



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101094876 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 08

(21) 申请号 200580045615. 5

C09D 7/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 12. 22

C11D 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/026, 706 2004. 12. 30 US

(56) 对比文件

WO 0216306 A3, 2003. 03. 20, 全文.

CN 1615383 A, 2005. 05. 11, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 07. 02

CN 1685010 A, 2005. 10. 19, 说明书第 1-7 页

以及权利要求.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/046592 2005. 12. 22

WO 0130873 A1, 2001. 05. 03, 全文.

审查员 刘瑶

(87) PCT申请的公布数据

W02006/073866 EN 2006. 07. 13

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迈克尔·S·特拉萨斯

乔治·G·I·莫尔

迈克尔·J·西尔阿科斯基

鲁道夫·J·达姆斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08F 220/38 (2006. 01)

C08F 220/24 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

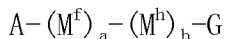
(54) 发明名称

含氟聚合物表面活性剂

(57) 摘要

本发明描述了包括氟化部分和非氟化部分的聚合物表面活性剂, 其中所述的氟化部分包含两个彼此临近的全氟低级烷基磺酰氨基链段, 该表面活性剂在降低液体的表面张力和提高涂料在基体表面上的润湿性方面提供更高的效率和效果。

1. 一种聚合物表面活性剂,其具有下式:



其中 A 是引发剂的残基或氢;

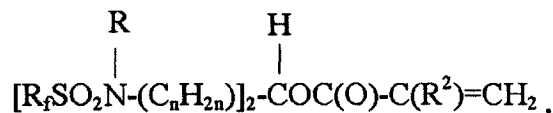
M^f 是氟化单体的单元;

M^h 是非氟化单体的单元;

G 是链转移剂的一价有机残基,

a 表示 1 ~ 50 的单元;b 表示 1 ~ 50 的单元;其包含如下 (a)、(b) 和 (c) 的反应产物:

(a) 如下式的氟化单体:



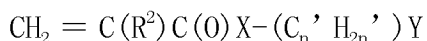
其中 R_f 为 $C_2 \sim C_5$ 的氟化烷基;

R 为烷基或芳基;

R^2 为氢或 CH_3 ;

n 为 1 ~ 10 的整数;以及

(b) 如下式的非氟化单体:



其中 X 为 O、 $\text{N}(\text{R}^1)$ 或 S;

R^1 为氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基;

R^2 如上所限定;

n' 为 0 ~ 20 的整数;以及

当 $n' = 0$ 时,Y 是氢;当 $n' > 0$ 时,Y 是亲水基团,以及

(c) 所述的链转移剂。

2. 根据权利要求 1 的表面活性剂,其中所述表面活性剂包括 (a)、

(b)、(c) 和 (d) 的反应产物,其中 (d) 为式 $\text{Rh}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ 的单体,其中 Rh 为 12 ~ 20 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求 1 的表面活性剂,其特征还在于下列各项中的至少一项:

a) Y 是 SO_3M 、 OSO_3M 、 COOM 、 $\text{N}(\text{R}^1)_3\text{Z}^-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2\text{O}$ 、 $\text{N}(\text{R}^1)_2-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 、 $\text{N}(\text{R}^1)_2-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $(\text{EO})_p(\text{PO})_q(\text{EO})_p-\text{R}'$ 或 $(\text{PO})_q(\text{EO})_p(\text{PO})_q$ 中的至少一种,其中 M 是氢、金属离子、 NH_4^+ 或质子化的叔胺; R^1 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基;EO 是氧化乙烯;PO 是氧化丙烯;Z 是抗衡离子;p 为 1 ~ 128 的整数,r 为 0 ~ 54 的整数,n 为 1 ~ 20 的整数;或

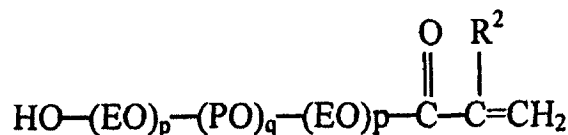
b) R_f 为 C_4 氟代烷基;或

c) G 是包含一个或多个羟基、氨基或羧基的硫醇链转移剂的残基;或

d) 所述的链转移剂是 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -1,2- 丙二醇、或巯基乙酸;或

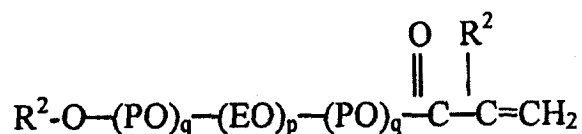
e) R 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, 和 R^1 为氢或甲基;或

f) (b) 是如下式的非氟化单体:



其中 R^2 为氢或甲基 ;或

g) (b) 是如下式的非氟化单体 :



其中 R^2 为氢或甲基 ;或

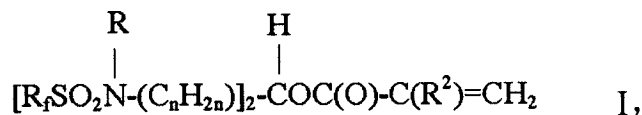
h) 所述的非氟化单体 X 为 0, n' 为 0, 和 Y 为 H。

4. 根据权利要求 3 的表面活性剂, 其中所述抗衡离子是卤化物或乙酸盐。

5. 一种降低液体表面张力的方法, 其包括向所述液体中添加根据权利要求 1、2 或 3 的聚合物表面活性剂。

6. 一种提高涂料在基体表面上润湿性的方法, 其包括向涂料混合物中添加根据权利要求 1、2 或 3 的聚合物表面活性剂。

7. 一种氟化单体, 其式为 :



其中 R_f 为 $C_2 \sim C_5$ 的氟代烷基 ;

R 为烷基或芳基 ;

R^2 为氢或 CH_3 ;

n 为 1 ~ 10 的整数。

含氟聚合物表面活性剂

技术领域

[0001] 本发明涉及源自短链全氟烷基磺酰氟的新型含氟表面活性剂,其中该表面活性剂包含两个彼此临近的全氟烷基磺酰基。已经发现该表面活性剂在降低有机溶剂和水的表面张力方面,与环境可持续性的单尾 C4 基含氟表面活性剂相比,具有更高的效率和效能。

背景技术

[0002] 含氟表面活性剂是公知的, E. Kissa 在“Fluorinated Surfactants”, Surface Science Series, 第 50 卷 (Marcel Dekker, New York 1994) 中对其进行了一般性的描述。在美国专利 4,167,639、3,906,027、5,342,986 和 5,502,251 中也描述了包含源自 C4 全氟烷基的那些的含氟表面活性剂。特别地,最近在 WO 01/30873 中描述了源自九氟丁烷磺酰氟 (PBSF) 的含氟表面活性剂,指出源自 PBSF 的表面活性剂与已知最早的源自全氟辛烷磺酰氟 (POSF) 的表面活性剂的效能几乎相同。此外,这种表面活性被描述为具有更好的环境友好性。需要提高这种源自 PBSF 的含氟表面活性剂的效能和效率。

发明内容

[0003] 本发明的发明人发现每个单体单元中含有两个短链全氟烷基片段的聚合物含氟表面活性剂,尤其是源自全氟丁烷磺酰氟 (PBSF) 的那些在降低有机溶剂和水的表面张力方面的效果和效能非常好。

[0004] 本发明的表面活性剂可用作颜料、漆、油墨、涂料、灭火剂等添加剂。其也可以为地板表面涂漆提供优异的平整性和润湿性。

[0005] 本发明的表面活性剂与单一 PBSF 片段的表面活性剂一样,基本不含在生物活体内可缓慢排出的含氟化合物,因此被认为与最具竞争力的包含更长链全氟化片段的表面活性剂相比具有更好的环境持续性。

[0006] 很多之前已知的含氟材料都包含全氟辛基部分。这些表面活性剂最终会降解为含全氟辛基的化合物。据报道某些含全氟辛基的化合物会导致在生物活体内的生物累积;这种趋势已经被引作关于某些含氟化合物的一种潜在的担忧。例如参见 US 专利 5,688,884 (Baker 等)。因此,需要含氟组合物能有效提供所需表面活性剂性能,并更有效地从体内排出(包括该组合物及其降解产物)。

[0007] 期望本发明的包含全氟丁基部分的含氟材料当暴露于环境中的生物、热、氧化、水解和光解条件时,将断裂为许多降解产物,例如期望包含全氟丁基磺酰氨基部分的组合物会至少某种程度会降解最终成为全氟丁基磺酸盐。已经令人惊奇地发现全氟丁基磺酸盐,以其钾盐形式测试,比全氟己基磺酸盐更有效地从体内排出,并且甚至比全氟辛基磺酸盐更有效地排出。

[0008] 因此,本发明的一个方面提供如下式的聚合物表面活性剂:

[0009] $A-(M^f)_a-(M^h)_b-G$ I

[0010] 其中 A 是引发剂的残基或氢;

[0011] M^f 是氟化单体；

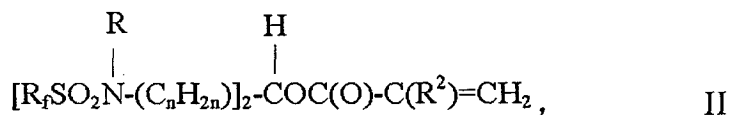
[0012] M^h 是非氟化单体；

[0013] G 是一价有机残基，其包括链转移剂的残基，

[0014] a 表示 1 ~ 50 的单元；b 表示 1 ~ 50 的单元；其包含如下 (a)、(b) 和 (c) 的反应产物：

[0015] (a) 如下式的氟化单体的单元：

[0016]



[0017] 其中 R_f 为 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 氟化烷基；

[0018] R 为烷基或芳基；

[0019] R^2 为氢或 CH_3 ；

[0020] n 为 1 ~ 10 的整数；以及

[0021] (b) 如下式的非氟化单体的单元：

[0022] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{X}-(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{Y}$ III

[0023] 其中 X 为 O、 $\text{N}(\text{R}^1)$ 或 S；

[0024] R^1 为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基；

[0025] R^2 如上所限定；

[0026] n' 为 0 ~ 20 的整数；以及

[0027] 当 $n' = 0$ 时，Y 是氢；当 $n' > 0$ 时，Y 是亲水基团，以及

[0028] (c) G 为链转移剂的残基，例如 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SCH}_2\text{COOH}$ 或 $-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 等。

[0029] 本发明的另一方面是降低液体表面张力的方法，其为通过向所述液体中添加如上所限定的聚合物表面活性剂。本发明的另一方面是提高涂料混合物在基体表面上润湿性的方法，其通过向所述涂料混合物中添加如上所限定的聚合物表面活性剂。

[0030] 本发明的一个实施方案是降低液体表面张力的方法，其通过向所述液体中添加表面活性剂，该表面活性剂源自具有两个彼此临近的全氟丁烷磺酰胺片段的聚合化合物，且该聚合化合物的分子量为约 2,000 ~ 约 100,000 克 / 摩尔，或者约 3,000 ~ 50,000 克 / 摩尔。

[0031] 本发明的另一个实施方案是提高涂料混合物在基体上润湿性的方法，其通过向所述涂料混合物中添加表面活性剂，该表面活性剂源自具有两个彼此临近的全氟丁烷磺酰胺片段的聚合化合物，且该聚合化合物的分子量为约 2,000 ~ 约 100,000 克 / 摩尔，或者优选为约 3,000 ~ 50,000 克 / 摩尔。

[0032] 本发明的另一个实施方案是如上所限定的式 II 的新型氟化丙烯酸单体。

[0033] 下文描述了对本发明更详细的说明，包括特定实施方式。

具体实施方式

[0034] 本发明提供通式如下的聚合物表面活性剂：

[0035] $\text{A}-(\text{M}^f)_a-(\text{M}^h)_b-\text{G}$ I

[0036] 其中 A 是引发剂的残基或氢；

[0037] M^f 是氟化单体；

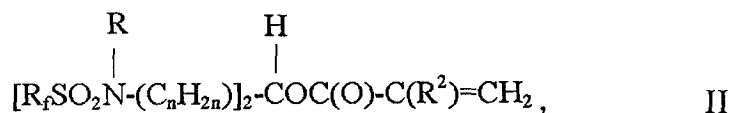
[0038] M^h 是非氟化单体；

[0039] G 是一价有机残基，包括链转移剂的残基，

[0040] a 表示 1 ~ 50 的单元；b 表示 1 ~ 50 的单元；其包含如下 (a)、(b) 和 (c) 的反应产物：

[0041] (a) 如下式的氟化单体的单元：

[0042]



[0043] 其中 R_f 为 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 氟代烷基；

[0044] R 为烷基或芳基；

[0045] R^2 为氢或 CH_3 ；

[0046] n 为 1 ~ 10 的整数；以及

[0047] (b) 如下式的非氟化单体的单元：

[0048] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{X}-(\text{C}_n, \text{H}_{2n'})\text{Y} \quad \text{III}$

[0049] 其中 X 为 O、 $\text{N}(\text{R}^1)\text{H}$ 或 S；

[0050] R^1 为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基；

[0051] R^2 如上所限定；

[0052] n' 为 0 ~ 20 的整数；以及

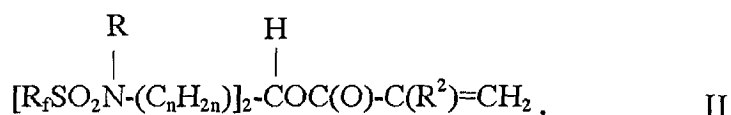
[0053] Y 是氢或亲水基团，以及

[0054] (c) G 为链转移剂的残基。

[0055] 本发明的聚合物表面活性剂是由含氟单体和非含氟单体单元构成的。所述含氟单体单元包含两个彼此临近的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 全氟烷基片段，特征为其保留在最终的聚合物中。

[0056] 含氟单体单元 M^f 的通式为

[0057]



[0058] 其中 R_f 为 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 全氟烷基；

[0059] R 为烷基或芳基；

[0060] R^2 为氢或 CH_3 ；和

[0061] n 为 1 ~ 10 的整数；

[0062] 优选的含氟单体单元是其中 R_f 为 C_4F_9- 的那些。其它优选的单元是其中 R 为 CH_3- 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的那些。R 也可以是芳基，例如可以是未被取代的或被多达 5 个取代基取代的苯基，其中所述取代基包括 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基、卤素、羟基、氨基、硝基等。优选的取代基包括甲基、乙基、氟、氯、溴或碘。

[0063] 所述非氟化单体单元 M^h 的通式为

[0064] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{X}-(\text{C}_n, \text{H}_{2n'})\text{Y} \quad \text{III}$

[0065] 其中 X 为 O、 $\text{N}(\text{R}^1)$ 或 S；

[0066] R^1 为氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基；

[0067] R^2 如上所限定；

[0068] n' 为 0 ~ 20 的整数；以及

[0069] Y 是氢或亲水基团。

[0070] 亲水基团 Y 构成表面活性剂的非含氟聚合物链的部分。作为所述非含氟单体单元的部分，其包括但不限于以下基团：例如 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_3\text{Z}$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^1)_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)_2-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-(\text{EO})_p(\text{PO})_q(\text{EO})_p-\text{R}^1$ 或 $-(\text{PO})_q(\text{EO})_p(\text{PO})_q-\text{R}^1$ ，其中 M 是氢、金属离子、 NH_4^+ 或质子化的叔胺； R^1 是氢或 $C_1 \sim C_4$ 烷基；EO 是氧化乙烯；PO 是氧化丙烯；p 为 1 ~ 约 128 的整数，q 为 0 ~ 约 54 的整数，Z 是抗衡离子，例如卤化物（氯化物、碘化物或溴化物）或乙酸盐；和 n 为 1 ~ 20 的整数。

[0071] 本发明的聚合物表面活性剂包含如上所述的非氟化聚合物和氟化聚合物部分。所述反应产物包括至少两个彼此临近的全氟 $C_2 \sim C_5$ 烷基片段，其具有聚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或聚（氧化烯烃）部分或其共聚物。本发明包括上述丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物的含氟单体和非氟化单体的单元和相应的聚氧化烯烃丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物的混合物。

[0072] 本发明含 $C_2 \sim C_5$ 全氟烷基磺酰氨基（perfluoroalkylsulfamido）的表面活性剂为其中多个全氟烷基磺酰氨基片段通过聚合物链与例如聚氧化烯烃部分相连的那些。所述聚氧化烯烃部分是特别有用的，因为其能溶于广泛的极性试剂，以及通过改变碳氧比，可以适用于任何特定的基体。这些共聚物表面活性剂是非离子的，或者通过引入离子片段成为离子的。尽管通常为液体或低熔点的固体，但所述共聚物表面活性剂在没有溶剂存在下可以是凝胶形态。其可以溶于极性溶剂和合成树脂的组合物，并具有基于所述共聚物的重量计的约 5 ~ 30wt. %，优选为 10 ~ 25wt. % 的与碳相连的氟。

[0073] 所述聚氧化烯烃部分为至少一个或多个含 2 ~ 6 个碳原子，优选含 2 ~ 4 个碳原子，最优选含 2 或 3 个碳原子的直链或支链氧化烯烃基团，例如氧化乙烯或氧化丙烯。当将氧化乙烯和氧化丙烯单元连接在一起时，它们构成了聚氧化乙烯或聚氧化丙烯嵌段或嵌段的混合物。所述氧化丙烯单元可以是支链的或直链的。

[0074] 这些特别优选的是含一个聚氧化丙烯和具有至少另一个与聚氧化丙烯嵌段相连的聚氧化乙烯嵌段的那些。在分子中也可以存在其它的聚氧化乙烯或聚氧化丙烯的嵌段。这些材料的平均分子量为约 500 ~ 约 15,000，可以以 PLURONIC™ 购自 BASF Corporation，并且可以以许多其它商标购自其它化学厂商。此外，在本发明中也可以使用称为 PLURONIC™R（反式 Pluronic 结构）的聚合物。

[0075] 特别适用的聚氧化丙烯聚氧化乙烯嵌段共聚物是包含聚氧化丙烯单元的中间嵌段和在中间嵌段每一侧的聚氧化乙烯单元的嵌段的那些。这些共聚物的通式如下所示：

[0076] $(\text{EO})_n-(\text{PO})_m-(\text{EO})_n$

[0077] 其中 m 为约 21 ~ 约 54 的整数，和 n 为约 7 ~ 约 128 的整数。另一种有用的嵌段共聚物是具有聚氧化乙烯单元的中间嵌段和在中间嵌段每一侧的聚氧化丙烯单元的嵌段的嵌段共聚物。该共聚物的通式如下所示：

[0078] $(\text{PO})_n-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n$

[0079] 其中 m 为约 14 ~ 约 164 的整数，和 n 为约 9 ~ 约 22 的整数。

[0080] 另一种可用于包含两个彼此临近的 $C_2 \sim C_5$ 全氟烷基磺酰氨基片段的本发明共聚物中的优选聚氧化烷基部分是那些源自具有分子量为约 200 ~ 约 10,000 的聚乙二醇的那些。适当的市售聚乙二醇可以商标 CARBOWAX™ 从 Union Carbide 获得。

[0081] 本发明的共聚物表面活性剂的另一个必须的部分是构成起始单体以及最终聚丙烯酸酯产物的部分的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯部分。 $C_2 \sim C_5$ 全氟烷基磺酰氨基丙烯酸酯原料或单体可以和包含聚氧化烯烃部分的单体共聚以形成表面活性剂。因此,可以例如通过含 $C_2 \sim C_5$ 全氟烷基磺酰氨基的丙烯酸酯和聚氧化烯烃丙烯酸酯(例如单丙烯酸酯或双丙烯酸酯或其混合物)进行自由基引发共聚反应制备本发明的聚丙烯酸酯表面活性剂。调节所述引发剂的浓度和活性、单体的浓度、温度和所述链转移剂,可以控制所述聚丙烯酸酯共聚物的分子量。例如在美国专利 3,787,351 中描述了对这种聚丙烯酸酯的制备的描述,其引入此处作为参考。上面描述的原料九氟丁烷磺酰氨基丙烯酸酯在现有技术中也是已知的,例如美国专利 2,803,615,其引入此处作为参考。

[0082] 当 A 不是氢时,上述自由基聚合反应可以使用引发剂。术语“自由基引发剂”是指任何经均裂提供自由基引发的常规化合物,例如有机偶氮化合物、有机过氧化物(例如过氧化二酰、过氧化酯、二烷基过氧化物)等。

[0083] 所述聚合物表面活性剂还在聚合中包括链转移剂。所述链转移剂是官能化的,即能够与 (a) 和 (b) 的单体进行反应提供聚合链中的部分。在一个实施方案中,该链转移剂是包含一个或多个官能团(包括但不限于羟基、氨基或羧基)的硫醇链转移剂。其实例包括 2- 巯基乙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、3- 巯基 -2- 丙醇、3- 巯基 -1- 丙醇、3- 巯基 -1- 丙酸、2- 巯基 - 乙酸、3- 巯基 -1,2- 丙二醇、2- 巯基 - 乙胺、二 - (2- 巯基乙基) 硫化物、辛基硫醇和十二烷基硫醇。

[0084] 用于上述制备中的聚氧化烯烃丙烯酸酯可以由市售的羟基聚醚或聚氧化烯烃羟基化合物(例如 PLURONIC™ 或 CARBOWAX™ 聚合物)制得。这种羟基物质与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氯或丙烯酸酐以已知方式反应。可选择地,可以将由与单丙烯酸酯类似的已知方式制得的聚氧化烯烃二丙烯酸酯和九氟丁烷磺酰氨基丙烯酸酯共聚,得到本发明的聚丙烯酸酯共聚物。

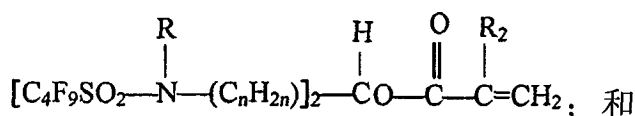
[0085] 如果需要,上述聚合物表面活性剂也可以包含水溶性的极性基团,其可以是阴离子、非离子、阳离子或两性的。优选的阴离子包括但不限于磺酸盐(例如 $-SO_3M$)、硫酸盐(例如 $-OSO_3M$) 和羧酸盐(例如 $-C(=O)OM$),其中 M 为氢、金属阳离子,例如碱金属或碱土金属阳离子(例如钠、钾、钙或镁等),或氮基阳离子,例如铵或质子化的叔胺(例如 $(HOCH_2CH_2)_2N^+HCH_3$)。

[0086] 优选的阳离子包括但不限于季胺,例如 $-N^+(R^1)_3$,其中 R^1 和 2 为如前所述的。优选的两性基团包括但不限于两性离子物质,例如 $-N(R^1)_2(CH_2)_nCOON$ 、 $-N(R^1)_2(CH_2)_nSO_3H$,其中 R^1 和 n 为如前所限定的。

[0087] 本发明在另一个总的方面,包括由以下单体或低聚物的反应产物制备的聚合物表面活性剂:

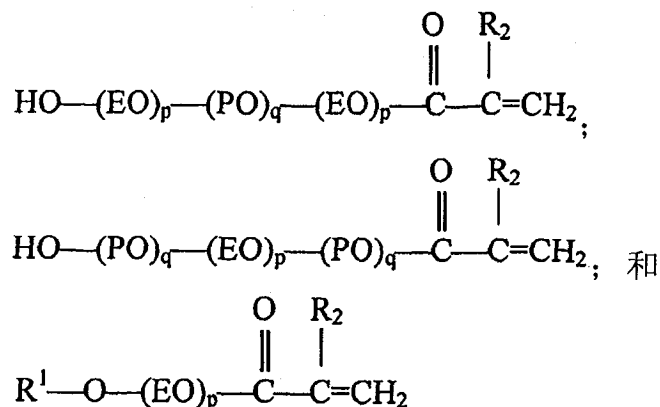
[0088] (a) 如下式的化合物

[0089]



[0090] (b) 选自包括以下的化合物

[0091]



[0092] 其中 R 是烷基或芳基; R_1 是氢或含 1 ~ 4 个碳原子的烷基; R_2 为氢或 CH_3 ; n 为 1 ~ 10 的整数; p 为 1 ~ 约 128 的整数; 和 q 为 0 ~ 约 55 的整数。

[0093] 为了提高在许多粘结剂和粘合剂系统中发现的各种组分的相容性,可以在所述表面活性剂中需要包括长链烷基化合物。例如,所述表面活性剂可以引入式为 $\text{R}_n-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}_2$ 的化合物而制成,其中 R_n 为 12 ~ 20 个碳原子的烷基。

[0094] 在所述表面活性剂的一个优选方面,聚氧化烯烷基团具有下式 A 或 B:

[0095] $(\text{EO})_p-(\text{PO})_q-(\text{EO})_p$ 或 $(\text{PO})_q-(\text{EO})_p-(\text{PO})_q$

[0096] (A)

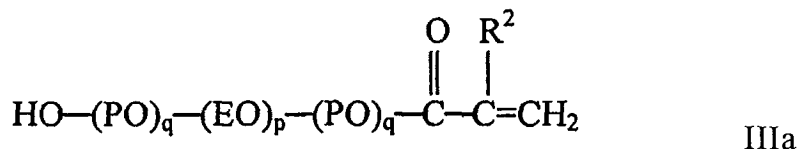
(B)

[0097] 其中 p 为 1 ~ 约 128 的整数和 q 为 0 ~ 约 54 的整数。

[0098] 可选择地,另一种实施方案为共聚物表面活性剂,其中聚氧化烯烷基部分源自式 A 的聚氧化烯烷基,其中 q 为约 9 ~ 约 22 的整数,和 p 为约 14 ~ 约 128 的整数。优选的是共聚物表面活性剂,其中氧化乙烯部分在具有氧化丙烯的嵌段共聚物的外部,并且 p 为约 7 ~ 约 128 的整数, q 为约 21 ~ 约 54 的整数。另一个优选的实施方案是包含 p 为约 11 和 q 为约 21 的式 A 的部分的共聚物表面活性剂。

[0099] 在本发明的一个实施方案中,所述表面活性剂是包含式 II 化合物和式 IIIa 化合物的混合物或反应产物

[0100]



[0101] 其中 R^2 为氢或甲基。

[0102] 在一个优选的实施方案中, R 为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; R^2 为 CH_3 ; q 为 0, 和 p 为约 4 ~ 约 10。另一个优选的实施方案是其中 q 为约 9 ~ 约 22 且 p 为约 14 ~ 约 128 的表面活性剂。

[0103] 使用方法

[0104] 本发明的表面活性剂与单个基团的全氟丁烷磺酰氨基表面活性剂和最早的表面

活性剂（例如相应的全氟辛烷磺酰氨基表面活性剂）具有相似的有益性质并能用于相同的目的。本发明的表面活性剂在降低有机溶剂和水的表面张力方面具有令人惊奇的效率和效能。类似地，本发明的表面活性剂能够将液体或涂料混合物在基体上的润湿性提高到可与其它含氟表面活性剂相当的程度。

[0105] 本发明的表面活性剂可以单独使用或组合使用，以产生所需的表面张力降低或润湿性改进。

[0106] 已经发现本发明的含氟表面活性剂在许多应用中都具有令人惊奇的效能。例如含氟表面活性剂被用作涂料添加剂，以提供所述涂料对基体表面更好的润湿性，或者在所述涂料组分中的组分的更好的润湿性，例如提高增稠剂的润湿性。当用于水性涂料中时，将所述含氟表面活性剂配制成水溶液或分散体，最终浓度为基于该溶液或分散体的重量的约 0.001 ~ 约 0.1wt. %。该配制的产物可以用于许多涂料用途，例如地板蜡或地板的刷油、多种基体（包括木质地板）的清漆、用于制备照相软片的水性凝胶、汽车外涂层和船舶漆。通过制备包含表面活性剂、粉末或具有有机溶剂的液体混合物、填料、和树脂（包括但不限于环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂等）的制剂，该含氟表面活性剂也可以用于其它保护性的薄层涂料。典型地，所述表面活性剂的浓度为基于所述制剂重量的约 0.1 ~ 约 0.5wt. %。这些保护性涂料的特别用途包括：例如用于电子计算机和通信工业的电子元件上的耐腐蚀涂层、标志、办公室清洁（office brushing）、喷雾、浇涂等。将该涂料典型地进行涂覆、干燥和固化，使最终产品具有固体涂层。作为例子，已经发现该表面活性剂在为难于润湿的表面（例如油性表面）上提供光滑清洁的聚氨酯涂层而没有涂料缺陷方面非常有效。

[0107] 在另一些应用中，本发明的含氟表面活性剂可以用作在光致抗蚀剂、显影剂和电子材料的制造过程中的洗涤溶液中的润湿剂或添加剂。当用于光致抗蚀剂时，所述表面活性剂提供了显著降低的缺陷密度。将该表面活性剂混合在溶剂溶液中，基于该溶液的重量，形成的最终浓度为约 0.01 ~ 约 0.1wt. %，并且将该混合物典型地通过旋涂涂覆到电子元件上。例如，将该混合物滴到正在旋转的晶片上，在该晶片上形成均匀的涂层。在后续过程中，用碱性清洗剂除去晶片上的一部分涂层，用强氧化性气体蚀刻，或用例如丙酮的溶剂除去。在该制品上固化剩余的涂层。当用于显影剂和清洗溶液时，所述含氟表面活性剂能从微通道中除去影响分辨率和对装置操作很关键的污染物。所述表面活性剂提供低的表面能和化学 / 热稳定性，允许在产品中更小的临界尺寸（提高的分辨率），以及改善处理器速度和可加工性。将所述含氟表面活性剂混合在含水溶液中，形成的最终浓度为基于该显影剂或清洗溶液的重量的约 0.005 ~ 约 0.5wt. %。将该混合物转移到浴中，并将电子部件浸渍或者通过传送带上的所述浴。

[0108] 在另一应用中，本发明的含氟表面活性剂用于硬质表面清洁溶液，以为硬质表面和待除去的污染物提供改进的润湿性。配制清洁溶液，使其包括基于所述清洁溶液重量约 0.005 ~ 约 0.5wt. % 的表面活性剂。将该清洁溶液放在分散容器中，例如喷雾瓶或喷雾瓶的填补容器中。当应用时，将该清洁溶液喷雾或要不然就涂覆到硬质表面（例如窗户玻璃、镜子或瓷砖）上，用纸或织物抹布将该表面擦拭干净。

[0109] 在另一应用中，本发明的含氟表面活性剂可用于提高增稠剂的润湿性能，以形成用于固化或封装医疗废物的凝胶。将该表面活性剂与乙醇混合并应用于典型地具有平均粒径为约 500 ~ 800 微米的部分中和的聚丙烯酸树脂。可以加入其它组分以消除生物危害并

将生物废物转化为无害的废物。将乙醇蒸发,并包装粉末形式的该处理过的树脂(基于树脂重量约 0.5 ~ 约 1.5wt. % 的表面活性剂)并待用。所形成的产品可用于各种途径,包括例如在手术室中产生的生物流体的吸收、在医疗过程中宿主中产生的细针(sharps)的封装。该粉末可以被添加到润湿所述树脂颗粒的生物流体中,造成其凝胶化。所述细针可以放在例如包含所述粉末的容器中,并且当添加水时,该粉末在细针周围形成凝胶。在两种情况中,该容器都作为固态无害废物丢弃掉。

[0110] 本发明的含氟表面活性剂可以用作各种用于电子和半导体中所用的抵抗性油墨、用于例如凹板印刷涂覆、丝网印刷和热印刷的油墨、用于晶片抛光和晶片 CMP 溶液的粘合剂层、用于塑料透镜的硬涂层、和用于润滑剂喷涂的均化添加剂(leveling additive)。该表面活性剂可以用作例如膜片电容器、微膜、医用 X 光膜和 APS 膜的膜的均涂或润湿添加剂。本发明的表面活性剂还可用于 methon、氨基甲酸酯、环氧化物、丙烯酸、聚酰亚胺和其它材料的润湿和润滑添加剂;用作发泡添加剂;用作干洗的整理添加剂;用作油墨的均化添加剂;用作油脂涂层和油脂/PTEE 润滑剂的增稠/防油添加剂;以及用作温室膜的均化或润湿添加剂。

[0111] 上述应用并不用于限定,而是用于解释作用。下面的部分提供了特别并通过举例方式描述本发明的实施例。提供这些实施例用作对本发明的解释作用,并不意味着对本发明的限定。

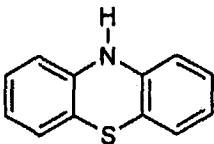
[0112] 实施例

[0113] 术语表

[0114]

标示	名称, 结构和/或分子式	可获自
AIBN	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
丙烯酰氯	$\text{ClC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma-Aldrich
BuEAc	乙酸 2-丁氧基乙酯 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich
$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$		可以如美国专利 6,664,354 (Savu 等) 实施例 1 的 A 部分中所述方法制备
CW750-A	“CARBOWAX 750” 丙烯酸酯	可以如美国专利 3,728,151 实施例 17 所述方法制备
1,3-二氯-2-丙醇	$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$	Sigma-Aldrich
DMF	N,N-二甲基甲酰胺 $\text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$	Sigma-Aldrich
DPM	“DOWANOL DPM”; 二丙二醇甲基醚	Sigma-Aldrich
MEHQ	对苯二酚单甲基醚	Sigma-Aldrich
MEK	甲基乙基酮; $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	Sigma-Aldrich
3-巯基-1,2-丙二醇	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich

[0115]

吩噻嗪		Sigma-Aldrich
“PLURONIC 44A”		BASF Corp., Florham Park, NJ
TEGME	三乙二醇甲基醚	Sigma-Aldrich

[0116] 测试方法

[0117] 表面张力测量

[0118] 使用可获自 Kruss GmbH, Hamburg, Germany 的 Kruss K10ST 张力计测量表面张力 (mN/m ; @25°C)。

[0119] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OH}$ 的制备

[0120] 在装备有搅拌器、加热套、冷凝器、氮气进口、Dean-Stark 分水器和温度计的三颈圆底 1000mL 烧瓶中, 添加 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$ (313.0g ; 1 摩尔)、二甲基甲酰胺 (100.0g) 和庚烷 (40.0g)。在回流下加热该混合物并通过共沸蒸馏进行干燥。在氮气吹洗下将该混合物冷却到约 30°C, 添加 NaOCH_3 (30% 甲醇溶液 ; 180.0g 1 摩尔)。将该混合物在 50°C 加热 1 小时, 在真空下从抽吸装置中除去甲醇。在烧瓶中添加 1,3-二氯-2-丙醇 (65.0g ; 0.5 摩尔), 升高温度至 80°C, 并保持过夜。用去离子水 (300mL, 80°C) 对形成的混合物清洗三次, 分离剩余的有机层, 在炉中于 120°C 干燥 1 小时。对所得到的黄褐色固体的分析符合 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OH}$ 和 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 为主要组分。在 150 ~ 180°C (在 0.1mmHg) 下真空蒸馏, 得到 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OH}$ (250.0g)。

[0121] FC-1 : $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 的制备

[0122] 在装备有冷凝器、搅拌器、氮气进口、冷却器和温度计的三颈圆底 500mL 烧瓶中, 在氮气气氛下添加 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OH}$ (204.6g ; 0.30 摩尔) 和 MEK (250.0g)。将烧瓶加热, 并从该溶液中蒸馏出约 50mL 的 MEK。使用冰浴将形成的溶液冷却到 5°C, 并添加三乙胺 (30.3g ; 0.30 摩尔)。在约 1 小时内逐滴添加丙烯酰氯 (27.3g ; 0.30 摩尔), 然后添加 MEHQ 和吩噻嗪。将烧瓶的温度在这些加入过程中保持低于 40°C。将该混合物的温度提高到 50°C 保持 1 小时, 然后冷却到约 30°C, 并用去离子水洗涤 (3 × 150mL 等分)。对所得到的琥珀色溶液的分析符合 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 的结构。

[0123] 实施例 1 : FC-1/Pluronic 44A ; 30/70 的制备

[0124] 在装备有冷凝器、搅拌器、氮气进口、冷却器和温度计的三颈圆底 500mL 烧瓶中添加 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (30.0g)、“PLURONIC 44A” (70.0g)、3-巯基-1,2-丙二醇 (5.0g)、甲苯 (100.0g) 和“AIBN” (0.5g)。使用真空 / 氮气循环将所形成的混合物脱气三次, 在氮气冲洗下加热到 70°C 保持 6 小时。再添加另外的“AIBN” (0.10g), 并将烧瓶在 70°C 下保持过夜。第二天使用旋转蒸发器去除甲苯, 得到粘性液体。

[0125] 实施例 2 : FC-1/CW750A/AA ; 55/35/10 的制备

[0126] 在装备有冷凝器、搅拌器、氮气进口、冷却器和温度计的三颈圆底 500mL 烧瓶中添加 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{H})\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (55.0g)、“CW750A” (35.0g)、丙烯酸 (10.0g)、3-巯基

基丙二醇 (3.0g)、乙酸乙酯 (100.0g) 和“AIBN”(0.75g)。使用真空 / 氮气循环将所形成的混合物脱气三次,在氮气冲洗下加热到 70℃保持 6 小时。再添加另外的“AIBN”(0.10g),将烧瓶在 70℃下保持过夜。第二天得到澄清溶液。

[0127] 表 1 表面张力

[0128]

实施例	溶剂	表面活性剂浓度 (wt. %)	表面张力 (mN/m)
实施例 1	DPM	0.5	25.4
实施例 1	水	0.1	21.5
实施例 1	水	0.01	22.8
C-1	DPM	---	28.2
实施例 2	TEGME	0.5	19.6
C-2	TEGME	---	36.0
C-3	甲苯	---	27.5
实施例 2	甲苯	0.5	21.6
C-4	BuEAc	---	26.1
实施例 2	BuEAc	0.5	22.1
C-5 (美国专利 5,342,986 中实施例 1)	水	0.1	28.4
C-6 (美国专利 4,167,639 中实施例 13)	水	0.1	27.6

[0129] 上述说明书、实施例和数据提供了制备和使用本发明的组合物的完整描述。由于可以在不脱离本发明的精神和范围内作出本发明的很多实施方式,因此本发明在于后附的权利要求。