申請日期	89.10.19
案號	89121898
類別	D21H19/00

（以上各欄由本局填註）

91年1月31日 修正補充

A4
C4

483969

公告本 發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	經N取代之全氟烷基化吡咯烷，其製備方法及增進紙類產品抗油及抗油脂的方法
	英文	N-substituted perfluoroalkylated pyrrolidines, a process for making them and a method of improving the resistance of a paper product to oil and grease
二、發明創作人	姓名	1.馬龍.哈尼夫 2.約翰.傑尼格斯 3.弗瑞德瑞屈.卡爾.謬俄勒 4.梭巴.肯塔密內尼
	國籍	1.美國 2.美國 3.德國 4.印度
	住、居所	1.美國,紐澤西州 07052,西橘市,沃瑟樂廣場 1 號 2.美國,紐約州 10470,布朗克斯市,東第 240 街 270 號 3.美國,紐約州 10024,紐約市,西第 77 街 119 號 4.美國,紐約州 10601,白平原市,單位 3-14,北白百老匯 55 號
三、申請人	姓名（名稱）	汽巴特用化學品控股公司
	國籍	瑞士
	住、居所（事務所）	瑞士,4057 巴賽爾城,克律貝街 141 號
	代表人姓名	1.漢斯-培特.威特林 2.妮可爾 科克

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

美　國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，☑有　□無主張優先權

1999.10.21　60/160,825

2000.08.29　60/228,657

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

發明領域

本發明是有關於經 N-取代之全氟烷基化吡咯烷、其反應產物以及使用這些反應產物作爲特殊的界面活性劑，作爲紙類、織品及硬表面（例如，石造建築及木製品）之不吸收油及油脂的作用劑。

發明背景

用於處理織品及紙類產品，以賦予抵抗水、油及油脂的抗性之全氟烷基化聚合物，大部分是專屬於衍生自 R_F-取代之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，其中 R_F 代表全氟化的烷基或烯基部份。雖然在文獻中已有說明，但由於不經濟的合成成本，因此特定的 R_F-丙烯醯胺衍生物尚未找到其商業上的用途。現在，一種新穎的 R_F-丙烯醯胺已被發現，其可易於從容易獲得的起始材料中，高產率地製備，起始材料也就是，二烯丙基胺、R_F-碘化物以及二官能基之丙烯醯衍生物，較佳地是 3-氯丙酸氯化物。這個 R_F-丙烯醯胺的反應產物具有多樣化的用途。

美國專利第 3,535,381 號說明 R_F-取代之胺類及其(甲基)丙烯醯胺之合成，係藉由將 R_F-乙烯與第一胺反應，去除氫氟酸，然後與甲基丙烯醯氯反應獲得。以 R_F-碘化物爲基礎之 R_F-胺類的產率大約是 60％。美國專利第 3,996,281 號說明藉由與第一或第二胺反應，而從 R_F-環氧化物或 R_F-氯乙醇中合成 R_F-胺類及衍生的(甲基)丙烯酸。由於要先製備 R_F-環氧化物的必要性，使得這個方法非常的不切實際。其他先前說明的 R_F-丙烯醯胺，是說明於日

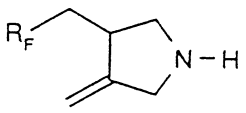
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（２）

本專利 JP 10139747 A2 中，例如，由丙烯醯氯及 1,1-二氫-庚氟丁基胺所合成之 R_F-乙基丙烯醯胺。歐洲專利 EP-A 177122 說明一種衍生自丙烯醯異氰酸的 R_F-取代之氨基甲酸乙酯。

美國專利第 3,996,281 號說明衍生自 R_F-環氧化物、胺類及丙烯醯氯的 N,N-二-R_F-丙烯醯胺。美國專利第 3,763,225 號說明藉由將 R_F-碘化物與第一胺反應，並且在吡啶中以丙烯醯氯酸化所衍生之 R_F-丙烯醯胺。日本專利 JP 03261749 說明藉由將烯丙基胺與丙烯醯氯反應，而從 R_F-乙基碘中製備 N-R_F-乙基-N-烯丙基二丙烯醯胺。

自由基誘導，將全氟烷基碘加到 N,N-二烯丙基衍生物，以及後續藉由閉環反應所形成之吡咯烷，已有詳細的記載。Brace，聚合物科學雜誌(J. Polymer Science)，A-1 節，8，2091（1970）說明具有式 I 之 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之合成：



（I）

係藉由將 R_F-碘化物加到二烯丙基氰醯胺，然後水解；大量相對應的吡咯烷醯胺形成爲副產物。至於二烯丙基胺本身，Brace（有機化學雜誌(J. Org. Chem.)，36，3187（1971））發現中間體 R_F-碘化物加成物藉由取代作用，而形成一聚合的 R_F-胺基化合物；但並沒有獲得所需要的式 I 之 R_F-吡咯烷胺。

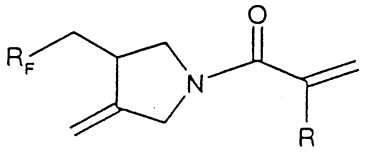
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3 ）

3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之 N-苯甲醯、N-乙醯及 N-三氟乙醯、N-腈、N-丙腈以及 N-羧醯胺衍生物，從 Brace，有機化學雜誌，36，3187（1971）中是已知的，以及從美國專利第 5,427,859 號中，順丁烯二酸醯胺共聚物也是已知的。然而，這些產物中的每一個都是藉由將經 N-取代之二烯丙基胺與 R_F-碘化物反應而製得，並且通常大部分不可能從最終產物中，移去消除的碘鹽，特別如果產物是水溶性的話。

本發明之目的是提供一種便利的、高產率的 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之合成。本發明之另一目的是提供其氟化之衍生物，例如，醯胺、尿素、醚以及尿烷，係藉由將 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷與胺基反應性的化合物反應，例如，羧酸、醯基氯、酸酐、環氧乙烷、異氰酸酯、鹵代-鏈烷、尿素及(甲基)丙烯酸或其他的乙烯基化合物，其氟化之衍生物是實質上不含碘鹽，並且可有效於作爲特殊的界面活性劑，以及作爲紙類及織品之不吸收油的作用劑。

本發明之另一目的是提供一種新穎的單體，其具有式 II 之 1-(甲基)丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷：



（II）

其中，R 是氫或甲基，以及 R_F 是全氟化的烷基或烯基

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

五、發明說明（ 4 ）

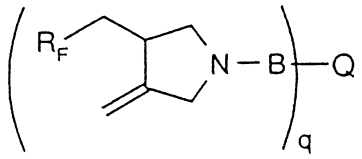
部份；以及提供一種用於其合成的方法，係從二烯丙基胺、R_F-碘化物及(甲基)丙烯醯衍生物中，使用一種新穎的製程，將 R_F-碘化物添加至烯丙雙鍵而合成。

本發明之另一目的是提供衍生自 1-(甲基)丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷的聚合物，其有效於賦予基材抵抗水、油及油脂的抗性，基材例如木製品、紙類、織品、金屬、玻璃或石造建築。

本發明之 R_F-(甲基)丙烯醯胺可易於與其他的乙烯基單體共聚合，例如，(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯或乙烯基醚或酯。根據第三丙烯醯胺之聚合物的水解穩定性，帶給它們一種優於更常使用的(甲基)丙烯酸之特別的優點，因爲其提供需要在鹼性 pH 穩定的陰離子性水分散型聚合物之合成。

發明詳述

本發明是有關於一種新穎的式 III 之 R_F-吡咯烷：



（III）

其中，R_F 是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，

B 是一直接鍵、-C(=O)-或-C(=O)-N-，

q 是從 1 到 10 之整數，其中，

當 q 是 1 時，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之單價的有機基團，並且可包含一個或多個未飽和的基團，以及可視需要地以一個或多個-O-或-S-連結或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺、R_F、-$P(=O)(OH)_2$、-SO_3H 或-COOH 基團取代，或如果 B 是-C(=O)-的話，則也可以是 NH_2，以及

當 q 是大於 1 時，

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之二或多價的有機基團，其可藉由一個或多個-O-或-S-連結、醯胺或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺或羧基基團取代；-C(=O)-或衍生自氰尿醯氯之二或三基團，

限制條件爲，如果 Q 是-C(=O)-的話，則 B 是一直接鍵結，

以及其中任何的胺基基團可視需要地，被部份或完全地鹽化（salinized）、季鹼化（quaternized），或以對應的 N-氧化物之形式存在。

較佳地，R_F 是飽和的，並包含 4-12 個碳原子，被完全地氟化並包含至少一端的全氟甲基基團；最佳地，R_F 是飽和的，並包含 6-10 個完全氟化的碳原子。

較佳地，q 是 1 或 2。

較佳的式 III 化合物，其中 q 是 1，以及 B-Q 是-$(CH_2)_{1-3}$-COOH ； -CH_2-C(=O)NH_2 ； -C(=O)-CR=CH_2 ； -C(=O)-COOH ； -C(=O)-$(CH_2)_{2-3}$-COOH ； -C(=O)-CH=CH-

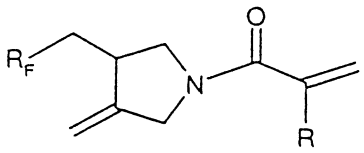
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 6 ）

COOH ； -C(=O)-C(=CH_2)-CH_2-COOH 及 -C(=O)-CH_2-C(=CH_2)-COOH ； -C(=O)-(C_6H_4)-COOH ； -C(=O)-(C_6H_8)-COOH ； -C(=O)-($C_6H_5R_F$)-COOH ； -C(=O)-(C_7H_6)-COOH ； -C(=O)-(C_8H_8)-COOH ； -C(=O)-(CH_2)$_8$-CH=CH_2 ； -CH_2-CHOH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2 ； -C(=O)CH_3 ； -$CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ； -C-$CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ； -CH_2-CH(OH)-CH_2-$N(CH_3)_3^+$ ； -CH_2-CHOH-CH_2-O-(CH_2CHR-O)$_m$$R_1$ ； -P(=O)(OH)$_2$ 或 -SO_3H ；其中，R 是氫或甲基，m 是從 1 到 20 的數字，以及 R_1 是氫、具有 1-20 個碳原子的烷基基團，或是以對-辛基或對-壬基或 SO_3H 所取代的苯基基團。

R 及 R_1 較佳地是氫。m 較佳地是從 1 到 10 的數字。

最佳的式 III 化合物，其中 q 是 1，以及 B-Q 是-C(=O)-CR=CH_2 ； -CH_2-COOH ； -C(=O)-(CH_2)$_2$-COOH ； -C(=O)-(C_6H_4)-COOH ； -C(=O)-($C_6H_5R_F$)-COOH 或 -C(=O)-(C_6H_8)-COOH ；其中，R 是氫或甲基。特別較佳的是式 II 之 1-(甲基)丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基化合物：



(II)

也是較佳的式 III 化合物，其中 q 是 2，B 是一直接鍵，以及 Q 是-CH_2-CHOH-CH_2-O-(CH_2CHR-O)$_m$-((CH_2-CHR_2-O)$_n$-(CH_2-CHR_3-O)$_l$-)$_z$-CH_2-CHOH-CH_2- ； -CH_2CH_2- 或 -CH_2-CHOH-CH_2- ；其中，R、R_2 及 R_3 各自獨立，是氫或甲基；

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7 ）

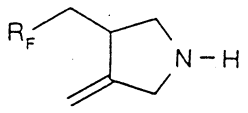
m、n 及 l 是從 1 到 20 的數字，以及 z 是 0 或 1；限制條件爲，如果 R_2 是氫的話，則 R 及 R_3 是甲基，反之亦然；或-CH_2CH_2-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-CH_2CH_2-；

或其中 B 是-C(=O)-NH-以及 Q 是對-或間-甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮（3,5,5-三甲基環己烯-[2]-酮-[1]）二異氰酸酯、3,3,4(3,4,4)-三甲基己烷-1,6-二異氰酸酯或己烷-1,6-二異氰酸酯之二基團的碳氫化合物殘基；

或其中 B 是-C(=O)-以及 Q 是-(C_6H_2)-$(COOH)_2$-、-($C_{13}H_6O$)-$(COOH)_2$-或是 C_2-C_{10} 亞烴基或亞烯基或-C_6-C_{10} 亞芳 基。

最佳的式 III 化合物，其中 q 是 2，B-Q 是-CH_2-CHOH-CH_2- ；-C(=O)-CH_2CH_2-C(=O)- 或 -C(=O)-(C_6H_2(-$COOH)_2$)-C(=O)-。

具有式 I 結構之化合物是 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷：



（I）

可有效於作爲中間體以製備式 III 化合物。式 I 化合物的合成，較佳地是藉由以下步驟逐步進行：將二烯丙基胺與一當量的 R_F-碘化物，在一水溶性的媒介中，以從 5 到 50℃的溫度反應，使用連二亞硫酸鈉（sodium dithionite）作爲起始材料，然後以一鹼而消除碘化氫，以形成式 I 之 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8 ）

藉由將反應混合物調整至一鹼性的 pH，可清洗此中間體使得實質上不含碘鹽。這導致在後續的步驟，產生一不含碘化物之最終產物。

爲了製備式 III 化合物，將式 I 的 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷中間體與酸酐（例如，乙二酸酐、戊二酸酐、烯基-丁二酸酐、丁二酸酐、四氫酞酸酐、原冰片烯酸酐、甲二酸酐、順丁烯二酸酐、偏苯三酸酐或甲二丁二酸酐）反應，以形成對應的醯胺基酸（amic acid）；

與二酸酐（例如，苯均四酸酐或二苯甲酮酸-四羧酸二酸酐）反應，以形成對應的二醯胺基酸；

與鹵化醯基（例如，苯醯氯或乙醯氯）反應，或與鹵化二醯基（例如，乙二醯氯）或烷基酯（例如，十一碳烯二酸乙基酯）或二烷基酯（例如，順丁烯二酸二甲基酯）反應，以形成對應的醯胺或二醯胺；

與鹵化有機化合物（例如，1,4-二氯甲基苯、氯乙酸、氯丙酸或氯乙醯胺）反應，以形成對應的三級胺或三級胺酸；

與二異氰酸（例如，異佛爾酮二異氰酸、甲苯二異氰酸、1,6-二異氰酸己烷或 1,6-二異氰酸-3,3,4(3,4,4)-三甲基己烷）反應，以形成對應的二尿烷；

與環氧乙烷或聚環氧乙烷化合物（例如，3-氯-1,2-環氧丙烷、氧化乙烯、氧化丙烯、氧化環己烷、氧化苯乙烯、烯丙基縮水甘油醚、以及雙酚 A、雙酚 F 的二縮水甘油醚或 1,4-丁二醇）反應，以形成對應的羥基三級胺基化合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

物；

或與磷酸衍生物（例如，$POCl_3$、聚磷酸或偏磷酸鈉）反應，以形成對應的磷醯胺酸。

式 III 化合物也可藉由以下的方法而製成，首先經由二烯丙基胺與上述的反應物反應，或藉由第一胺 $Q-(NH_2)_q$ 與兩當量的烯丙基氯反應，而製備 N,N-二烯丙基中間體，這兩個例子，在最後的步驟期間加入 R_F-碘化物。許多的第一胺及聚胺可用於製造式 III 化合物，其中，B 是一直接鍵，以及 Q 是如上所定義之碳氫化合物殘基。典型的胺類是：具有 1 到 20 個碳原子的脂肪族、環脂肪族及芳香族胺及經取代的胺，例如，硬脂醯胺；甘胺酸、離胺酸及其他的胺基酸；N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、對-胺基苯甲酸、對-胺基苯磺酸、N,N'-雙-3-胺基丙基哌嗪、乙二胺、二乙烯三胺以及雙-(3-胺基丙基)乙二胺。

基團 Q 本身可以是 R_F-取代的，如果它是由，例如，R_F-十一碳烯酸、3-R_F-四氫酞酸酐或 3-R_F-4-碘-原冰片烯酸酐所衍生的話。在這樣的例子中，較佳的是首先將二烯丙基胺與任何一種未飽和的前驅物（十一碳烯酸、四氫酞酸酐及/或原冰片烯酸酐）反應，然後在最後以及同時將 R_F-碘化物加入到在對應二烯丙基醯胺中之兩類型的雙鍵。這樣的式 III 化合物，其中，Q 是由一 R_F-基團所取代，是本發明之另一目的。

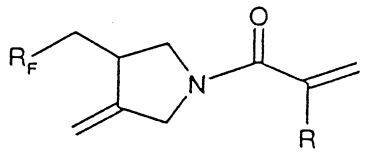
含有第三胺基基團的式 III 化合物，如果需要的話，可藉由季鹼作用劑而季鹼化，季鹼作用劑例如，鹵化烷基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

、氯乙酸及氯丙酸、苯甲基氯、烯丙基氯、氯乙醯胺、丙炔內酯或丙烷磺迫磺內酯（propanesultone）。它們也可氧化成具有過氧化合物（例如，過氧化氫）之對應的 N-氧化物，或可藉由一無機酸或較佳地有機酸而鹽化。這樣的化合物是本發明之另一目的。

較佳的式 II 之 1-(甲基)丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基化合物之合成：



（II）

其中，R 是氫或甲基，以及 R_F 是如先前所定義，可以各種的方式進行。一種方法限定將 R_F-碘化物加入到二烯丙基胺中，形成式 I 之 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷，然後與(甲基)丙烯醯氯、(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯反應，最後以一鹼而消除碘化氫。不變地，形成大量的副產物，如同麥可（Michael）添加吡咯烷至丙烯酸雙鍵的結果。至於丙烯醯胺，這個問題可藉由使用 3-氯丙醯基氯（CPC）形成醯胺而防止，然後以一鹼而消除氯化氫，以形成對應的丙烯醯胺。

另一種並且是較佳的製備式 IIa 之 1-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷的方法：

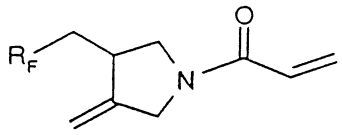
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明（ 11 ）



（IIa）

此方法包括：首先將 3-氯丙醯基氯（CPC）與二烯丙基胺反應，以形成 N,N-二烯丙基-3-氯丙烷醯胺，然後將此產物與 R_F-碘化物反應，接著藉由脫去鹵化氫作用（dehydrohalogenation），以一鹼（例如，鹼金屬氫氧化物）而消除氯化氫及碘化氫。然後將式 IIa 的產物以水清洗，接著分離水溶液層。

將 R_F-碘化物添加至二烯丙基胺分子，有益地是在一含有從 5 到 50%重量百分比的水溶性共溶劑（例如，醇或酮）之水溶液媒介中而完成，以相容兩種反應相。較佳的共溶劑是低級醇，例如甲醇、乙醇、正-及異丙醇以及第三丁醇。用於添加 R_F-碘化物之適合的自由基起始劑，是 0.01 到 10 莫耳百分比，較佳是 0.1 到 5 莫耳百分比，以鹼金屬連二亞硫酸鹽的 R_F-碘化物爲基準，較佳是連二亞硫酸鈉或鉀，較佳是以水溶性醛而存在，例如甲醛或乙二醛，或特別地是以醛加成物而存在，例如羥基甲烷亞磺酸鈉鹽（甲醛及連二亞硫酸鈉之加成產物）。商業上可獲得的是如 Aldrich 化學公司之二水合物形式。以龍格來（Rongalite）爲商標名的產品也是商業上可獲得的。醛或醛加成物被相信可清除酸式亞硫酸（bisulfite）離子，其另外可與初級氯化物反應，或與 3-氯丙醯基氯的丙烯酸雙鍵反應，藉由與它們形成加成物而形成類似界面活性劑的分子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12）

。

適合地，此反應是在 0 到 60℃的溫度進行。

只有在等量的連二亞硫酸鹽或龍格來（Rongalite）存在下將 R_F-碘化物添加至雙鍵，分別從 Huang，*Acta Chimica Sinica*，**44**：488（1986）以及 Huang，*Chin. J. Chem.*，（1990），191 中是已知的。

美國專利第 5,585,517 號說明將 R_F-碘化物添加至烯丙基醇，一起使用偶氮（azo）類自由基起始劑與一鹼金屬酸式亞硫酸離子或連二亞硫酸離子，在這個例子中，離子僅用於降低可另外抑制反應的任何自由碘。共同審查中的美國專利申請案第 09/234,251 號說明在低溫將 R_F-碘化物添加至烯丙基雙鍵，僅使用催化量的鹼金屬連二亞硫酸鹽，以產生用於起始之離子-自由基，而沒有提到的醛類之存在。在現在的情況下，當最終產物是丙烯酸時，此反應是由以下的事實而複雜化：酸式亞硫酸離子（連二亞硫酸鹽的分解產物）不僅容易地取代初級氯化物，而且也可加到丙烯酸雙鍵，其在需要氯化氫消除的鹼性環境下形成，在任一個例子中，形成一非常有作用的 R_F-磺酸鹽界面活性劑作爲副產物。這會降低所需要的丙烯醯胺產物的產率，並且由於過量的起泡及乳化，使得藉由相分開而分離變得非常困難。這個問題可藉由使用醛或醛加成物穩定鹼金屬連二亞硫酸鹽而避免。最佳的是使用上述甲醛及連二亞硫酸鈉之複合物--龍格來（Rongalite）。

龍格來（Rongalite）的另一項優點是它較單獨的鹼金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

屬連二亞硫酸鹽更爲穩定，其在低 pH 時需要進行 R_F-碘化物加成反應；在高 pH 時氯化氫被過早地消除。

因此，本發明之另一目的是一種將 R_F-碘化物添加至鏈烯烴（olefin）的方法，其包括將 R_F-碘化物與 0.01 到 10 莫耳百分比，較佳是 0.1 到 5 莫耳百分比的鏈烯烴反應，莫耳百分比是以鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛的結合物，或是以鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛的加成物之 R_F-碘化物爲基準，其中 R_F 是如上所定義。較佳地，鹼金屬連二亞硫酸鹽是連二亞硫酸鈉或鉀，以及水溶性醛是甲醛或乙二醛。較佳的鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛之加成物是羥基甲烷亞磺酸鈉鹽--甲醛及連二亞硫酸鈉之加成產物。有益地，此反應是在一含有從 5-50%重量百分比的水溶性共溶劑之水溶液媒介中，在 0 到 60℃的溫度下進行。

用於後續脫去鹵化氫作用之較佳的鹼是鹼金屬氫氧化物，特別是氫氧化鈉或氫氧化鉀。

爲了避免在脫去鹵化氫作用期間的聚合反應，適當地是在聚合反應抑制劑的存在下進行反應，聚合反應抑制劑例如吩噻嗪、對-甲氧基酚或其他在此技藝中所習知的抑制劑。

當使用本發明的化合物作爲抗油脂及抗油的紙類塗料劑時，它們藉由就其本身而言已知的方法，以足以沈積從 0.005 到 0.5%重量百分比的有機連結氟（以乾紙的重量爲基準）而塗佈。本發明的化合物可藉由局部的塗佈方式而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

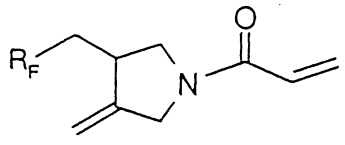
外部地塗佈，例如，以塗膠壓印的方式塗佈至紙或硬紙板的表面。它們也可以藉由將其與其他的銅網部（wet-end）化學品一起加入水溶性的漿體中，而內部地塗佈，例如，如同美國專利第 5,091,550 號所說明，其揭露內容併入此處爲參考資料，以及，更一般性地說明於 W.F. Reynolds，“紙類的塗料劑”中，TAPPI Press，1989。

非常意外地發現，3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷與酸酐及二酸酐的反應產物，表現如同最佳可獲得的聚合氟化之化合物，作爲使用於寵物食品包裝之抗油脂紙的處理；沒有其他小的氟化分子提供相等的表現。

以下的實施例說明如何製造及使用本發明之各種具體實施例，其並不被解釋爲限制附隨申請專利範圍之範疇。在這些實施例中，除非有其他不同的指明，否則所有的比例均是重量百分比。具有 n= 4 到 14 的化學式 C_nF_{2n+1}-I 之全氟烷基碘化物混合物，可在 ZONYL®TELA-N 的產品名稱下，購自杜邦（DuPont）公司。它具有以下的平均調聚物（telomer）分布：分別是 C_6= 6%最大，C_8= 50±3%，C_{10}= 29±2%，C_{12}= 11±1%，C_{14} 以及更高= 4%最大。$C_6F_{13}I$ 是購自 Clariant 化學公司。

實施例 1

N-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之合成



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

（a）將 3-氯丙醯基氯（CPC）（100 克，0.783 莫耳，98%純度）以及水溶性 31.8%的氫氧化鈉（99.3 克，0.791 莫耳），在 0-5℃，使用 pH 儀將 pH 控制在 8-8.5，以 1 小時的時間，在攪拌時加到二烯丙基胺（76.1 克，0.783 莫耳）。加入之後，使兩相混合物回溫至 23℃，並以二異丙基醚（40 毫升）萃取兩次。將溶劑在真空下蒸發，得到定量產率之澄清、無色的液體。N,N-二烯丙基-3-氯-丙醯胺的結構，是藉由以下分析而證實：光譜數據：^{1}H NMR（500 MHz，$CDCl_3$）；δ = 5.14，5.21（m，4H，CH_2=CH），5.75（m，2H，CH_2=CH），3.99（d，2H，N-CH_2），3.65（d，2H，N-CH_2），2.78（t，2H，^{3}J= 6.70 Hz，CH_2C=O），3.81（t，2H，^{3}J= 6.70 Hz，Cl-CH_2）。元素分析：$C_9H_{14}ClNO$ 理論值：C，57.54；H，7.46；N，7.46；Cl，18.91。測量值：C，57.41；H，7.79；N，7.16；Cl，18.62。

（b）將連二亞硫酸鈉（0.35 克，1.78 毫莫耳，88%），在 19℃攪拌時，加到實施例（1a）的反應產物（5.2 克，27.7 毫莫耳）；具有 53.0%$C_8F_{17}I$、30.6%$C_{10}F_{21}I$、11.7%$C_{12}F_{25}I$、3.6%$C_{14}F_{29}I$ 及 1.0%$C_{16}F_{33}I$ 均勻分布的全氟烷基碘（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）（16.6 克，27.2 毫莫耳）；9.1 克的水；以及 8.7 克的第三丁基醇（t-BuOH）之混合物中。反應溫度自然地增加至 49℃，並使其冷卻回到室溫。總時間 2 小時之後，將反應結束（由氣相色層（GC）分析，小於 0.5%重量百分比的 R_FI 殘留）。將吩

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（16）

噻唑（5 毫克）及氫氧化鉀（9.2 克，81.9 毫莫耳，50%）加到混合物中，並在 60-64℃攪拌 6 小時，以進行脫去鹵化氫作用。過量的鹼是以稀釋的硫酸中和，以及第三丁基醇/水是在減壓環境下共沸去除。將混合物以 40 毫升的 2-戊酮，在 65℃清洗兩次。在清洗及蒸餾期間，觀察到大量的起泡。因爲酸式亞硫酸是連二亞硫酸的分解產物，因此起泡相信是由於酸式亞硫酸加到丙烯酸雙鍵而形成的磺酸鹽界面活性劑所致。將溶劑小心地在 40℃真空下蒸發，得到黃色固體（13.9 克，80%，熔點 55-63℃）（獲得低於所期待的產率，是由於磺酸鹽副產物的存在，而在相分離的期間發生大部分的損失）。

一部份產物藉由將溶於乙醚的材料條帶，加到製備級的薄層色層分析（TLC）平板上（矽膠 GF，1000 微米，20×20 公分，具有前吸附區域，UV_{254}，乙醚移動相），並剪下在 R_F= 0.31 的條帶而進一步純化。將這個材料以甲醇清洗、過濾並在真空下乾燥。分析固體殘留物，其 N-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷的結構，是藉由以下分析而證實：光譜數據：^1H NMR（500 MHz，$CDCl_3$）；δ= 6.41（m，2H，CH_2=CH），5.74（m，1H，CH_2=CH），5.20，5.06（d，2H，CH_2=C），4.25（d，2H，N-CH_2C），3.10，3.21（bm，1H，CH_2CHCH_2），2.13，2.52（bm，2H，CF_2CH_2）。元素分析：$C_{18.27}H_{12}F_{19.54}NO$ 理論值：C，34.66；H，1.90；F，58.70；N，2.21%。測量值：C，34.44；H，1.63；F，56.95；N，2.21%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

實施例 2

N-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之改進合成，以減少副產物的形成以及增加分離的產率

將龍格來（Rongalite）（甲醛及連二亞硫酸鈉的加成產物之商品名）的水溶液（0.52 克，3.4 毫莫耳，30%），在 75℃攪拌時，加到實施例（1a）的反應產物（30.8 克，0.17 莫耳）；具有 53.0% $C_8F_{17}I$、30.6% $C_{10}F_{21}I$、11.7% $C_{12}F_{25}I$、3.6% $C_{14}F_{29}I$ 及 1.0% $C_{16}F_{33}I$ 均勻分布的全氟烷基碘（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）（100.3 克，0.169 莫耳）；57.3 克的水；以及 51.9 克的第三丁基醇（t-BuOH）之混合物中。反應溫度在 82℃開始自然地迴流，並且在維持 2 小時之後，使其冷卻回到 73-75℃。在該時間後，由氣相色層分析所測量，小於 1%重量百分比的 R_FI 殘留。將吩噻嗪（58 毫克）及 45%氫氧化鉀（53 克，0.425 莫耳）陸續加到混合物中，然後在 73-77℃攪拌 4 小時，以進行脫去鹵化氫作用。將第三丁基醇/水在減壓環境下共沸去除，並沒有伴隨明顯的泡沫形成，將混合物以 50 毫升的 2-戊酮，在 65℃清洗兩次。將溶劑在 60℃高度真空下蒸發，得到 100.1 克的黃色固體，相當於 99%產率。化學飄移以及薄層色層分析的 R_F 值，與所需要的化合物值相符合。藉由質子核磁共振及色層分析，使用龍格來（Rongalite）作爲起始劑而不用連二亞硫酸鹽，得到一乾淨的產物。

實施例 3

使用習知的自由基起始劑及方法之比較實施例

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（18）

重複實施例 2 的方法，但使用 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)（VAZO-67）取代將龍格來（Rongalite）作爲起始劑。在 78℃，5 小時之後，如氣相色層分析所測量，95%莫耳百分比的起始 R_FI 仍是未反應的。

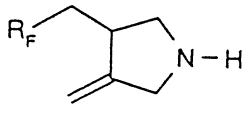
實施例 4

R_F-丙烯醯胺共聚物之合成

將一配備有迴流濃縮器的錐形瓶，裝載 3.0 克由實施例 2 所合成之 N-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷、0.5 克甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯、0.3 克甲基丙烯酸甲基酯以及 5.0 克甲基異丁基酮。將反應錐形瓶在 40℃通入氮氣清潔，並加入 0.05 克的偶氮雙異丁腈。然後將攪拌混合物的溫度提高至 60 到 65℃之間，並維持 20 小時。接著，加入另外的 0.03 克偶氮雙異丁腈，將混合物在 65℃另外攪拌 16 小時。最後，加入甲基丙烯酸甲基酯（0.05 克）及另一份偶氮雙異丁腈（0.01 克），在 65℃再攪拌 4 小時之後，完成反應。將水（20.0 克）及醋酸（0.3 克）的混合物加到所得的黏溶液中，並將混合物攪拌 15 分鐘。將接著產生的聚合物溶液轉移到圓底錐形瓶中，並在真空下移除甲基異丁基酮。將最終的水溶液以水調整，得到 20.0 克的共聚物溶液，含有 19%重量百分比的固體含量。

實施例 5

3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之合成



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（19）

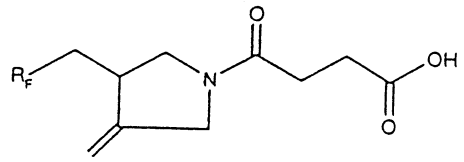
將連二亞硫酸鈉的水溶液（0.6 克，2.87 毫莫耳，25%），在 13℃攪拌時，加到二烯丙基胺（5.6 克，57.4 毫莫耳）；具有 53.0% $C_8F_{17}I$、30.6% $C_{10}F_{21}I$、11.7% $C_{12}F_{25}I$、3.6% $C_{14}F_{29}I$ 及 1.0% $C_{16}F_{33}I$ 均勻分布的全氟烷基碘（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）（35.0 克，57.4 毫莫耳）；18.0 克的水；以及 9.2 克的甲基-第三丁基醚之混合物中。反應混合物自然地開始放熱，在大約 15 分鐘後到達 42℃的最高溫度。在 45 分鐘的期間，使其冷卻回到室溫，並維持 90 分鐘，在該時間後，由氣相色層分析所測量，小於 2%重量百分比的 R_FI 殘留）。將 50%氫氧化鉀（9.0 克，80.4 毫莫耳）加到混合物中，然後在 60-62℃攪拌 5 小時，以進行脫去鹵化氫作用（反應以氣相色層分析監測，並以硝酸銀滴定碘）。所得的產物混合物以 75 毫升的甲基-第三丁基醚，在 50℃萃取三次，並將溶劑在 50℃高度真空下蒸發，得到 30.7 克（93.7%）的白色固體。吡咯烷結構是藉由以下分析而證實：光譜數據：^1H NMR（500 MHz，$CDCl_3$）；δ = 4.9，5.1（d，d，2H，^2J= 2.3 Hz，CH_2=C），3.4，3.6（dd，2H，^2J= 13 Hz，-NH-CH_2C），3.3，2.6（m，2H，^2J= 15 Hz，^3J= 8.5 Hz，-NH-CH_2CH），2.9（m，1H，-CH_2CHCH_2），2.2，2.5（m，2H，CF_2CH_2）。^{13}C NMR（500 MHz，CD_3OD）d；152.3，CH_2=C，104.9，CH_2=C，54.2，-NH-CH_2C，51.8，-NH-CH_2CH，37.3，-CH_2CHCH_2，34.1 Hz，CF_2CH_2（t，$^2J_{C-F}$= 22.6 Hz）。

實施例 6

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 20 ）

N-丁二醯基-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷之合成



（a）N,N-二烯丙基丁二醯胺基酸的製備

將粉末狀的順丁烯二酸酐（32.6 克，32.6 毫莫耳），以 30 分鐘的時間加到二烯丙基胺（30 克，30.8 毫莫耳），溫度維持在 20-25℃，伴隨攪拌。加入之後，將溫度提高至 47℃，並維持 2.5 小時，其後，由氣相色層分析所測量，1.4%的二烯丙基胺是未反應的。澄清的、琥珀色的液體是藉由以下分析而證實：光譜數據：^{1}H NMR（500 MHz，CD_3OD）；δ = 5.39，5.23（m，2H，CH_2=CH），5.20，5.15（dd，4H，CH_2=CH），3.90（d，d，4H，-N-CH_2），2.65（t，2H，-CH_2COOH），2.55（t，2H，-CH_2CON-）。IR（薄層，NaCl）$_{n=CH}$ 993，927（鏈烯烴），$_{n=CO}$ 1474（酸），$_{n=C=O}$ 1624（醯胺），$_{n=C=O}$ 1728（酸），$_{n=CH}$ 3083，2990（脂肪族），$_{n=OH}$ 3300-2500。

（b）R_F-碘化物加成反應

將氫氧化鈉（4.6 克，57.5 毫莫耳，50%）加到實施例 6（a）的反應產物（10.0 克，49.0 毫莫耳）、23.0 克的水及 12.0 克第三丁基醇（t-BuOH）的溶液中，以將 pH 從 3.55 調整至 11.92。然後依序加入具有 53.0%$C_8F_{17}I$、30.6%$C_{10}F_{21}I$、11.7%$C_{12}F_{25}I$、3.6%$C_{14}F_{29}I$ 及 1.0%$C_{16}F_{33}I$ 均

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 21 ）

勻分布的全氟烷基碘（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）（28.3 克，47.5 毫莫耳）以及連二亞硫酸鈉（0.4 克，1.96 毫莫耳，88%）。反應混合物的溫度自然地從 22℃增加到 54℃。在冷卻並在 25-30℃攪拌 90 分鐘之後，由氣相色層分析測量，小於 1%重量百分比的 R_FI 是未反應的）。加入氫氧化鈉（4.7 克，58.7 毫莫耳），並將混合物在 45℃攪拌 4.5 小時，以進行脫去鹵化氫作用的步驟。然後將產物混合物倒入 1 公升的酸化冰水中、過濾並乾燥，得到定量產率之白色固體。質子核磁共振證實所顯示的結構。

實施例 7

N-丁二醯基-3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷作爲界面活性劑之合成及表現

重複實施例 6 的方法，但在步驟（b）中使用等量的 $C_6F_{13}I$ 作爲 R_F-碘化物。所得的產物是陰離子界面活性劑，在水溶液中具有下列以表面張力測量之性質。此表顯示相較於 FORAFAC 1157（一種得自 ATOCHEM 化學公司之基準界面活性劑）的結果。

化合物	具有 0.041%F 之水溶液的表面性質*		
	S.T.（達因/公分）	I.T.	S.C.
實施例 7	17.9	4.2	3.6
FORAFAC 1157	16.6	6.1	3.0

* S.T.= 表面張力；I.T.= 對環已烷之面際張力；以及

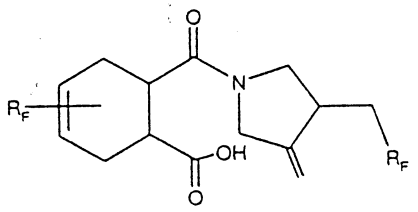
S.C.= 塗佈係數

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 12）

實施例 8

6-(3-亞甲基-4-全氟烷基-吡咯烷-1-羰基)-4-全氟烷基-環己-3-烯羧酸之合成



（a）N,N-二烯丙基四氫酞酸之製備

將薄片狀的四氫酞酸酐（24.6 克，0.162 莫耳）逐步加入至二烯丙基胺（15.0 克，0.154 莫耳），導致從室溫放熱至 90℃。然後將混合物加熱至 134℃攪拌 3 小時，得到 39.2 克（98.9%）之黏性、澄清及琥珀色的液體，其含有小於 5%莫耳百分比的二烯丙基胺，由氣相色層分析。薄層色層分析及氣相色層分析顯示專有的一種成份。^{1}H NMR（500 MHz，$CDCl_3$）；δ = 5.81，5.71（m，2H，H_3 及 H_4），5.70（m，2H，H_8），5.22，5.13（m，4H，H_9 及 H_{10}），4.10-3.92（m，4H，H_7），3.08（m，1H，H_6），2.96（m，1H，H_1），2.52，2.22（m，4H，H_2 及 H_5）。

（b）R_F-碘化物加成反應

將氫氧化鈉（1.57 克，19.6 毫莫耳，50%）加到實施例 7（a）的反應產物（5.0 克，19.4 毫莫耳）、10.0 克的水及 6.0 克第三丁基醇（t-BuOH）的溶液中，以將 pH 從 4.2 調整至 11.2。然後將溶液加熱至 60℃，依序加入具有

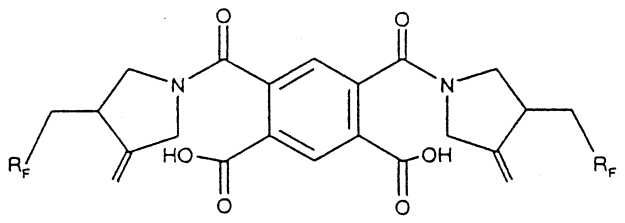
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ㄚ3）

53.0% $C_8F_{17}I$、30.6% $C_{10}F_{21}I$、11.7% $C_{12}F_{25}I$、3.6% $C_{14}F_{29}I$ 及 1.0% $C_{16}F_{33}I$ 均勻分布的全氟烷基碘（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）（23.4 克，38.8 毫莫耳）以及龍格來（Rongalite）（0.19 克，1.20 毫莫耳）。反應混合物的溫度自然地增加以迴流，並且在 78℃攪拌維持 4 小時，導致 96%重量百分比的 R_FI 轉換（由氣相色層分析測量）。加入氫氧化鈉（4.7 克，58.7 毫莫耳，50%），並將混合物在 63℃攪拌 4.5 小時，以進行脫去鹵化氫作用的步驟。然後將產物混合物倒入酸化的冰水中、過濾並乾燥，得到灰白色的粉末（22.2 克，94.9%）。質子核磁共振顯示相鄰於環己烯基片段上的全氟基團之鏈烯烴氫的向下飄移，以及整體的光譜與所要的結構一致。

實施例 9

4,6-雙-(3-亞甲基-4-全氟烷基-吡咯烷-1-羰基)-異酞酸之合成



將實施例 5 之吡咯烷（13.0 克，22.4 毫莫耳）在 130℃，與苯四甲酸酐（2.5 克，11.1 毫莫耳）及 N-甲基吡咯烷酮（4.4 克）攪拌 6 小時。氣相色層分析顯示 94%的吡咯烷轉換爲所要的醯胺。然後將水溶性分散液與下列物質賦形：19.9 克的上述產物混合物、41 克的水、4.0 克的 20

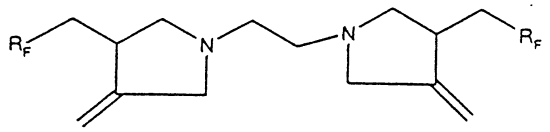
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（24）

%氫氧化銨、0.3 克的 Brij 35（非離子性界面活性劑，ICI 化學公司）以及 0.15 克的 Brij 98（聚乙氧基化的月桂醇，ICI 化學公司）。此混合物在 60-65℃攪拌 2 小時，得到一穩定的分散液。

實施例 10

乙烯基-1,2-雙-(3-全氟烷基-2-亞甲基-哌啶-1-基)之合成



將 4.1 克（67.5 毫莫耳）的乙二胺（Aldrich）以及 23.2 克的去離子水置於配備有攪拌子、氮氣入口、濃縮器及溫度計的圓底錐形瓶中。然後加入 23.4 克（299.3 毫莫耳）的烯丙基氯，同時攪拌混合物並加熱至 45℃。20 分鐘之後，加入氫氧化鈉溶液（10.1 克，252 毫莫耳，33%），並將反應混合物在 45℃攪拌 3.5 小時，在該時間後，N-烯丙基化的反應結束，如氣相色層分析及氯離子滴定（硝酸銀）所測定。然後將溫度降至 40℃，加入另外的氫氧化鈉（2.3 克，5.75 毫莫耳，50%）以及 1.5 克（7.32 毫莫耳，88%）的連二亞硫酸鈉。然後加入 79.3 克（133.1 毫莫耳）的全氟烷基碘（Zonyl TelA-N）以及 8.5 克的己二醇，將反應混合物在 45℃攪拌 3 小時，以進行全氟烷基碘的自由基加成反應。由氣相色層分析測定，R_F-碘化物的轉換大於 99%。然後將反應混合物加熱至 70℃，加入氫氧化鈉（13.5 克，337 毫莫耳，50%），將反應混合物另外攪拌 5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

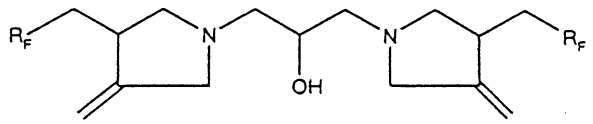
五、發明說明（ 25 ）

小時，以進行去碘化反應，此時根據氯的滴定而結束反應。

將反應混合物冷卻並萃取至二乙基醚中，並且分離成爲乾燥的固體，其藉由核磁共振而定性。

實施例 11

1,3-雙-(3-全氟烷基-2-亞甲基-哌啶-1-基)-2-羥基丙烷之合成



（a）N,N,N',N'-四烯丙基-2-羥基-1,3-丙烷二胺之合成

將 17.4 克（173.8 毫莫耳）的二烯丙基胺（Aldrich）以及 10.0 克的去離子水，在 55℃的圓底錐形瓶中攪拌，同時藉由漏斗加入 8.08 克（86.48 毫莫耳）的環氧氯丙烷。30 分鐘之後結束加成反應。然後將氫氧化鈉溶液（10.0 克，125 毫莫耳，50%）加到反應混合物中，並另外攪拌 3.5 小時，在該時間後，烷基化反應結束，如氣相色層分析所測定。然後將溫度冷卻至 25℃，並以苛性鈉將 pH 調至鹼性。產物是從反應混合物中，藉由乙醚（3 次，25 毫升）而萃取。移除乙醚後，得到純度 98.6%（氣相色層分析及核磁共振）之澄清黃色液體。

（b）將 5.0 克（19.97 毫莫耳）的上述四烯丙基胺、氫氧化鈉（1.5 克，3.75 毫莫耳，20%）及 2.1 克的 2-丙醇置於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

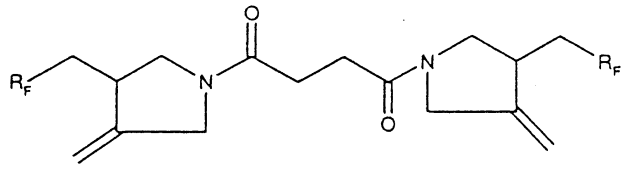
五、發明說明（26）

配備有攪拌子、氮氣入口、濃縮器及溫度計的圓底錐形瓶中。將混合物加熱至 50℃。然後加入 23.15 克（39.8 毫莫耳）的全氟烷基碘（Zonyl TelA-N）以及 0.41 克（2.0 毫莫耳，88%）的連二亞硫酸鈉作爲起始劑。將反應混合物在 55℃攪拌 3 小時，導致大於 99%的 R_F-碘化物之轉換，由氣相色層分析所測定。然後將溫度提高至 60℃，同時加入 9.0 克，50%的氫氧化鈉。然後將混合物在 60℃攪拌 5 小時，在該時間後，結束去碘化反應，由碘的滴定而測定。以苛性鈉將 pH 調至鹼性，並以甲基丙基酮萃取，而將反應混合物清洗至不含鹵化物。

使用 Ethoquad 18/25（聚乙氧基化的硬脂胺，購自 Akzo-Nobel，1.2 克）、去離子水/醋酸（140.0 克/2.9 克）以及乙酸異丙基酯（35 克），以製備陽離子性乳化劑。在 65℃攪拌 15 分鐘之後，將混合物通過高壓均質器三次。將溶劑在 50℃藉由真空移除之後，得到具有 14%固體之穩定的水溶性乳化劑，其可有效於紙類的塗膠。

實施例 12

雙-(3-全氟烷基-2-亞甲基-哌啶基)-丁二醯胺之合成



將 5.02 克（8.8 毫莫耳）的實施例 5 之 R_F-吡咯烷置於配備有攪拌子、氮氣入口、濃縮器及溫度計的圓底錐形瓶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

中。將混合物在一恆定的氮氣氣流下，在 125℃中攪拌，同時加入 0.66 克（4.44 毫莫耳）的丁二酸二甲基酯（購自 Aldrich）。將反應混合物在 170℃攪拌 1 小時，在該時間之後，沒有任何的起始原料殘留，如氣相色層分析所測定。得到雙-丁二醯胺，如一可溶性 FREON-113 之黑色樹脂。其結構由核磁共振而證實。

實施例 13

聚-(全氟烷基吡咯烷-丙烯醯胺)之合成

將 9.0 克（14.5 毫莫耳）的實施例 2 之全氟烷基吡咯烷、1.65 克（8.9 毫莫耳）的甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯、0.9 克（9.0 毫莫耳）的甲基丙烯酸甲基酯以及 10.0 克的甲基異丁基酮，裝載至配備有迴流濃縮器及機械攪拌子的錐形瓶中。將錐形瓶以氮氣，在 40℃下清洗，並且加入 0.12 克偶氮雙異丁腈（AIBN）。藉由將混合物在 65 至 70℃攪拌 4.5 小時而進行聚合作用。將另外的 0.03 克偶氮雙異丁腈及 0.07 克甲基丙烯酸甲基酯加到此聚合混合物中。然後將混合物在 65℃攪拌 16 小時，形成一非常黏稠的膠狀團塊。相信這是因爲導源於經由在單體中的環外雙鍵之交聯作用，而形成的高分子量聚合物所造成的。

實施例 14 是在不含甲基丙烯酸甲基酯作爲第三共同單體的條件下而進行。

1. 實施例 14

重複實施例 13 的方法，並裝載下列的單體及溶劑：6.0 克（9.7 毫莫耳）的實施例 2 之全氟烷基吡咯烷、1.6

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 28 ）

克（8.6 毫莫耳）的甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯以及 10.0 克的甲基異丁基酮。將錐形瓶以氮氣，在 40℃下清洗，並且加入 0.07 克偶氮雙異丁腈。藉由將混合物在 65 至 70℃攪拌 4.0 小時而進行聚合作用；然後將另外的 0.03 克偶氮雙異丁腈加到混合物中，並在 68℃再攪拌 5 小時，在該時間之後，由於過度的黏稠而停止反應。此反應混合物包含 5%未反應的全氟烷基吡咯烷單體。加入醋酸水溶液（0.7 克的醋酸溶於 25 克的水），並將混合物攪拌 15 分鐘。然後將混合物轉移至一圓底錐形瓶中，並在真空下移除甲基異丁基酮，產生具有 pH 5 及 18%固體的黃色水溶性共聚物溶液。

實施例 13 及 14 產生高度黏稠性的混合物，以及在聚合作用期間產生部份的交聯作用。以下的聚合作用是使用一鏈轉移作用劑而進行，以控制分子量及由此處所生之黏稠性。

1. 實施例 15

將 10.0 克（16.0 毫莫耳）的實施例 2 之全氟烷基吡咯烷、2.6 克（14 毫莫耳）的甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯以及 8.0 克的甲基異丁基酮，裝載至配備有迴流濃縮器及機械攪拌子的錐形瓶中。將錐形瓶以氮氣，在 40℃下清洗，然後加入 0.13 克十二烷基硫醇及 0.1 克 2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈)（Vazo-67）。藉由將混合物在 68 至 72℃之間攪拌 4.0 小時而進行聚合作用，在該時間之後，加入另外的 0.04 克 Vazo-67，並將混合物在 70℃再攪拌 6 小時。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（29）

加入醋酸水溶液（1.2 克的醋酸溶於 40 克的水），並將混合物攪拌 15 分鐘。然後將混合物轉移至一圓底錐形瓶中，並在真空下移除甲基異丁基酮，產生具有 pH 5 及 18%固體的黃色水溶性共聚物溶液。

在實施例 16 及 17 中，甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯是使用作爲胺基單體。爲了評估其他共同單體的效果，在實施例 17 中，也使用 N-乙烯基吡咯烷作爲第三共同單體。

1. 實施例 16

將 15.0 克（24.0 毫莫耳）的實施例 2 之全氟烷基吡咯烷、3.4 克（21.6 毫莫耳）的甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯以及 12.0 克的甲基異丁基酮，裝載至配備有迴流濃縮器及機械攪拌子的錐形瓶中。將錐形瓶以氮氣，在 40℃下清洗，然後加入 0.15 克十二烷基硫醇及 0.15 克 Vazo-67。藉由將混合物在 68 至 70℃之間攪拌 4.0 小時而進行聚合作用。將 0.3 克二甲基丙烯醯胺及另外的 0.04 克 Vazo-67 加到聚合混合物中。然後將混合物在 68℃攪拌 6 小時。加入醋酸水溶液（2.1 克的醋酸溶於 50 克的水），並將混合物攪拌 15 分鐘。然後將混合物轉移至一圓底錐形瓶中，並在真空下移除甲基異丁基酮，產生具有 pH 4 及 23%固體的黃色水溶性共聚物溶液。

1. 實施例 17

將 12.0 克（19 毫莫耳）的實施例 2 之全氟烷基吡咯烷、1.5 克（9.5 毫莫耳）的甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（30）

基酯、0.9 克（8.1 毫莫耳）的 N-乙烯基吡咯烷以及 11.0 克的甲基異丁基酮，裝載至配備有迴流濃縮器及攪拌子的錐形瓶中。將錐形瓶以氮氣，在 40℃下清洗，將 0.1 克十二烷基硫醇及 0.1 克 Vazo-67 加入至錐形瓶中。藉由將混合物在 68 至 70℃之間攪拌 4.0 小時而進行聚合作用。將另外的 0.05 克 Vazo-67 加到聚合混合物中，並將混合物在 65 至 70℃之間攪拌 5 小時。加入醋酸水溶液（1.0 克的醋酸溶於 90 克的水），並將混合物攪拌 15 分鐘。然後將混合物轉移至一圓底錐形瓶中，並在真空下移除甲基異丁基酮，產生具有 pH 5 及 17%固體的黃色水溶性共聚物溶液。

實施例 18

{3-[3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基-吡咯烷-1-基]-2-羥基-丙基}-三甲基氯化銨之合成

（a）在 74℃，以 30 分鐘的時間，將 33.1 克（0.154 莫耳，70.6%）縮水甘油三甲基氯化銨加到 15.0 克（0.154 莫耳）二烯丙基胺及 12 克的去離子水，藉由外部的冷卻而將放熱控制在 75-80℃。加成反應之後，將澄清的黃色溶液在大約 78℃攪拌 90 分鐘，在該時間後，根據氣相色層分析所測量，小於 1%莫耳百分比的二烯丙基胺是未反應的。光譜分析證實所顯示的結構。

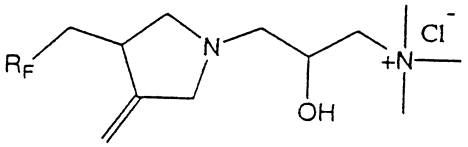
（b）R_F-碘化物加成反應

將 26 克的全氟烷基碘（43.7 毫莫耳）（R_FI，DuPont's Zonyl TelA-N）加到實施例 18（a）的反應產物（16.9 克，43.7 毫莫耳）溶液，溶於 15.0 克的水及 15.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（31）

克的 2-丙醇中，然後加入 0.43 克的連二亞硫酸鈉（2.18 毫莫耳，88%）。反應混合物的溫度自然地從 22℃增加至 48℃。在冷卻之後以及在 25-30℃攪拌 90 分鐘之後，由氣相色層分析所測量，小於 1%重量百分比的 R_FI 是未反應的。然後加入 5.2 克（65.5 毫莫耳）的氫氧化鈉，並將混合物在 65℃攪拌 4.5 小時，以進行脫去鹵化氫作用的步驟。然後將產物混合物倒入 1 公升的冰水中、過濾並乾燥，得到定量產率之棕褐色固體。質子核磁共振證實所顯示的結構：



實施例 19

以下實施例顯示本發明之新穎化合物作爲外部紙類塗料劑的有效性。

外部塗料劑塗佈

將中性的測試溶液加到 4%的製紙澱粉水溶液中（Stayco M，氧化的澱粉，購自 Staley 公司），然後藉由填塞而塗佈到未塗膠的紙類（將紙類浸泡到澱粉溶液中，並通過單一夾滾輪）。所得的紙片在周圍環境下乾燥 15 分鐘，然後在“愛默生快速乾燥器”（配備帆布蓋的加熱金屬板）中，以 200°F（86.6℃）乾燥 3 分鐘。

油及油脂的抗性測試：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（32）

油套組測試：

表面的油抵抗性是藉由使用 TAPPI UM 557 油套組測試而測定，此測試包含測定 12 個在 15 秒內，具有降低表面張力穿透發生之蓖麻油-庚烷-甲苯混合物；評分從最低 1 到 12。

羅斯頓-普里那（Ralston-Purina；RP2）測試：

油脂抗性是以對於寵物食品材料之羅斯頓-普里那測試而測定；RP2 測試，羅斯頓-普里那公司，包裝參考手冊第 06 卷—測試方法。簡言之，將交叉縐褶的測試紙，放在刻有 100 個方格的格子紙片上。將 5 克的沙子置於縐褶的中心。將合成油及用於觀察的染劑之混合物吸到沙子上，並將樣品在 60℃維持 24 小時。藉由染色格子片段的百分比，至少使用兩個樣品而決定評分。

實施例 1：松節油測試

根據 TAPPI T454om-94 進行初步的測試，以測定油或油脂可被預期地穿透紙類的速率。

水及醇類的抗性測試：

實施例 2：寇柏（Cobb）塗膠測試

水的抗性是藉由使用說明在 TAPPI T441om-90 的寇柏塗膠測試而測定。

異丙醇（IPA）抗性測試：

在這個測試中，將異丙醇-水的混合物置於紙上，3 分鐘之後，監測紙的下層之穿透。如果沒有穿透發生，就塗佈具有下一個更高異丙醇含量的混合物。分數是根據最高

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（33）

重量百分比之未穿透的異丙醇而評分。根據 5%異丙醇的增加量而評分。

寵物食品—“菲力克斯（Felix）”測試：

這是一項非常嚴格的測試。將法國“菲力克斯”品牌的貓食放置成在 100 平方公分處理的紙上之 2 公分厚的鋪層；然後將此樣品放置在 7 公斤的重量下，並在 70℃及 67%溼度的環境腔室中保持 16 小時。然後將紙視覺上審視油脂穿透的徵兆，其係以區域百分比而表示。任何低於 15%的數值均視爲通過。使用貓食是因爲它含有磷酸（以預防腎結石），是非常有侵略性的物質。

寵物食品—“優坎奴巴（Eukanuba）”測試：

使用如上所述之相同的方法，但以優坎奴巴品牌的寵物食品以及在乾燥的狀態下測試。

下表顯示本發明化合物相較於商業用產品的表現。注意，本發明化合物在寵物食品中的表現，是相似於商業用的聚合化合物之表現，然而一起比較的商業用低分子量化合物未通過寵物食品測試。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

		油及油脂的抗性			對極性溶劑的抗性		寵物食品測試	
化合物之實施例編號	%F 塗佈	油套組測試	RP-2 測試	松節油測試(秒)	寇柏測試(分鐘%)	異丙醇測試(%)	菲力克斯(70℃%)	優坎奴巴(70℃%)
6	0.06	7	0, 0	900	72	0		
	0.07	7	0, 0	1200	72	0		
	0.09	10	0, 0	1800	61	0	36	0.2
8	0.07	9	2x0	900	65	0		
	0.09	11	2x0	1800+	45	0		
	0.12	12	2x0	1800+	32	1	15	0
9	0.07	5	4x0	30	46	1		
	0.09	6	4x0	60	23	10		
	0.12	9	4x0	1800+	22	40	10	0
10	0.05	7, 7	4x0	90	41	5, 0	35	
	0.07	8, 9	4x0	1800+	25	10, 0	15	
	0.10	9, 12	4x0	1800+	23	20, 2	8	0
4	0.07	8	0; 0.1	720	33	10		
	0.08	9	2x0	1500	30	10		
	0.12	10	0; 1	1800+	21	20	9	0
15	0.13	9	0; 0	>1800	22	50	5	0.05
17	0.11	10	0.1	>1800	21	20	9	0
FX-850*	0.16	7	0, 0.1	1800+	61	100	26	7
For325*	0.12	12	0, 0	1800+	34	100	22	0
P-208**	0.11	9	0, 0.2	1800+	68	0	80	0
FC-807**	0.10	12	2x0	1800+	83	0	100	100

*= 聚合物；**= 小分子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（35）

實施例 20

內部塗膠應用及測試：

將 6 克含有 70%硬木及 30%軟木之乾燥再循環的紙漿，稀釋於 289 毫升蒸餾水中，並在攪拌機中徹底的分散。將所需量的 1%溶於蒸餾水中之測試化合物溶液，加到此紙漿漿體中，並混合 5 分鐘。然後加入 6 毫升 1%煮好的陽離子性澱粉水溶液，並再混合 15 分鐘。將 24 毫升 50%（固形物）的抗水性佐劑（烷基乙烯酮二聚體，AKD，市售產品 Hercon-76，購自 Nalco 化學公司）稀釋液，加到此混合物中，並再混合 10 分鐘。將所得的漿體以另外 500 毫升的蒸餾水稀釋，並再次混合。然後將此混合物倒到 100 網篩的絲網過濾器上，同時在下面抽真空。這會將水分從紙漿混合物中吸出，以在過濾器上形成紙片。將溼的紙片從過濾器上移出，並在另外的過濾器及硬表面之間，以大約 0.4 磅/平方英吋的壓力，在 110℃乾燥 1.5 小時。

熱油測試：

將 1 毫升熱的（110℃）玉米油置於紙上，並記錄穿透發生的時間（最多 20 分鐘）。以相同的方式製紙，包括陽離子性澱粉以及抗水性佐劑，但不包括氟化學品，所製得的紙類顯示小於 1 的油套組數目，並且支持熱的玉米油小於 1 分鐘（一加上去就開始穿透）。油脂吸收的量是藉由重量測定法，將熱油測試前及後的紙秤重，以及將表面油脂移除後的紙秤重而測定。

油套組測試是相同於外部塗膠的方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（36）

熱水測試：

將 1 毫升熱的（83℃）5%乳酸溶液置於紙板上；並以相同於熱油測試的方法而測量抵抗時間及吸收。

在這個應用中，抗水性是 AKD（烷基乙烯酮二聚體）的一種功能；重要的是，AKD 的固化是不會被氟化學品添加物所抑制。此測試的結果顯示，實施例 11 的雙-吡咯烷化合物有特別好的表現，而聚合的產物僅有稍微的不好。

下表顯示結果：

實施例	化合物類型	%F	油	水
6	R_F-吡咯烷	0.07	>20/0	= 20/32
	丁二醯胺基酸	0.15	>20/0	1/51
9	二-R_F-吡咯烷	0.07	1/52	>20/9
	苯四甲酸	0.15	1/32	= 20/23
11	雙-R_F-吡咯烷	0.07	>20/0	>20/7
		0.15	>20/0	>20/7
4	聚丙烯醯胺	0.07	>20/0	= 20/18
		0.15	>20/0	>20/46

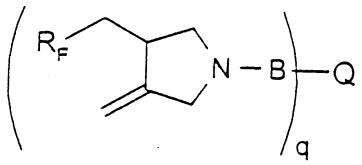
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

經 N 取代之全氟烷基化吡咯烷，其製備方法及增進紙類產品抗油及抗油脂的方法

式 III 之經 N 取代之全氟烷基化吡咯烷，



(III)

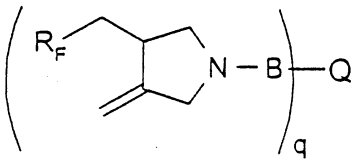
其中，

R_F 是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

N-substituted perfluoroalkylated pyrrolidines, a process for making them and a method of improving the resistance of a paper product to oil and grease

N-substituted perfluoroalkylated pyrrolidines of the formula III



(III)

in which

R_F is a monovalent perfluorinated alkyl or alkenyl, linear or branched organic radical having four to twenty fully fluorinated carbon atoms,

B is a direct bond, -C(=O)- or -C(=O)-N-,

q is an integer from 1 to 10 in which,

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

B 是一直接鍵、-C(=O)-或-C(=O)-N-，

q 是從 1 到 10 之整數，其中，

當 q 是 1 時，

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之單價的有機基團，並且可包含一個或多個未飽和的基團，以及可視需要地以一個或多個-O-或-S-連結或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺、R_F、-$P(=O)(OH)_2$、-SO_3H 或-COOH 基團取代，或如果 B 是-C(=O)-的話，則也可以是 NH_2，以及

當 q 是大於 1 時，

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之二或多價的有機基團，

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

when q is 1, Q is a monovalent organic radical with 2 to 200 carbon atoms and which can contain one or more unsaturated groups and is optionally interrupted by one or more -O- or -S- linkages or tert. amino groups, and which is unsubstituted or substituted by one or more hydroxyl, tert. amino, amide, R_F, -$P(=O)(OH)_2$, -SO_3H or -COOH groups, or is also NH_2 if B is -C(=O)-, and,

when q is greater than 1, Q is a di- or polyvalent organic radical with 2 to 200 carbon atoms which can be interrupted by one or more -O- or -S- linkages, amide or tert. amino groups, and which is unsubstituted or substituted by one or more hydroxyl, tert. amino, amide or carboxyl groups; -C(=O)- or a di- or triradical derived from cyanuric chloride, with the proviso that if Q is -C(=O)-, B is a direct bond,

and wherein any amino groups are optionally partially or fully salinized, quaternized or in the form of the corresponding N-oxides,

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

其可藉由一個或多個-O-或-S-連結、醯胺或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺或羧基基團取代；-C(=O)-或衍生自氰尿醯氯之二或三基團，

限制條件爲，如果 Q 是-C(=O)-的話，則 B 是一直接鍵，

以及其中任何的胺基基團可視需要地，被部份或完全地鹽化（salinized）、季鹼化（quaternized），或以對應的N-氧化物之形式存在，

是由二烯丙基胺、全氟烷基碘化物以及選擇自羧酸、酸酐、醯基氯、環氧乙烷、鹵代-鏈烷、異氰酸酯、尿素及

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

are prepared from diallylamine, a perfluoroalkyl iodide and an amino-reactive compound selected from the group of carboxylic acids, anhydrides, acid chlorides, oxiranes, haloalkanes, isocyanates, ureas and (meth)acrylic compounds. These compounds are useful as specialty surfactants and as oil-proofing agents for paper and textiles. Polymers derived from the (meth)acrylamides are useful to impart water, oil and grease repellency to various substrates.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

(甲基)丙烯酸化合物所組成的族群之胺基反應性化合物而製備。這些化合物是有效於作爲特殊的界面活性劑，以及作爲紙類及織品之不吸收油的作用劑。衍生自(甲基)丙烯醯胺的聚合物是有效於賦予各種基材抵抗水、油及油脂的抗性。

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

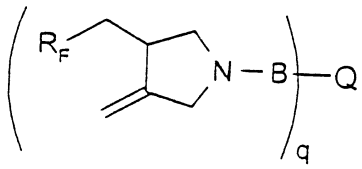
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A8
B8
C8
D8

91 1 31 修正
年 月 日 補充

六、申請專利範圍

1. 一種式 III 吡咯烷化合物，



(III)

其中，

R_F 是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，

B 是一直接鍵、-C(=O)-或-C(=O)-N-，

q 是從 1 到 10 之整數，其中，

當 q 是 1 時，

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之單價的有機基團，並且可包含一個或多個未飽和的基團，以及可視需要地以一個或多個-O-或-S-連結或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺、R_F、-$P(=O)(OH)_2$、-SO_3H 或-COOH 基團取代，或如果 B 是-C(=O)-的話，則也可以是 NH_2，以及

當 q 是大於 1 時，

Q 是具有 2 到 200 個碳原子之二或多價的有機基團，其可藉由一個或多個-O-或-S-連結、醯胺或第三胺基基團而間斷，並且其是未取代的，或是以一個或多個羥基、第三胺基、醯胺或羧基基團取代；-C(=O)-或衍生自氰尿醯氯之二或三基團，

限制條件爲，如果 Q 是-C(=O)-的話，則 B 是一直接

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

鍵，

以及其中任何的胺基基團可視需要地，被部份或完全地鹽化（salinized）、季鹼化（quaternized），或以對應的N-氧化物之形式存在。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_F 是飽和的，並包含 4-12 個碳原子，被完全地氟化並包含至少一端的全氟甲基基團。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之化合物，其中 R_F 是飽和的，並包含 6-10 個完全氟化的碳原子。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 q 是 1 或 2。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R_F 是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，q 是 1，以及 B-Q 是-$(CH_2)_{1-3}$-COOH ； -CH_2-C(=O)NH_2 ； -C(=O)-CR=CH_2 ； -C(=O)-COOH ； -C(=O)-$(CH_2)_{2-3}$-COOH ； -C(=O)-CH=CH-COOH ； -C(=O)-C(=CH_2)-CH_2-COOH 及 -C(=O)-CH_2-C(=CH_2)-COOH ； -C(=O)-(C_6H_4)-COOH ； -C(=O)-(C_6H_8)-COOH ； -C(=O)-$(C_6H_5R_F)$-COOH ； -C(=O)-(C_7H_6)-COOH ； -C(=O)-(C_8H_8)-COOH ； -C(=O)-$(CH_2)_8$-CH=CH_2 ； -CH_2-CHOH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2 ； -C(=O)CH_3 ； -$CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ； -$CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ； -CH_2-CH(OH)-CH_2-$N(CH_3)_3^+$ ； -CH_2-CHOH-CH_2-O-$(CH_2CHR-O)_mR_1$ ； -P(=O)$(OH)_2$ 或-SO_3H，其中，R 是氫或甲基，m 是從 1 到 20 的數字，以及 R_1 是氫

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

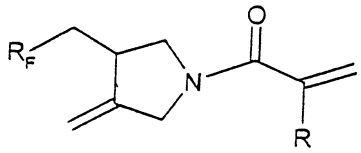
六、申請專利範圍

、具有 1-20 個碳原子的烷基基團，或是以對-辛基或對-壬基或 SO_3H 所取代的苯基基團。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 R 及 R_1 是氫以及 m 是從 1 到 10 的數字。

7. 根據申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 B-Q 是-C(=O)-CR=CH_2 ； -CH_2-COOH ； -C(=O)-$(CH_2)_2$-COOH ； -C(=O)-(C_6H_4)-COOH ； -C(=O)-$(C_6H_5R_F)$-COOH 或 -C(=O)-(C_6H_8)-COOH。

8. 一種式 II 化合物，



(II)

其中，

R_F 是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，

且 R 爲氫或甲基。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 q 是 2，B 是一直接鍵，以及 Q 是-CH_2-CHOH-CH_2-O-$(CH_2CHR$-$O)_m$-$((CH_2$-CHR_2-$O)_n$-$(CH_2$-CHR_3-$O)_l$-$)_z$-CH_2-CHOH-CH_2- ； -CH_2CH_2-或-CH_2-CHOH-CH_2-；其中，R、R_2 及 R_3 各自獨立，是氫或甲基；m、n 及 l 是從 1 到 20 的數字，以及 z 是 0 或 1；限制條件爲，如果 R_2 是氫的話，則 R 及 R_3 是甲基，反之亦然；或 -CH_2CH_2-C(=O)-NH-CH_2-NH-C(=O)-

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

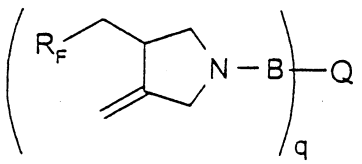
CH_2CH_2-；

或其中 B 是-C(=O)-NH-以及 Q 是對-或間-甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、3,3,4(3,4,4)-三甲基己烷-1,6-二異氰酸酯或己烷-1,6-二異氰酸酯之二基團的碳氫化合物殘基；

或其中 B 是-C(=O)-以及 Q 是-(C_6H_2)-$(COOH)_2$-、-$(C_{13}H_6O)$-$(COOH)_2$-或是 C_2-C_{10} 亞烴基(alkylene)或亞烯基(alkenylene)或-C_6-C_{10}亞芳基。

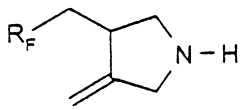
10. 根據申請專利範圍第 9 項之化合物，其中 B-Q 是-CH_2-CHOH-CH_2-；-C(=O)-CH_2CH_2-C(=O)-或-C(=O)-$(C_6H_2(COOH)_2)$-C(=O)-。

11. 一種製備如申請專利範圍第 1 項所定義之式 III 化合物之方法，



(III)

此方法包括將式 I 的 3-(全氟烷基)甲基-4-亞甲基吡咯烷：



(I)

與酸酐反應，以形成對應的醯胺基酸（amic acid）；

與二酸酐反應，以形成對應的二醯胺基酸；

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

與鹵化醯基、鹵化二醯基、烷基酯或二烷基酯反應，以形成對應的醯胺或二醯胺；

與鹵化有機化合物反應，以形成對應的三級胺或三級胺酸；

與二異氰酸酯反應，以形成對應的二尿烷；

與環氧乙烷或聚環氧乙烷化合物反應，以形成對應的羥基三級胺基化合物；

或與磷酸衍生物反應，以形成對應的磷醯胺酸(phosphamic acid)。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中酸酐是乙二酸酐、戊二酸酐、烯基-丁二酸酐、丁二酸酐、四氫酞酸酐、原冰片烯酸酐、甲二酸酐、順丁烯二酸酐、偏苯三酸酐或甲二丁二酸酐，二酸酐是苯均四酸酐或二苯甲酮酸-四羧酸二酸酐，鹵化醯基是苯醯氯或乙醯氯，鹵化二醯基是乙二醯氯，烷基酯或二烷基酯是十一碳烯二酸乙基酯或順丁烯二酸二甲基酯，鹵化有機化合物是 1,4-二氯甲基苯、氯乙酸、氯丙酸或氯乙醯胺，二異氰酸是異佛爾酮二異氰酸、甲苯二異氰酸、1,6-二異氰酸己烷或 1,6-二異氰酸-3,3,4(3,4,4)-三甲基己烷，環氧乙烷或聚環氧乙烷化合物是 3-氯-1,2-環氧丙烷、氧化乙烯、氧化丙烯、氧化環己烷、氧化苯乙烯、烯丙基縮水甘油醚、以及雙酚 A、雙酚 F 的二縮水甘油醚或 1,4-丁二醇，以及磷酸衍生物是 $POCl_3$、聚磷酸或偏磷酸鈉。

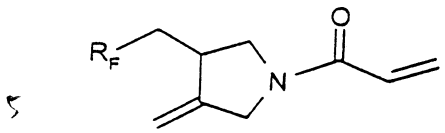
13. 一種製備式 IIa 之 1-丙烯醯-3-(全氟烷基)甲基-4-

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

亞甲基吡咯烷的方法，



(IIa)

其中，R_F是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到 20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團，此方法包括：

（a）將 3-氯丙醯基氯與二烯丙基胺反應，以形成 N,N-二烯丙基-3-氯丙烷醯胺；

（b）將步驟（a）的產物與下列成份反應：在包括從 5 到 50%重量百分比的水溶性共溶劑之水溶液媒介中的 R_F-碘化物，其中，R_F是如上所定義、一自由基起始劑以及一水溶性醛或醛與自由基起始劑的加成物；以及

（c）將步驟（b）的產物以一鹼進行脫去鹵化氫作用。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中自由基起始劑是 0.01 到 10 莫耳百分比，以鹼金屬連二亞硫酸鹽的 R_F-碘化物爲基準，以及水溶性醛是甲醛或乙二醛，或是醛加成物是羥基甲烷亞磺酸鈉鹽。

15. 一種將 R_F-碘化物添加至鏈烯烴的方法，其包括將 R_F-碘化物與 0.01 到 10 莫耳百分比的鏈烯烴反應，莫耳百分比是以鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛的結合物，或是以鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛的加成物之 R_F-碘化物爲基準，其中 R_F是單價的全氟化之烷基或烯基，具有 4 到

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

六、申請專利範圍

20 個完全氟化的碳原子之直鏈或分支的有機基團。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中鹼金屬連二亞硫酸鹽是連二亞硫酸鈉或鉀，以及水溶性醛是甲醛或乙二醛，或是鹼金屬連二亞硫酸鹽及水溶性醛之加成物是羥基甲烷亞磺酸鈉鹽。

17. 根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中反應產物是在聚合反應抑制劑的存在下，以氫氧化鈉或氫氧化鉀進行脫去鹵化氫作用。

18. 一種增進紙類產品抗油及抗油脂的方法，其包括將根據申請專利範圍第 1 項之化合物，塗佈到紙類成爲一外部塗層，或以塗膠壓印的方式塗佈到紙漿，其足以沈積從 0.005 到 0.5%重量百分比的有機連結氟，以乾紙的重量爲基準。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)