基醚的实例包括 $\text{CF}_3\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 、和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$,其中每一种均得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0120] 包含基团 $R_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})-$ 的式 (1) 的化合物可使用具有式 $R_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})\text{NH}_2$ 的氟化胺来制得,其中 R_f 和 g 如式 (1) 中所定义。这些氟化胺可通过相应的氟化酰氟与过量二胺的反应制得。优选的氟化物是包含具有两个至六个碳的全氟烷基的那些。此反应在约 -30°C 至约 40°C ,优选在约 5°C 至约 25°C 之间的温度下进行。适用于此反应的溶剂包括四氢呋喃、甲基异丁基酮、丙酮、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、或 2-甲氧基乙基醚、乙醚。

[0121] 包含基团 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k-$ 的式 (1) 的化合物可通过制备式 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{NH}_2$ 的氟化胺来获得,其中 R_f 为 C_2 至 C_6 全氟烷基,下标 h 为 1 至约 6,并且下标 i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2、3、或它们的混合。这些胺可按照改进的文献方法(Trabelsi, H. ;Szoenyi, F. ;Michelangeli, N. ;Cambon, A. , J. Fluorine Chem. ,1994,69, 115-117),通过使用水合肼和雷尼镍还原,由低聚叠氮化物制得。在包含 1 : 1 的水和乙醇的混合溶剂体系中,在 60° 下使用水合肼 / 雷尼镍,与叠氮化钠反应 12 小时来实施低聚叠氮化物向胺的转化。

[0122] 本发明的 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 含硫胺可按照文献方法,通过与 2-氨基乙硫醇的取代反应,由低聚碘化物制得。(Rondestvedt, C. S. , Jr. ;Thayer, G. L. , Jr. , J. Org. Chem. ,1977,42,2680)。使低聚碘化物与 2-巯基乙胺盐酸盐和氢氧化钠在叔丁醇中回流 12 小时,获得相应的低聚氨基乙基硫化物。

[0123] 式 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{I}$ 的碘化物(其中 R_f 以及下标 h 、 i 、 j 和 k 如上文所定义)优选通过使用乙烯和四氟乙烯的混合物,由 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{I}$ 或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ 的低聚反应制得,其中 n 为 1 至约 6。在室温至约 150°C 的任意温度下,使用适宜的自由基引发剂能够进行该反应。优选在约 40° 至约 100°C 的温度下使用半衰期在约 10 小时范围内的引发剂进行该反应。可采用气相原料的进料比率来控制反应的转化率,所述进料比率为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{I}$ 或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (其中 n 为 1 至约 6) 的摩尔数与乙烯和四氟乙烯合并摩尔数的比值。所述摩尔比为约 1 : 3 至约 20 : 1,优选为约 1 : 2 至 10 : 1,更优选约 1 : 2 至约 5 : 1。乙烯与四氟乙烯的摩尔比为约 1 : 10 至约 10 : 1,优选为约 3 : 7 至约 7 : 3,并且更优选为约 4 : 6 至约 6 : 4。

[0124] 如果需要,上述反应混合物中的主要化合物可根据溶解度、熔点、蒸汽压和其他特征的差异而分离成单独的组分。例如,已发现,此类组分在乙腈和四氢呋喃中的相对溶解度可用于此纯化方法中。本领域技术人员容易确定的是,同样能够使用其他溶剂和方法。

[0125] 本发明的一个优点在于,本发明的非离子氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性

剂以避免使聚亚烷基二醇与氟化醇或硫醇直接反应的方式合成,从而简化了它们的合成。由于酯连接基的水解以及表面活性剂分子的聚氧化亚烷基二醇二元羧酸部分的易于生物降解能力,本发明的这些非离子表面活性剂易于在环境中生物降解。

[0126] 氟化表面活性剂在例如降低表面张力方面的功效与氟化表面活性剂的氟化碳链长度成比例。增加氟化碳链长度提高了降低表面张力的功效。本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂还通过使用最少量的上文所述氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂,并且使用低含量的氟来获得所期望的表面活性剂功效,从而提高了“氟效率”。

[0127] 本发明还包括改变液体表面行为的方法,所述方法包括向液体中加入如上所述的式(1)的化合物。本发明包括在许多应用如涂料、清洁剂、油田和许多其他应用中使用氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂来改变表面行为,通常用来降低表面张力和临界胶束浓度(CMC)值。非离子表面活性剂是重要的含氟表面活性剂,并且向液体提供低表面和面间表面张力值以及低CMC。它们可用于涉及润湿、找平、抗阻塞、起泡、渗透、铺展、流动、乳化和分散体稳定等的许多应用中。使用本发明方法可改变的表面行为的类型包括润湿、渗透、铺展、找平、流动、乳化、分散、拒斥、释放、润滑、蚀刻、粘结和稳定。可用于本发明方法中的液体的类型包括涂料组合物、胶乳、聚合物、地板涂饰剂、油墨、乳化剂、发泡剂、隔离剂、排斥剂、流动改性剂、薄膜蒸发抑制剂、润湿剂、渗透剂、清洁剂、研磨剂、电镀剂、腐蚀抑制剂、蚀刻剂溶液、焊接剂、分散助剂、微生物剂、制浆助剂、漂洗助剂、抛光剂、个人护理组合物、干燥剂、抗静电剂、地板涂饰剂或粘合剂。

[0128] 本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂可用于其中需要低表面张力的多种应用中,如玻璃、木材、金属、砖块、混凝土、水泥、天然和合成石材、地板砖、合成地面材料、纸材、纺织材料、塑料和涂料的涂覆制剂。本发明的表面活性剂可用于蜡、涂饰剂、和磨料中,以改善地板、家具、鞋子和机动车护理的润湿性、找平性和光泽度。本发明的表面活性剂可用于玻璃、地板砖、大理石、陶瓷、油毡以及其他塑料、金属、石材、层压体、天然和合成橡胶、树脂、塑料、纤维和织物的多种水性和非水性清洁产品中。

[0129] 本发明的表面活性剂和方法适用于农业组合物中。本发明的表面活性剂可用作包含除草剂、除杂草剂、激素生长调节剂、驱虫剂、杀昆虫剂、杀菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀微生物剂、落叶剂或肥料、治疗剂、抗微生物剂的组合物中的润湿剂。本发明的表面活性剂还适用作叶子、家畜药浴的润湿剂,并且适用于润湿家畜皮肤;并且适用作消毒、脱色和清洁组合物以及驱虫剂组合物中的成分。

[0130] 本发明的表面活性剂和方法适用于含氟化合物血液替代物组合物、纺织物处理浴组合物、纤维纺丝油剂组合物、个人护理产品组合物(包括如洗发剂、调理剂、霜膏、洗剂)、皮肤美容产品组合物(如治疗性或防护性霜膏和洗剂、拒油和拒水性化妆粉、除臭剂和止汗剂)、指/趾甲油组合物、唇膏组合物、牙膏组合物、织物护理产品组合物(如衣物、地毯和家具装饰材料的污渍预处理剂和/或污渍去除剂)、衣物洗涤剂组合物、漂洗助剂组合物(用于汽车洗涤以及用于自动盘碟洗涤剂中)中。

[0131] 本发明的表面活性剂和方法还适用于油气工业中,作为润湿剂和油井处理剂(包括钻探泥浆和改善三次油井开发的添加剂,以及极压润滑剂中的添加剂,并且用作改善刺穿次数的润滑切割油改进剂),并且适用作处理剂以防止和消除薄膜蒸发以及气体、汽油、喷气燃料、溶剂和烃的气/油阻塞。

[0132] 本发明的表面活性剂和方法还适用于墨水、印刷油墨、照相显影剂溶液、森林灭火剂、干式化学灭火剂、气溶胶型灭火剂、形成凝胶以固化或胶囊包封医药废物的增稠剂中，以及制造、加工和处理半导体和电子器件中的光致抗蚀剂、显影剂、清洁溶液、氧化蚀刻组合、显色剂、抛光剂和阻剂油墨。

[0133] 本发明的表面活性剂和方法还适用于纺织物和皮革工业中，用作润湿剂、消泡剂、渗透剂或乳化剂；或用作纺织物、非织造织物和皮革处理的润滑剂；用于纤维涂饰剂中以提供铺展和均匀性；用作染色润湿剂；用作非织造织物中的粘合剂；并且用作漂白剂的渗透添加剂。

[0134] 本发明的表面活性剂和方法还适用于采矿和金属加工产业中，适用于制药工业、机动车、建筑维护和清洁中，适用于家用产品、化妆品和个人产品中，并且适用于摄影和绘画美术中，以提供改善的表面效果。

[0135] 本发明的表面活性剂和方法可被引入到产品中，用作玻璃表面和摄影胶片的防雾剂，和用作磁带、唱片、软盘、磁盘驱动器、橡胶组合物、PVC、聚酯薄膜、摄影胶片的防静电剂，以及用作光学元件（如玻璃、塑料或陶瓷小珠）的表面处理剂。

[0136] 本发明的表面活性剂和方法还可用作聚氨酯泡沫、喷涂烘炉洗净剂、厨房和浴室发泡清洁剂和消毒剂、气溶胶剃须泡沫和纺织物处理浴中的泡沫控制剂。

[0137] 本发明的表面活性剂和方法可用作聚合反应、尤其是含氟单体聚合反应的乳化剂，可用作胶乳稳定剂，用作硅氧烷、照相乳胶稳定剂、无机颗粒和颜料的脱模剂。

[0138] 本发明的表面活性剂和方法提供若干意料不到的优点。所述组合物不通过电化学氟化方法制得，并且许多不通过调聚反应制得。因此避免形成大量的杂质，并且不获得包含同系物混合物的产物。本发明的表面活性剂比典型调聚反应生成的产物具有更高的氟效率。本发明的式 (1) 的化合物中存在的较低含量的氟更加经济，却提供与包含较高含量氟的常规表面活性剂相比等同或优异的性能。

[0139] 材料和测试方法

[0140] 材料

[0141] 除非另外指明，所有溶剂和试剂均购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)，并且按供应的原样直接使用。Mw 为 250 和 600 的聚亚烷基二醇二元羧酸是可商购获得的 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)，而 Mw400、1000 和 1450 可经由文献方法，通过用琼斯试剂氧化相应的聚亚烷基二醇来合成。(Lele, B. S. ;Kulkarni, M. G., Journal of Applied Polymer Science, 第 70 卷, 883-890, 1008)。1H, 1H- 全氟庚胺得自 Matrix Scientific (Columbia, SC)。1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛胺和 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己胺可经由叠氮化物，然后使用雷尼镍还原，由相应的可商购获得的 1H, 1H, 2H, 2H 全氟烷基碘合成 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)，如文献方法中所述 (Cambon 等人, J. Fluorine Chem., 1994, 69, 115-117)。2-(1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛硫基) 乙胺和 2-(1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己硫基) 乙胺按照文献方法 (Rondestvedt, C. S., Jr. ;Thayer, G. L., Jr., J. Org. Chem., 1977, 42, 2680)，由 1H, 1H, 2H, 2H- 全氟烷基碘与 2- 氨基乙硫醇的反应制得。在 Bruker DRX 400 或 500 谱仪上记录 ¹H 和 ¹⁹F NMR 光谱。化学位移以相对于内标 (CDCl₃、CFCl₃ 或 TMS) 的 ppm 数 (微克/克) 为单位记录。

[0142] 测试方法 1- 测定临界胶束浓度 (CMC) 和超过 CMC 时的表面张力

[0143] 根据设备的说明书,使用 Kruess 张力计 (K112.501 型) 测定表面张力。采用 Wilhelmy 板方法。将已知周长的垂直板连接到天平上,并且测量由于润湿而产生的力。每个稀释液进行十次个平行测定,并且采用下列仪器设定:方法:板方法 SFT;间隔:1.0s;湿长:40.2mm;最小读数:10;最小标准偏差:2 达因/厘米;重力加速度:9.80665m/s²

[0144] 将临界胶束浓度 (CMC) 定义为在此之上胶束自发形成的表面活性剂浓度,在所述浓度下,提高表面活性剂的浓度基本上不再降低表面张力。为测定 CMC,测定表面张力作为表面活性剂浓度的函数。然后将表面张力对浓度对数作图。所得曲线在高于 CMC 的浓度下具有几乎水平的部分,并且在低于 CMC 的浓度下具有负的陡斜降。将 CMC 计算为平坦部分与外推陡斜降相交处的曲线浓度。超过 CMC 时的表面张力是曲线平坦部分的值。CMC 应尽可能地低以提供达到有效性能的最低成本。

[0145] 测试方法 2- 润湿和找平测试

[0146] 通过将每种样品加入到地板蜡 (RHOPLEX[®] 3829, Rohm & Haas, Spring House, PA) 中,并且将所述混合物施用到用 Comet[®] 清洁剂去漆的 12 英寸 × 12 英寸 (30.36cm × 30.36cm) 乙烯基地地板砖的一半上,测试样品的润湿和找平能力。通过用去离子水稀释,配制 1 重量%的待测表面活性剂溶液。按照制造商的规程,制备 100g 份量的 RHOPLEX[®] 3829 制剂,然后加入 0.75g 1 重量%的表面活性剂溶液,以提供测试地板蜡。

[0147] 如下将测试地板蜡施用到地板砖上:将 3mL 份量的测试地板蜡置于地板砖的中心,使用施用装置将溶液从顶部铺展至底部,最后使用施用装置使一个大的“X”横布在地板砖的一半上。使地板砖干燥 30 分钟。共施用 5 个涂层。在每次涂覆之后,按照所述表面活性剂提升地板砖表面上地板蜡的润湿和找平的能力将所述地板砖分成 1 至 5 级 (1 代表最差,5 代表最好)。根据与不含含氟表面活性剂或找平助剂的地板蜡处理的地板砖进行的比较,根据以下标准来确定等级:

[0148] 表 1:主观性地板砖评定标度

[0149] 1 薄膜表面覆盖不均匀,有显著的条痕和表面缺陷

[0150] 2 可见的条痕和表面缺陷,薄膜沿地板砖的边缘缩退

[0151] 3 许多表面缺陷和条痕是明显的,但是一般来讲,薄膜覆盖整个地板砖表面

[0152] 4 较少的表面不规则或条痕

[0153] 5 无可见的表面缺陷或条痕

实施例

[0154] 实施例 1

[0155] 在氮气氛下,将包含叔丁醇 (50mL)、氢氧化钠 (6.0g)、2-氨基乙硫醇 (11.5g) 的 250mL 烧瓶加热至 80°C,并且滴加 1H, 1H, 2H, 2H 全氟碘己烷 (47.4g)。将混合物在 80°C 下加热 2h,然后冷却并且倒入到冷水 (200mL) 中。分离出有机层,并且用 CH₂Cl₂ (2 × 50mL) 萃取水层。用水 (1 × 100mL) 洗涤合并的有机层,并且在无水 MgSO₄ 上干燥。蒸馏纯化获得 29.3g 无色液体状 2-(1H, 1H, 2H, 2H-全氟己硫基)乙胺 (C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂)。¹H NMR (CDCl₃): δ 2.82 (t, J = 6Hz, 2H), 2.67 (tm, J = 9Hz, 2H), 2.59 (t, J = 6Hz, 2H), 2.31 (m, 2H); ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -81.6 (m, 3F), -114.9 (m, 2F), -124.8 (s, 2F), -126.5 (m, 2F)。

[0156] 向配备空气冷凝器、塞子和隔片的保持吹氮处理的 3 颈烧瓶中加入无水二氯甲烷

(100mL)。将烧瓶冷却至 15℃,并且加入聚(乙二醇)二(羧甲基)醚(Mw 为约 600, n 平均等于 10-11, 2.0 克),然后加入 1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)(1.28g)和 4-(二甲基氨基)吡啶(0.815g)。将混合物搅拌 10 分钟,并且向所得悬浮液中加入 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂(2.92g)。将反应混合物温热至室温,并且使其搅拌过夜。GC 分析表明氟化胺完全转化成酰胺。将所得无色溶液转移到分液漏斗中,并且用 2% HCl(2×50mL)、饱和 NaHCO₃ 溶液(2×50mL)和盐水(1×50mL)洗涤。将有机层干燥(无水 MgSO₄)、浓缩并且真空干燥,获得相应的浅褐色油状氟化聚(乙二醇)二酰胺 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NHCOCH₂O(CH₂CH₂O)_nCH₂CONHCH₂CH₂SCH₂CH₂-C₄F₉(4.03g)。IR, 纯态, 1672cm⁻¹, 酰胺的 C=O 拉伸, 3346cm⁻¹, 酰胺的 N-H 拉伸: ¹H NMR(CDCl₃): δ 7.4(bs, 2H, NH), 3.98(s, 4H, COCH₂O), 3.66(bs, PEG OCH₂^s), 3.47(q, J = 4.8Hz, 4H, NHCH₂), 2.78(t, J = 6.4Hz, 4H, SCH₂), 2.37(m, 4H, CF₂CH₂): ¹⁹F NMR(CDCl₃): δ -81.2(m, 6F), -114.6(m, 4F), -124.9(s, 4F), -126.4(m, 4F)。用测试方法 1 对上文制得的具有 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NHCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CONHCH₂CH₂SCH₂CH₂C₄F₉ 结构的产物进行 CMC 和超出 CMC 时表面张力的评定;结果示于表 2 中。还根据测试方法 2,对在得自 Rohm&Haas(Spring House, PA)的市售地板蜡 **Rhoplex**[®] 3829(N-29-1)中作为润湿和找平剂的产物进行性能评定。在对照物中,不加入找平剂。所有样品均在 75ppm(微克/克)载量下同时测定,以消除可能的环境湿度和温度变化。结果列于表 3 中,较高的等级表示较优异的性能。

[0157] 实施例 2

[0158] 将 10g 聚乙二醇(Mw 为约 400, 10.0g)的丙酮(400mL)溶液冷却至 15℃,并且加入琼斯试剂[(43mL),由 5.18mL H₂SO₄、5g CrO₃和 38mL H₂O 制得]。将混合物在室温下搅拌 12h。真空下除去丙酮,并且将浆液溶解于 CH₂Cl₂(150mL)中,并且用饱和的 NaCl 溶液(1×100mL)洗涤。将 CH₂Cl₂ 层干燥(无水 MgSO₄)并且除去溶剂,获得相应的油状聚(乙二醇)二(羧甲基)醚(Mw 为约 400)(9.35g)。IR, 纯态, 1739cm⁻¹, 羧酸的 C=O 拉伸, 3436cm⁻¹, 宽的 O-H 拉伸。

[0159] 依照实施例 1 中所述的方法,使用聚(乙二醇)二(羧甲基)醚(Mw 为约 400, n 平均等于 6-7, 2.0g)和 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂(1.62g),制得相应的褐色油状氟化聚(乙二醇)二酰胺 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NHCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CONHCH₂CH₂SCH₂CH₂C₄F₉(2.0g)。IR, 纯态, 1672cm⁻¹, 酰胺的 C=O 拉伸, 3341cm⁻¹, 酰胺的 N-H 拉伸: ¹⁹F NMR(CDCl₃): δ -81.3(m, 6F), -114.7(m, 4F), -124.9(s, 4F), -126.5(m, 4F)。

[0160] 根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0161] 实施例 3

[0162] 依照实施例 1 中所述的方法,使用聚乙二醇(Mw 为约 1000, 10.0g)和琼斯试剂(17mL),制得相应的白色结晶固体状聚(乙二醇)二(羧甲基)醚(Mw 为约 1000)(8.62g)。IR, 纯态, 1740cm⁻¹, 羧酸的 C=O 拉伸, 3436cm⁻¹, 宽的 O-H 拉伸:

[0163] 依照实施例 1 中所述的方法,使用聚(乙二醇)二(羧甲基)醚(Mw 为约 1000, n 平均等于 19-20, 2.0g)和 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NH₂(1.29g),制得相应的橙色固体状氟化聚(乙二醇)二酰胺 C₄F₉CH₂CH₂SCH₂CH₂NHCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CONHCH₂CH₂SCH₂CH₂C₄F₉(2.59g)。IR, 纯态, 1672cm⁻¹, 酰胺的 C=O 拉伸, 3348cm⁻¹, 酰胺的 N-H 拉伸: ¹⁹F NMR(CDCl₃): δ -81.4(m, 6F), -114.8(m, 4F), -124.7(s, 4F), -126.4(m, 4F)。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超

过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0164] 实施例 4

[0165] 依照实施例 1 中所述的方法,使用聚乙二醇 (Mw 为约 1450, 10.0g) 和琼斯试剂 (12mL), 制得相应的白色结晶固体状聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 1000) (8.14g)。IR, 纯态, 1739cm^{-1} , 羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸, 3429cm^{-1} , 宽的 O-H 拉伸:

[0166] 依照实施例 1 中所述的方法,使用聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 1450, n 平均等于 29-30, 2.0g) 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (0.904g), 制得相应的浅黄色固体状氟化聚(乙二醇)二酰胺 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (1.67g)。IR, 纯态, 1673cm^{-1} , 酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸, 3347cm^{-1} , 酰胺的 N-H 拉伸: ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -81.4 (m, 6F), -114.8 (m, 4F), -124.8 (s, 4F), -126.4 (m, 4F)。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力;将结果示于表 2 中。

[0167] 实施例 5

[0168] 1H, 1H-全氟庚胺 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2$) 得自 Matrix Scientific (Columbia, SC)。依照实施例 1 中所述的方法,使用聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 600, n 平均等于 10-11, 2.0g) 和 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2.44g), 制得相应的金褐色油状氟化聚(乙二醇)二酰胺 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$, (3.21g)。IR, 纯态, 1693cm^{-1} , 酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸, 3326cm^{-1} , 酰胺的 N-H 拉伸: ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -81.2 (m, 6F), -118.2 (m, 4F), -121.9 (m, 4F), -122.3 (m, 4F), -124.0 (m, 4F), -126.5 (m, 4F)。由测试方法 1 对产物进行 CMC 和超出 CMC 时表面张力的评定;结果示于表 2 中。还根据测试方法 2, 对得自 Rohm & Haas (Spring House, PA) 的市售地板蜡 **Rhoplex**[®] 3829 (N-29-1) 中作为润湿和找平剂的产物进行性能评定。在对照物中, 不加入找平剂。所有样品均在 75ppm (微克/克) 载量下同时测定, 以消除可能的环境湿度和温度变化。结果列于表 3 中, 较高的等级表示较优异的性能。

[0169] 实施例 6

[0170] 用氮气吹扫配备搅拌器、热电偶、氮气扫气、加料漏斗和带夹套冷凝器的 500mL 四颈反应器, 并且加入叠氮化钠 (40.1g, 974.7mmol) 和四丁基溴化铵 (6.28g, 19.5mmol) 以及水 (100mL) 的溶液。将 1H, 1H, 2H, 2H-全氟碘辛烷 (308g, 649.8mmol) 加入到所述反应器中, 并且加热至 90-95°C, 同时恒定搅拌 12h。由 GC 分析监测进程。在完全转化后, 将烧瓶冷却至室温, 并且用 25mL 份量的水将有机相 (叠氮化物) 洗涤五次。所得粗制叠氮化物 (250.0g, 643.0mmol, 98%) 直接用于下一步中。

[0171] 用氮气吹扫配备搅拌器、热电偶、氮气扫气、加料漏斗和带夹套冷凝器的 1L 四颈反应器, 并且加入 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基叠氮化物 (250.0g, 643mmol)、雷尼镍 (4.2g) 和水 (250mL)。将水合肼 (28.2g, 978.3mmol) 经由加料漏斗加入到此混合物中, 保持温度为 RT。然后将混合物逐渐加热至 60°C, 加热 8h。在反应完全后 (根据 GC 分析), 将混合物冷却至室温, 用二氯甲烷 (4×400mL) 萃取, 并且在无水 MgSO_4 上干燥。蒸发溶剂, 然后减压蒸馏, 获得纯的无色液体状 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛胺 (167.7g, 462mmol, 72%), 18mmHg 下的 bp: 56°C。 ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.08 (t, J = 7.0Hz, 2H), 2.27 (m, 2H)。 ^{19}F NMR (CDCl_3): δ -81.4 (m, 3F), -114.1 (m, 2F), -122.4 (m, 2F), -123.4 (m, 2F), -124.2 (m, 2F), -126.6 (m, 2F)。

[0172] 向配备空气冷凝器、塞子和隔片的保持吹氮处理的 3 颈烧瓶中加入无水二氯甲烷 (100mL)。将烧瓶冷却至 15°C, 并且加入聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 600, n 平均

等于 10-11, 2.0 克), 然后加入 1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDCI) (1.28g) 和 4-(二甲基氨基)吡啶 (0.815g)。将混合物搅拌 10 分钟, 并且向所得悬浮液中加入 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (2.42g)。将反应混合物温热至室温, 并且将其搅拌过夜。GC 分析表明氟化胺完全转化成酰胺。将所得无色溶液转移到分液漏斗中, 并且用 2% HCl (2×50mL)、饱和 $NaHCO_3$ 溶液 (2×50mL) 和盐水 (1×50mL) 洗涤。干燥有机层 (无水 $MgSO_4$), 浓缩并且真空干燥, 获得无色油状氟化聚(乙二醇)二酰胺 $C_6F_{13}CH_2CH_2NHC(O)CH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ (4.05g)。IR, 纯态, $1673cm^{-1}$, 酰胺的 C=O 拉伸, $3341cm^{-1}$, 酰胺的 N-H 拉伸。 1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.4 (bs, 2H, NH), 4.10 (s, 4H, $COCH_2O$), 3.68 (bs, 4H, $NHCH_2$), 3.65 (bs, PEG OCH_2^s), 2.32 (m, 4H, CF_2CH_2) ; ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.4 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.5 (m, 4F)。根据测试方法 1 评定上文制得的产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力; 将结果示于表 2 中。

[0173] 实施例 7

[0174] 依照实施例 6 中所述的方法, 使用实施例 2 中制得的聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 400, n 平均等于 6-7, 1.0g) 和实施例 6 中制得的 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.82g), 制得相应的褐色油状氟化聚(乙二醇)二酰胺 (1.5g) $C_6F_{13}CH_2CH_2NHC(O)CH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 。IR, 纯态, $1671cm^{-1}$, 酰胺的 C=O 拉伸, $3370cm^{-1}$, 酰胺的 N-H 拉伸: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.3 (m, 6F), -114.5 (m, 4F), -122.4 (s, 4F), -123.3 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.6 (m, 4F)。由测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力; 将结果示于表 2 中。

[0175] 实施例 8

[0176] 依照实施例 6 中所述的方法, 使用实施例 3 中制得的聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 1000, n 平均等于 19-20, 2.0g) 和实施例 6 中制得的 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.45g), 制得相应的浅黄色固体状氟化聚(乙二醇)二酰胺 (2.07g) $C_6F_{13}CH_2CH_2NHC(O)CH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 。IR, 纯态, $1671cm^{-1}$, 酰胺的 C=O 拉伸, $3347cm^{-1}$, 酰胺的 N-H 拉伸: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.5 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -123.9 (s, 4F), -126.5 (m, 4F)。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力; 将结果示于表 2 中。

[0177] 实施例 9

[0178] 依照实施例 6 中所述的方法, 使用实施例 4 中制得的聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 1450, n 平均等于 29-30, 2.0g) 和实施例 6 中制得的 $C_6F_{13}CH_2CH_2NH_2$ (1.02g), 制得相应的浅黄色固体状氟化聚(乙二醇)二酰胺 (1.7g) $C_6F_{13}CH_2CH_2NHC(O)CH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CONHCH_2CH_2C_6F_{13}$ 。IR, 纯态, $1673cm^{-1}$, 酰胺的 C=O 拉伸, $3350cm^{-1}$, 酰胺的 N-H 拉伸: ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -81.2 (m, 6F), -114.4 (m, 4F), -122.2 (s, 4F), -123.2 (s, 4F), -124.0 (s, 4F), -126.5 (m, 4F)。根据测试方法 1 评定产物的 CMC 和超过 CMC 时的表面张力; 将结果示于表 2 中。

[0179] 比较实施例 A

[0180] 向配备冷凝器、迪安-斯脱克分水器、磁力搅拌器、热电偶和加热套的四颈烧瓶中加入聚(乙二醇)二(羧甲基)醚 (Mw 为约 250, n 平均等于 3, 5.0 克)、Zonyl BA-N 醇 (20.6 克, 可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得的全氟

烷基乙醇,其中全氟烷基是包含 6 至 20 个碳原子的全氟烷基链同系物的混合物)、对甲苯磺酸 (0.26 克) 和甲苯 (100 克)。回流 15 小时后,GC 分析证实形成二酯。加入氢氧化钙 (0.26 克),并且通过热过滤除去沉淀,然后经由旋转蒸发器除去甲苯。将反应产物溶解于约 500mL 水中,然后过滤获得约 5 重量%的氟化聚(乙二醇)二酯水溶液,所述氟化聚(乙二醇)二酯由结构 $C_jF_{2j+1}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_jF_{2j+1}$ 表示,其中 j 为 6 至 20,并且 n 为 3。由测试方法 1 对产物进行 CMC 和超出 CMC 时表面张力的评定;结果示于表 2 中。还根据测试方法 2,对得自 Rohm & Haas (Spring House, PA) 的市售地板蜡 **Rhoplex**[®] 3829 (N-29-1) 中作为润湿和找平剂的产物进行性能评定。在对照物中,不加入找平剂。所有样品均在 75ppm (微克/克) 载量下同时测定,以消除可能的环境湿度和温度变化。结果列于表 3 中,较高的等级表示较优异的性能。

[0181] 比较实施例 B

[0182] 比较实施例 B 为可从 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE) 商购获得的表面活性剂,其是根据美国专利 5,567,857 制得的氟代烷基乙氧基化物非离子表面活性剂的水溶液。根据测试方法 2,对得自 Rohm & Haas (Spring House, PA) 的市售地板蜡 **Rhoplex**[®] 3829 (N-29-1) 中作为润湿和找平剂的产物进行性能评定。在对照物中,不加入找平剂。所有样品均在 75ppm (微克/克) 载量下同时测定,以消除可能的环境湿度和温度变化。结果列于表 3 中,较高的等级表示较优异的性能。

[0183] 表 2: 式 (1) 的化合物

[0184] $R_a-X-COCH_2O-[-C_pH_{2p}O-]_n-CH_2COXR_a$ 的表面张力

[0185]

实施例**	R_aX	PEG*大小 (Mw)	临界胶束浓度 (重量%)	超过 CMC 时的 表面张力 (mN/m)
1	$C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH$	600	0.01	20.6
2	$C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH$	400	0.01	19.5
3	$C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH$	1000	0.05	20.8
4	$C_4F_9CH_2CH_2SCH_2CH_2NH$	1450	0.05	20.6
5	$C_6F_{13}CH_2NH$	600	0.01	19.0
6	$C_6F_{13}CH_2CH_2NH$	600	0.01	21.0
7	$C_6F_{13}CH_2CH_2NH$	400	0.01	18.7
8	$C_6F_{13}CH_2CH_2NH$	1000	0.01	23.1
9	$C_6F_{13}CH_2CH_2NH$	1450	0.01	20.5
比较实施例 A	$C_jF_{2j+1}CH_2CH_2O$	250	0.011	21.6

[0186] * 聚(乙二醇)

[0187] ** 按去离子水中添加剂固体的重量计,将实施例加入到去离子水中;标准偏差 < 1 达因/厘米;温度 23°C

[0188] 去离子水的标准表面张力为 72 达因/厘米。当以特定的比率加入上述氟化聚氧化亚烷基二醇二酰胺表面活性剂时,每种水溶液的表面张力显著降低。与比较实施例 A 相比,实施例 1-9 显示出较好或相似的表面张力缩减。

[0189] 表 3

[0190] 润湿和找平性的等级

[0191]

涂料编号	1	2	3	4	5	平均
	等级					
对照物 (空白)	1	1	1	1	1	1
比较实施例 B	1.5	2.5	3.5	4	4	3.1
比较实施例 A	1	2.5	3.5	4	4	3.0
实施例 1	1.5	2	3	4	4	2.9
实施例 5	2	3	4	4.5	4	3.5

[0192] 结果表明, 包含的氟少于比较实施例 A 和 B 的实施例 1 和 5 的表面活性剂表现出与比较实施例 A 和 B 相类似的润湿和找平特性。