



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102203144 A

(43) 申请公布日 2011. 09. 28

(21) 申请号 200980142012. 5

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2009. 10. 21

代理人 孟慧岚 李炳爱

(30) 优先权数据

12/254954 2008. 10. 21 US

(51) Int. Cl.

C08F 22/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 04. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/061413 2009. 10. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02010/048246 EN 2010. 04. 29

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P·M·墨菲 A·拉哈文皮赖

权利要求书 2 页 说明书 17 页

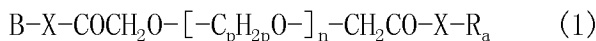
(54) 发明名称

氟化聚氧化亚烷基二醇二酯表面活性剂

(57) 摘要

式(1)的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯表面活性剂 $B-X-COCH_2O-[-C_pH_{2p}O-]_n-CH_2CO-X-R_a$ (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, X 为 O、S、或 SCH_2CH_2O , R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_6H_{12})-$; $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_6H_{12})-$; $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; 或 R_fOY- ; Y 为 $CFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_6H_{12})-$; $CFHCF_2O(C_6H_{12})-$; 或 $CF(CF_3)CONH-(C_6H_{12})-$; 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6; d 为 1 至约 3; g 为 1 至约 4; s 为 0 或 1; r 为 1 至约 4; h 为 1 至约 6; i、j 和 k 各自独立地为 1、2、或 3, 或它们的混合物; 前提条件是 $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ 中的碳原子的总数为约 8 至约 22; v 为 1 至约 4; 并且 w 为约 2 至约 12。

1. 式 (1) 的化合物：



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，

X 为 O、S、或 SCH_2CH_2O ，

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

Y 为 $CFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$ ； $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ；或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ ；

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

d 为 1 至约 3；

g 为 1 至约 4；

s 为 0 或 1；

r 为 1 至约 4；

h 为 1 至约 6；

i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3，或它们的混合物；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；

v 为 1 至约 4；并且

w 为约 2 至约 12。

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

3. 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。

4. 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；s 为 0；r 为 1、2 或 3；并且 g 为 2。

5. 权利要求 1 的化合物，其中 R_a 为 $R_f[OCF_2CF(CF_3)]_s[OCF_2CF_2]_r(C_gH_{2g})-$ ； R_f 为 $C_cF_{(2c+1)}$ ，其中 c 为 3；s 为 1；r 为 1；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 $C_cF_{(2c+1)}$ ；Y 为 $CFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$ ； $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ ；或 $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ；w 为 2、3 或 4；v 为 1 或 2；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；i 和 j 各自为 1，并且 X 为 O 或 SCH_2CH_2O 。

8. 权利要求 1 的化合物或其混合物，所述化合物或其混合物在水中浓度为 0.6 重量% 时具有小于约 25mN/M 的表面张力，并且具有约 7 至约 17 的 HLB。

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。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述表面行为选自降低所述表面张力、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、地板涂饰剂、或粘合剂。

氟化聚氧化亚烷基二醇二酯表面活性剂

发明领域

[0001] 本发明涉及氟化聚氧化亚烷基二醇二酯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，工业制得的氢氟酸包含杂质；其需要使用其他复杂的方法来去除这些杂质。

[0004] 调聚反应方法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。含氟化合物添加剂包括含氟化合物聚氧乙烯二酯，其通过聚乙二醇双羧甲基甲基醚与基于调聚物的氟代烷基醇反应制得。

[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性能的氟化表面活性剂。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] X 为 O、S、或 SCH_2CH_2O ，

[0015] R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$ ； $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_gH_{2g})-$ ； $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$ ；或 R_fOY- ；

[0016] Y 为 $CFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$ ； $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$ ；或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$ ；

[0017] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6;

[0018] d 为 1 至约 3;

[0019] g 为 1 至约 4;

[0020] s 为 0 或 1;

[0021] r 为 1 至约 4;

[0022] h 为 1 至约 6;

[0023] i 、 j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3, 或它们的混合物; 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;

[0024] v 为 1 至约 4; 并且

[0025] w 为约 2 至约 12。

[0026] 本发明还包括改变液体的表面行为的方法, 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酯表面活性剂, 其包含具有不超过 6 个碳的氟化基团。本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯表面活性剂出乎意料地提供非常低的表面张力, 并且还具有低 CMC 值, 水中浓度为 0.6 重量%时的表面张力小于 25mN/m, 水中浓度为 0.6 重量%时的表面张力优选小于 21mN/m。本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯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酯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酯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, 所述高极性基团为具有各种长度的聚氧乙烯 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 。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, 表面活性受亲水性和亲水性组分间的平衡控制。

[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酯的表面活性剂的一个优点是在使用低浓度的具有减量氟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酯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酯表面活性剂具有式 (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] X 为 O、S、或 SCH_2CH_2O ,

[0041] R_a 为 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_gH_{2g})-$; $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_gH_{2g})-$; $R_f(CH_2)_h[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-$; 或 R_fOY- ;

[0042] Y 为 $CFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_gH_{2g})-$; $CFHCF_2O(C_wH_{2w})-$; 或 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$;

[0043] 每个 R_f 独立地为 $C_cF_{(2c+1)}$, 其中 c 为 1 至约 6;

[0044] d 为 1 至约 3;

[0045] g 为 1 至约 4;

[0046] s 为 0 或 1;

[0047] r 为 1 至约 4;

[0048] h 为 1 至约 6;

[0049] i、j 和 k 各自独立地为 1、2 或 3, 或它们的混合物; 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;

[0050] v 为 1 至约 4; 并且

[0051] w 为约 2 至约 12。

[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 6、10、20、或 30 的那些。还优选其中 X 为 O 的那些。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是其中 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_fOY- , 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。还优选其中 R_a 为 R_fOY- , 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 $CF(CF_3)CONH-(C_gH_{2g})-$, 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 O 或 SCH_2CH_2O 。

[0053] 本发明的式 (1) 的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯通过在偶联剂如二环己基碳二亚胺或 1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDCI) 的存在下, 使羧酸与醇或硫醇在室温下接触来合成。酯化反应还可通过使羧酸与醇或硫醇以及对甲苯磺酸回流来实施。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) 的存在下使酰氯与醇酯化反应后, 生成酯。

[0054] 其他前体也可生成酯, 包括 1) 醇与酰氯的反应, 2) 卤代烷与羧酸盐的反应, 3) 醇与酸酐的反应, 和 4) 醇与酯的反应 (酯交换反应)。酯合成的其他详情见于 J. March 的 “Advanced Organic Chemistry” 第 3 版 (John Wiley & Sons, New York, NY 1985) 中。

[0055] 用于酯化反应的是分子量 Mw 为约 250、400、600、1000 和 1450 的聚亚烷基二醇二元羧酸。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 Mw 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 3, 929, 873 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。

[0056] 例如, 式 (1) 的化合物通过使聚亚烷基二醇二元羧酸与表示为 R_aXH 的下列组合物中的至少一种反应来制得, 其中 R_a 和 X 如式 (1) 中所定义:

- [0057] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0058] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0059] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0060] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0061] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0062] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0063] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0064] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0065] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0066] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0067] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0068] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0069] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0070] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0071] $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0072] $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CHFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0073] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0074] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0075] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0076] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCHFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
[0077] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0078] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0079] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0080] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0081] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0082] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0083] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0084] $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0085] $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$,
[0086] $\text{F}(\text{CF}_2)_c(\text{CH}_2)_q[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k-\text{OH}$,

[0087] $F(CF_2)_c(CH_2)_q[(CF_2CF_2)_i(CH_2CH_2)_j]_k-SCH_2CH_2OH$,

[0088] $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CONHCH_2CH_2OH$ 。

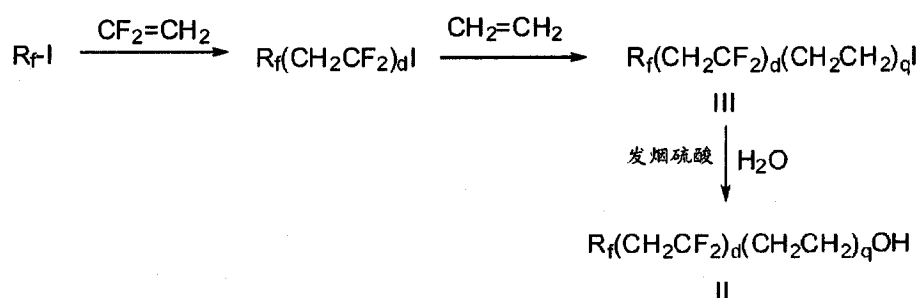
[0089] 上述氟化前体化合物实例的制备描述于下文中。

[0090] 包含 R_f 基团 $R_f(CH_2CF_2)_d-(C_6H_{12})_g-$ (其中 d 为 1 至 3, 并且 g 为 1 至 4) 的式 (1) 的化合物由式 (II) 型的氟化醇制得:

[0091] $R_f-(CH_2CF_2)_q(CH_2CH_2)_r-OH$ (II)

[0092] 其中 R_f 为具有 2 至 6 个碳原子的直链或支链全氟烷基, 下标 q 为 1 至 3 的整数, 并且 r 为 1 至 2。这些醇可根据方案 1 合成获得, 其中 R_f 、 q 和 r 如式 (II) 中所定义。

[0093]

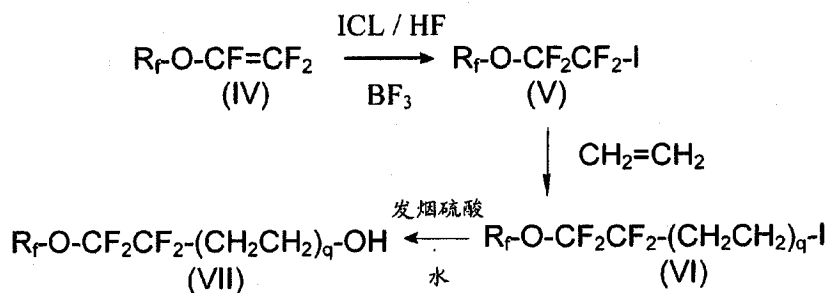


[0094] 方案 1

[0095] 偏二氟乙烯与直链或支链全氟烷基碘的反应制得具有结构 $R_f(CH_2CF_2)_qI$ 的化合物, 其中 q 为 1 或更大并且 R_f 为 C1 至 C6 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。根据 WO 95/11877 中公开的方法, 用发烟硫酸处理调聚乙烯碘化物 (方案 1 中的 III) 并且水解获得相应的调聚醇 (方案 1 中的 II)。作为另外一种选择, 可用 N-甲基甲酰胺处理调聚乙烯碘化物 (方案 1 中的 III), 然后乙醇/酸水解。

[0096] 包含基团 $R_f[OCF_2CF_2]_r(C_6H_{12})_g-$ 的式 (1) 的化合物可从式 $R_fOCF_2CF_2-CH_2CH_2OH$ 型氟醇前体获得, 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 C₁ 至 C₆ 全氟烷基, 并且 q 为 1 至 3 的整数:

[0097]



[0098] 方案 2

[0099] 上文方案 2 中的式 V 的全氟烷基醚碘化物可通过美国专利 5, 481, 028 实施例 8 中

所述的方法制得,将所述文献以引用方式并入本文,其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。

[0100] 根据 WO 95/11877 (Elf Atochem S. A.) 中公开的方法,用发烟硫酸处理全氟烷基醚乙烯碘化物(方案 2 中的式 VI),并且水解获得相应的醇(方案 2 中的式 VII)。作为另外一种选择,所述全氟烷基醚乙基碘化物可以用 N-甲基甲酰胺处理,随后用乙醇/酸水解。约 130°C 至 160°C 的温度是优选的。

[0101] 包含基团 $R_fOCFHCF_2O(CH_2CH_2O)_v-(C_8H_{18})-$ 的式 (1) 的化合物由相应的前体醇制得,所述前体醇由氟化乙烯基醚与聚乙二醇的反应制得。通常将乙烯基醚缓慢加入到二醇中,其摩尔比为约 1 : 1 至约 3 : 1,优选约 2 : 1。在氢化钠的存在下实施所述反应,所述氢化钠是足够碱性的催化剂,以由二醇生成平衡量的醇盐阴离子。其他适宜的碱性催化剂包括氢化钾、氨基钠、氨基锂、叔丁醇钾和氢氧化钾。所述反应在惰性气氛诸如氮气下进行。适宜的溶剂包括二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈、四氢呋喃和二氧杂环己烷。优选二甲基甲酰胺。实施冷却,以将反应温度保持在约 0°C 至约 30°C。所述反应通常进行 1 至约 18 小时。然后采用常规技术如在旋转蒸发器上真空蒸发来除去溶剂,或在产物为水不溶性并且溶剂为水溶性的情况下向所述混合物中加入过量的水然后分层来除去溶剂。

[0102] 全氟丙基乙烯醚与聚乙二醇的反应不总是进行完全的。聚乙二醇羟基的平均转化率可由 1H NMR 光谱确定。通常可获得未反应的聚乙二醇、加在聚乙二醇一端上的氟化乙烯醚产物(例如下文结构 B)、和加在聚乙二醇两端上的氟化乙烯醚产物(例如下文结构 A)的混合物。混合物中组分的相对量受反应物比率、反应条件和产物分离方法的影响。乙烯醚与乙二醇的比率高并且反应时间长有利于下文所示的结构 A。乙烯醚与乙二醇的比率低并且反应时间短使得下文所示结构 B 的量和未反应聚乙二醇的量增加。有时可能利用结构 A、B 与起始乙二醇间溶解度的差异,来进行混合物的选择性溶剂萃取,以获得高度富集结构 A 或 B 的样本。结构 B 的醇是基团 $R_a(iii)$ 所需的组合物。

[0103] $R_fOCFHCF_2O-(CH_2CH_2O)_x-CF_2CHFOR_f$ (结构 A)

[0104] $R_fOCFHCF_2O-(CH_2CH_2O)_x$ (结构 B)

[0105] 适用的聚乙二醇可从 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 商购获得。用于上述反应中的氟化乙烯醚可通过多种方法制备。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醚。美国专利申请 2007/0004938 描述了制备氟化乙烯醚的方法,所述方法为在无水条件下,在搅动床反应器中,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,以制备氟化乙烯醚。适用的氟化乙烯基醚的实例包括 $CF_3-O-CF=CF_2$, $CF_3CF_2-O-CF=CF_2$, $CF_3CF_2CF_2-O-CF=CF_2$, 和 $CF_3CF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$, 其中每一种均

得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

[0106] 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 $R_f\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{C}_g\text{H}_{2g})\text{OH}$ 的氨基醇制得, 其中 R_f 和 g 如式 (1) 中所定义。这些氨基醇可通过相应的氟化酰基氟与胆胺或其他氨基醇的反应制得。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。所述反应在低于约 25°C 的温度下进行。

[0107] 包含基团 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})-$ (其中 w 为约 2 至约 12) 的式 (1) 的化合物由式 $R_f\text{OCFHCF}_2\text{O}(\text{C}_w\text{H}_{2w})\text{OH}$ 的醇制得。这些醇可通过在碱金属化合物的存在下, 由全氟烃乙烯基醚与二醇的反应制得。优选的醚包括式 $R_f-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 的那些, 其中 R_f 为具有二至六个碳的全氟烷基。所述二醇的用量为约 1 至约 15 摩尔每摩尔醚, 优选约 1 至约 5 摩尔每摩尔醚。适宜的碱金属化合物包括碱金属、碱土金属、碱金属氢氧化物、碱金属氢化物、或碱金属氮化物。优选碱金属如 Na、K 或 Cs, 或碱金属氢化物如 NaH 或 KH。反应在约 40°C 至约 120°C 的温度下进行。可在任选溶剂如醚或腈中实施反应。

[0108] 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 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{OH}$ 的氟醇来获得, 其中 R_f 为 C_1 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, 或它们的混合物。这些醇可通过使用发烟硫酸处理以及水解, 由低聚碘化物 ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{I}$ 、或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$) 制备, 其中下标 n 为 1 至约 6 的整数。已发现, 例如在约 60°C 下与发烟硫酸 (15% SO_3) 反应约 1.5 小时, 然后使用冰冷的稀 K_2SO_3 溶液水解, 接着在约 100°C 下加热约 30 分钟, 获得满意的结果。但是, 同样能够使用其他反应条件。冷却至环境室温后, 沉淀出固体, 分离然后纯化。例如, 将液体倾析出, 然后将固体溶于醚, 然后用饱和 NaCl 水溶液洗涤、无水 Na_2SO_4 干燥, 然后浓缩并真空干燥。能够采用其他的常规纯化步骤。

[0109] 作为另外一种选择, 如上定义的式 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{OH}$ 的醇可通过将低聚碘化物 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{I}$ (其中 R_f 以及下标 h 、 i 、 j 和 k 与上文对相应醇的定义相同) 与 N -甲基甲酰胺加热至约 150°C 并且保持约 19 小时来制得。用水洗涤反应混合物获得残留物。使此残留物与乙醇和浓盐酸的混合物温和回流 (在约 85°C 浴温下) 约 2.5 小时。用水洗涤反应混合物, 用二氯甲烷稀释, 并且在硫酸钠上干燥。将二氯甲烷溶液浓缩并且减压蒸馏, 获得所述醇。任选使用 N 、 N -二甲基甲酰胺来替代 N -甲基甲酰胺。也可使用其他常规纯化方法。

[0110] 式 $R_f(\text{CH}_2)_h[(\text{CF}_2\text{CF}_2)_i(\text{CH}_2\text{CH}_2)_j]_k\text{I}$ 的碘化物优选通过使用乙烯与四氟乙烯的混合物, 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 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ (其中 n 为 1 至约 6) 的低聚反应制备。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加和摩尔数的比值。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。

[0111] 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。

[0112] 本发明所用的由 $R_f-(C_8H_{18})_n-XH$ 表示的氟醇和硫醇可得自 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wis) 或得自 E. I. du Pont de Nemours (Wilmington, Del)。

[0113] 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酯表面活性剂以避免使聚亚烷基二醇与氟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。

[0114] 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酯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酯表面活性剂,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”。

[0115] 表面活性剂表面活性的特征在于其通过选择性地吸附在介质界面上,在低浓度下降低表面张力的功效。通常分别考虑两种不同的表面活性剂分子组分,即亲水物(或疏油物)或疏水物(或亲脂物)。由 Griffin 描述于“Calculation of“HLB”values of nonionic surfactants”(American Perfumer and Essential Oil Review, 1955, 65(第5期), 26-9)中的亲水-亲脂平衡(HLB)值被通常用于将表面活性剂的特性与其物理结构相关联。虽然它们具有经验性本质,但是在许多方面可定量使用 HLB 值来确定表面活性剂的特性。

[0116] HLB 分类对非离子乙氧基化表面活性剂如本发明的表面活性剂是尤其有用的,其中乙氧基化度易于识别出表面活性剂具有低、中等或高 HLB。乙氧基化非离子表面活性剂的 HLB 值由下式计算出来:

[0117]

分子中亲水基的重量%

$$HLB = \frac{\text{亲水基重量}}{\text{总重量}} \times 100$$

5

[0118] 表 1A 和 B 示出了本发明的式 (1) 的氟化聚氧化亚烷基二醇酯表面活性剂实例的 HLB 值。

[0119] 表 1A: 以下结构的酯的 HLB

[0120] $(RaOOCCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOH)$

Ra 基团	HLB 值			
	n=6	n=10	n=20	n=30
$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2$	11.2	13.0	15.3	16.5
$C_3F_7OCF_2CF_2CH_2CH_2-$	11.2	12.9	15.3	16.5
$C_3F_7OCFHC_2F_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$	10.6	12.3	14.8	16.1
$C_3F_7OCFHC_2F_2OCH_2CH_2-$	11.2	13.0	15.3	16.5
$C_2F_5CH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$	11.8	13.5	15.7	16.8
$C_3F_7OCF(CF_3)CONHCH_2CH_2-$	10.5	12.3	14.8	16.1

[0122] 表 1B: 以下结构的酯的 HLB

[0123] $(RaOOCCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COO-Ra)$

	Ra 基团	HLB 值			
		n=6	n=10	n=20	n=30
[0124]	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	7.8	9.6	12.4	14.0
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	7.7	9.5	12.4	14.0
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	7.2	8.9	11.8	13.4
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFHCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	7.8	9.6	12.4	14.0
	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	8.4	10.2	13.0	14.5
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH}_2-$	7.1	8.2	11.7	13.4

[0125] 通过这种分类,选出 HLB 值介于零和二十或更高之间的表面活性剂。低 HLB 值表明表面活性剂具有低水溶解度或高亲脂性(即油溶解度),而高 HLB 值表示水溶解度高。本发明中,优选 HLB 在约 7 至约 17 范围内的表面活性剂。

[0126] 本发明还包括改变液体的表面行为的方法,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酯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。使用本发明的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。

[0127] 本发明的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯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。

[0128] 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。

[0129] 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机中)中。

[0130] 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。

[0131] 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、氧化蚀刻组合物、显色剂、抛光剂、和阻剂油墨。

[0132] 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;或适合用作纺织物、非织造织物和皮革处理的润滑剂;适用于纤维涂饰剂中以提供铺展和均匀性;适用作染色润湿剂;适用作非织造织物中的粘合剂;以及适用作漂白剂的渗透添加剂。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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,可用作硅氧烷、照相乳胶稳定剂、无机颗粒和颜料的脱模剂。

[0137] 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。

[0138] 材料和测试方法

[0139] 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。在 Bruker DRX 400 或 500 谱仪上记录 ^{19}F NMR 光谱。化学位移以相对于内标 (CDCl_3 、 CFCl_3 、或 TMS) 的 ppm 数(微克/克)为单位记录。

[0140] 下列氟化化合物得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE):

[0141] 全氟-2-甲基-3-氧杂己酰氟,

[0142] 全氟丁基碘,

[0143] 偏二氟乙烯,

[0144] 全氟丙基乙烯基醚,

[0145] 全氟乙基乙基碘,和

[0146] 四氟乙烯。

[0147] 如下所示,制备下列氟化化合物:

[0148] $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ 可通过全氟丁基碘与偏二氟乙烯的反应制备,如

Balague 等人在“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。

[0149] $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 可通过全氟丙基乙烯基醚与氯化碘和氢氟酸以及作为催化剂的三氟化硼的反应来制备,如 Viacheslav 等人在 US 5, 481, 028 中所述。

[0150] 测试方法 1:测定临界胶束浓度 (CMC) 和超过 CMC 时的表面张力

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 测试方法 2:润湿和找平测试

[0154] 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。

[0155] 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:

[0156] 地板砖等级的主观测量表

[0157] 1 膜表面覆盖不均匀,显著的条痕和表面缺陷

[0158] 2 可见的条痕和表面缺陷,膜沿地板砖的边缘缩退

[0159] 3 许多表面缺陷和条痕是明显的,但是一般来讲,膜覆盖整个地板砖表面

[0160] 4 较少的表面不规则或条痕

[0161] 5 无可见的表面缺陷或条痕

实施例

[0162] 实施例 1

[0163] 将乙醇胺 (13g, 28mmol) 和醚 (30mL) 的混合物冷却至 15℃。滴加全氟 -2- 甲基 -3- 氧杂己酰氟 (33g, 50mL 醚溶液), 以使反应温度保持低于 25℃。滴加后,将反应混合

物在室温下搅拌一小时。通过过滤除去固体,并且用盐酸(0.5N,30mL)、水(2次,30mL)、碳酸氢钠溶液(0.5N,20mL)、水(30mL)和氯化钠溶液(饱和,20mL)洗涤滤液。然后浓缩并且在室温下真空干燥过夜,获得35g白色固体状N-(全氟-2-甲基-3-氧杂己酰)-2-氨基乙醇,收率95%。mp. 69-72°C。¹H NMR(CDCl₃) δ 1.67(bs, 1H), 3.57(m, 2H), 3.80(t, J = 5Hz, 2H), 6.91(bs, 1H)。

[0164] 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)双(羧甲基)醚(Mw为约600, n平均等于10-11, 1.0g),然后加入1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)(0.636g)和4-(二甲基氨基)吡啶(0.407g)。将混合物搅拌10分钟,并且向所得悬浮液中加入C₃F₇OCFCF₃CONH(CH₂)₂OH(1.24g)。将反应混合物温热至室温,并且将其搅拌过夜。GC分析表明氟醇完全转化成酯。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。干燥有机层(无水MgSO₄),浓缩并且真空干燥,获得无色油状氟化聚氧化亚烷基二醇二酯(0.750g)。IR, 纯态, 3325cm⁻¹, N-H拉伸, 1756cm⁻¹, 酯的C=O拉伸, 1721cm⁻¹, 酰胺的C=O拉伸。¹H NMR(CDCl₃): δ 4.27(t, J = 4.8Hz, 4H, OCH₂), 4.10(s, 4H, COCH₂O), 3.64(q, J = 5.2Hz, 4H, N-CH₂), 3.58(bs, 聚氧化亚烷基二醇 OCH₂^s), 3.0(bs, 2H, NH); ¹⁹F NMR(CDCl₃): δ -81.5(dm, J = 146. Hz, 2F), -81.9(m, 6F), -82.7(m, 6F), -85.3(dm, J = 148. Hz, 2F), -130.0(bs, 4F), -133.3(m, 2F)。所述产物为由结构C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂COOCH₂CH₂NHCOCF(CF₃)OC₃F₇表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯,用测试方法1对其进行CMC和超出CMC时表面张力的评定;结果示于表2中。

[0165] 实施例2

[0166] 依照如实施例1中所述的类似方法,使用聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw为约1000, n平均等于19-20, 1.1g)和实施例1中制得的C₃F₇OCFCF₃CONH(CH₂)₂OH(0.903g)。将反应混合物升至室温,并且将其搅拌过夜。GC分析表明氟醇完全转化成酯。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。干燥有机层(无水MgSO₄),浓缩并且真空干燥,获得无色油状氟化聚氧化亚烷基二醇二酯(1.72g)。IR, 纯态, 3291cm⁻¹, N-H拉伸, 1754cm⁻¹, 酯的C=O拉伸, 1716cm⁻¹, 酰胺的C=O拉伸。¹H NMR(CDCl₃): δ 4.31(t, J = 4.8Hz, 4H, OCH₂), 4.18(s, 4H, COCH₂O), 3.71(q, J = 5.2Hz, 4H, N-CH₂), 3.64(bs, 聚氧化亚烷基二醇 OCH₂^s), 3.0(bs, 2H, NH); ¹⁹F NMR(CDCl₃): δ -81.3(dm, J = 147. Hz, 2F), -81.8(m, 6F), -82.7(m, 6F), -85.4(dm, J = 148. Hz, 2F), -130.1(bs, 4F), -133.4(m, 2F)。所述产物为由结构C₃F₇OCF(CF₃)CONHCH₂CH₂OCOCH₂O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂COOCH₂CH₂NHCOCF(CF₃)OC₃F₇表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯,用测试方法1对其进行CMC和超出CMC时表面张力的评定;结果示于表2中。将产物加入到地板蜡中,并且根据测试方法2评定润湿和找平性;结果示于表3中。

[0167] 实施例3

[0168] 将乙烯(25g)加入到装有C₄F₉CH₂CF₂I(217g)和d-(+)-柠檬烯(1g)的高压釜中,并且将反应器在240°C下加热12小时。通过真空蒸馏对产物进行分离从而得到C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I。将发烟硫酸(70mL)缓慢加入到50g C₄F₉CH₂CF₂CH₂CH₂I中,并且将混合物在60°C下搅拌1.5小时。用冰冷的1.5重量%的Na₂SO₃水溶液将反应淬灭,并且在

95℃下加热 0.5 小时。分离出底层,并且用 10 重量%的乙酸钠水溶液洗涤,并且蒸馏获得 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$:2mmHg(267Pa) 下的 bp 为 54-57℃。

[0169] 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)双(羧甲基)醚(Mw 为约 600, n 平均等于 10-11, 10.0 克)、 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (10.9 克)、对甲苯磺酸(0.22 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(0.22 克),并且通过热过滤去除沉淀,然后经由旋转蒸发器除去甲苯。将反应产物溶解于约 400mL 水中,然后过滤获得约 5 重量%的由结构 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液。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。

[0170] 实施例 4

[0171] 依照如实施例 1 中所述的类似方法,使用聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw 为约 1000, n 平均等于 19-20, 1.1g) 和 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OH$ (0.794g), 制得相应的无色油状氟化聚氧化亚烷基二醇二酯(1.58g)。IR, 纯态, $1750cm^{-1}$, 酯的 C=O 拉伸; ^{19}F NMR($CDCl_3$): δ -81.4(m, 6F), -91.9(m, 4F), -113.1(m, 4F), -126.1(m, 4F)。所述产物为由结构 $C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2CF_2CH_2C_4F_9$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯, 用测试方法 1 对其进行 CMC 和超出 CMC 时表面张力的评定;结果示于表 2 中。

[0172] 实施例 5

[0173] 向一加仑反应器中加入全氟乙基乙基碘(850g)。冷排空后,以 27 : 73 的比率加入乙烯和四氟乙烯,直至压力达到 60psig(414kPa)。然后将反应加热至 70℃。以 27 : 73 的比率加入更多的乙烯和四氟乙烯,直至压力达到 160psig(1.205MPa)。以 1mL/min 的流量加入过氧化月桂酰溶液(4g 过氧化月桂酰的 150g 全氟乙基乙基碘溶液),持续 1 小时。将乙烯和四氟乙烯的气体进料比率调节至 1 : 1, 并且使压力保持在 160psig(1.205MPa)。在加入约 67g 乙烯后,停止乙烯和四氟乙烯进料。将反应在 70℃下再加热 8 小时。通过在室温下真空蒸馏除去挥发物。获得低聚物乙烯-四氟乙烯碘化物固体 $C_2F_5(CH_2)_k[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_kI$ (773g), 其中 k 为比率为约 2 : 1 的 2 和 3 的混合。无需分离出碘化物,将如上所述制备的低聚碘化物混合物(46.5g)与 N-甲基甲酰胺(NMF, 273mL)混合,并且在 150℃下加热 19 小时。用水(4×500mL)洗涤反应混合物,获得残余物。将此残余物、乙醇(200mL)和浓盐酸(1mL)的混合物温和回流(85℃浴温)24 小时。将反应混合物倒入到水(300mL)中。用水(2×75mL)洗涤固体,然后真空干燥(2 托, 267Pa),获得 24.5g 固体。约 2g 产物升华。低聚醇 $C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_kOH$ 的总产量为 26.5g, 其中 k 为比率为约 2 : 1 的 2 和 3 的混合。

[0174] 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)双(羧甲基)醚(Mw 为约 600, n 平均等于 10-11, 10.0 克)、 $C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_kOH$ (其中 k 为 2 和 3 的混合)(10.9 克)、对甲苯磺酸(0.21 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(0.21 克),并且通过热过滤去除沉淀,然后经由旋转蒸发器除去甲苯。将反应产物溶解于约 400mL 水中,然后过滤获得约 5 重量%的由结构 $C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_k-OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COO[(CH_2CH_2)(CF_2CF_2)]_k(CH_2)_hC_2F_5$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液,其中 k 为 2 和 3 的混合。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。

[0175] 实施例 6

[0176] 依照如实施例 1 中所述的类似方法,使用聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw 为约 1000, n 平均等于 19-20, 1.1g) 和 $C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_kOH$ (0.706g, 其中 $h = 2, k = 1$), 制得相应的无色油状氟化聚氧化亚烷基二醇二酯 (1.54g)。IR, 纯态, $1751cm^{-1}$, 酯的 C = O 拉伸。 ^{19}F NMR($CDCl_3$): δ -87.8(s, 6F), -116.4(m, 4F), -117.8(m, 4F), -121.1(m, 4F)。所述产物为由结构 $C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_k-OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COO[(CH_2CH_2)(CF_2CF_2)]_k(CH_2)_hC_2F_5$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯, 用测试方法 1 对其进行 CMC 和超出 CMC 时表面张力的评定; 结果示于表 2 中。将产物加入到地板蜡中, 并且根据测试方法 2 评定润湿和找平性; 结果示于表 3 中。

[0177] 比较实施例 A

[0178] 向配备氮气入口和鼓泡器、悬臂式搅拌器、冷凝器和塞子的 4 颈烧瓶中加入溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇 (2.0 克)。将溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的二环己基碳二亚胺 (DCC, 1.1 克) 加入到烧瓶中。将合并的二氯甲烷溶液冷却至 0℃, 然后在约 30 分钟内滴加溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw 为约 600, n 平均等于 10-11, 1.65 克)。将反应混合物在约一小时内升至室温, 并且移除氮气入口。将反应混合物在室温下搅拌八小时, 然后重力过滤并且通过旋转蒸发除去溶剂。GC 分析证实形成二酯, 将所述二酯溶解于约 60mL 水中, 然后过滤获得约 5 重量%的由结构 $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液。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。将产物加入到地板蜡中, 并且根据测试方法 2 评定润湿和找平性; 结果示于表 3 中。

[0179] 比较实施例 B

[0180] 向配备氮气入口和鼓泡器、悬臂式搅拌器、冷凝器和塞子的 4 颈烧瓶中加入溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇 (2.0 克)。将溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的二环己基碳二亚胺 (DCC, 1.1 克) 加入到烧瓶中。将合并的二氯甲烷溶液冷却至 0℃, 然后在约 30 分钟内滴加溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw 为约 1000, n 平均为约 20, 2.75 克)。将反应混合物在约一小时内升至室温, 并且移除氮气入口。将反应混合物在室温下搅拌八小时, 然后重力过滤并且通过旋转蒸发除去溶剂。GC 分析证实形成二酯, 将所述二酯溶解于约 60mL 水中, 然后过滤获得约 5 重量%的由结构 $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液。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。

[0181] 比较实施例 C

[0182] 向配备氮气入口和鼓泡器、悬臂式搅拌器、冷凝器和塞子的 4 颈烧瓶中加入溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇 (1.0 克)。将溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的二环己基碳二亚胺 (DCC, 0.57 克) 加入到烧瓶中。将合并的二氯甲烷溶液冷却至 0℃, 然后在约 30 分钟内滴加溶解于二氯甲烷 (50mL) 中的聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(Mw 为约 1450, n 平均为约 30, 1.99 克)。将反应混合物在约一小时内升至室温, 并且移除氮气入口。将反应混合物在室温下搅拌八小时, 然后重力过滤并且通过旋转蒸发除去溶剂。GC 分析证实形成二酯, 将所述二酯溶解于约 60mL 水中, 然后过滤获得约 5 重量%的由结构 $C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_6F_{13}$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液。

液。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。

[0183] 比较实施例 D

[0184] 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)双(羧甲基)醚(Mw 为约 250,n 平均为约 3,5.0 克)、可从 E. I. du Pont de Nemours(Wilmington,DE) 商购获得的 ZonylBA-N 醇(20.6 克,包含全氟烷基链的同系物的混合物的全氟烷基乙醇,所述全氟烷基链包含 6 至 20 个碳原子)、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),并且通过热过滤去除沉淀,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%的由结构 $C_jF_{2j+1}CH_2CH_2OCOCH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOCH_2CH_2C_jF_{2j+1}$ 表示的氟化聚氧化亚烷基二醇二酯水溶液,其中 j 为 6 至 20,并且 n 为 3。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。

[0185] 比较实施例 E

[0186] 此实施例是根据美国专利 5,567,857 制得的可商购获得的氟代烷基乙氧基化物非离子表面活性剂水溶液,其可得自 E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)。

[0187] 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。

[0188] 表 2 :表面张力

[0189]

实施例*	R_a	聚氧化亚烷基 二醇大小 (Mw)	临界胶束浓 度(重量 %)	超过 CMC 时 的表面张力 (mN/m)
1	$C_3F_7OCF(CF_3)CONHCH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 600	0.005	21.7
2	$C_3F_7OCF(CF_3)CONHCH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 1000	0.001	20.5
3	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 600	0.00044	19.6
4	$C_4F_9CH_2CF_2CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 1000	0.001	20.5
5	$C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_k-$	聚氧化亚烷基 二醇 600	0.0017	19.4
6	$C_2F_5(CH_2)_h[(CF_2CF_2)(CH_2CH_2)]_k-$	聚氧化亚烷基 二醇 1000	0.005	20.8
比较实施例 A	$C_6F_{13}CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 600	0.014	19.8
比较实施例 B	$C_6F_{13}CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 1000	0.097	17.8
比较实施例 C	$C_6F_{13}CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 1450	0.21	17.0
比较实施例 D	$C_jF_{2j+1}CH_2CH_2-$	聚氧化亚烷基 二醇 250	0.011	21.6

[0190] *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

[0191] 实施例 1-6 示出了比比较实施例 A-D 更好(更低)的临界胶束浓度。超出 CMC 时的表面张力在性能上相当。

[0192] 表 3

[0193] 润湿和找平性的等级

[0194]

涂料编号	1	2	3	4	5	
	等级					平均
对照物(空白)	2	1	1	1	1	1.2
比较实施例 E	2.5	3	3.5	3.5	3	3.1
比较实施例 A	2	3	3.5	3.5	3	3.0
实施例 2	2	3	3.5	3.5	3	3.1
实施例 6	2	2.5	2.5	1.5	2	2.1

[0195] 在表 3 中,较高的等级表示更优异的性能。结果表明,实施例 2 和 6 表现出比对照

物显著更好的润湿和找平特性,并且与比较实施例 A 和 E 相类似,然而却存在更少的氟。