



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835785 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 200880102130. 9

(22) 申请日 2008. 08. 04

(30) 优先权数据

11/890395 2007. 08. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/072082 2008. 08. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/020906 EN 2009. 02. 12

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·K·泰勒 M·J·米查尔奇克

E·J·阿科斯塔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07F 7/18(2006. 01)

C07F 9/09(2006. 01)

C07C 43/13(2006. 01)

C07C 309/65(2006. 01)

C11D 1/34(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0150942 A2, 1985. 08. 07, 全文.

WO 0226921 A1, 2002. 04. 04, 全文.

EP 1505098 A1, 2005. 02. 09, 全文.

审查员 马进

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

混合的氟代烷基-烷基表面活性剂

(57) 摘要

式 1 的表面活性剂 $(R_f-A)_a-Q-([B]_k-R)_b$ 式 1 其中 a 和 b 各独立地为 1 或 2; R_f 为具有 2 至约 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基; R 为 C_1-C_{20} 直链、支链或环状烷基, 或 C_6-C_{10} 芳基; B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$, k 为 0 或 1, x 为 1 至约 20, A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_e]-$, 其中每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至约 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1, R^1 为 H 或 CH_3 , Q 为 $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$, $-O-$, $-S-(CH_2)_m-C(O)-O-$, $-SO_2-O-CH_2CH_2O-C(O)CH_2C(OH)(V)CH_2C(O)O-$; $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(OH)-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2)_m-Si[OSi(R^2)_3]_2-$, $-SO_2NR^2-$, $-(CH_2CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$, 其中 z 为 1 至约 15, 或者当 s 为正整数时其为键, V 为 $-C(O)OR^3$, 并且 R^3 为 H、 CH_3 或 R_f ; R^2 为 C_1-C_4 烷基, 并且 M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR_y)^+$ 阳离子, 其中 $x+y=4$, 并且 R^2 为 C_1-C_4 烷基, 前提条件是, 当 Q 为 $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$ 时, 或当 Q 为 $-(CH_2CH_2O)_z-C(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$ 时, 则 s 或 e 中的至少一个为正整数。

1. 降低介质的表面张力的方法,所述方法包括使所述介质接触式 1 的化合物:



其中

a 和 b 各独立地为 1 或 2;

R_f 为具有 2 至 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基;

R 为 C_1-C_{20} 直链、支链或环状烷基,或 C_6-C_{10} 芳基;

B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$,

k 为 0 或 1, x 为 1 至 20,

A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$,

其中

每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1,

R^1 为 H 或 CH_3 ,

Q 为:

$-OP(O)(O^-M^+)(O)-$,

并且

M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR_y^2)^+$ 阳离子, 其中 $x+y = 4$, 并且 R^2 为 C_1-C_4 烷基,

s 和 e 均为 0。

2. 向涂覆的基底提供抗粘连性的方法,所述方法包括在沉积到所述基底上之前,向涂料底料中加入式 1 的化合物:



其中

a 和 b 各独立地为 1 或 2;

R_f 为具有 2 至 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基;

R 为 C_1-C_{20} 直链、支链或环状烷基,或 C_6-C_{10} 芳基;

B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$,

k 为 0 或 1, x 为 1 至 20,

A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$,

其中

每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1,

R^1 为 H 或 CH_3 ,

Q 为:

$-OP(O)(O^-M^+)(O)-$,

并且

M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR_y^2)^+$ 阳离子, 其中 $x+y = 4$, 并且 R^2 为 C_1-C_4 烷基,

s 或 e 中的至少一个为正整数。

3. 根据权利要求 2 的方法处理过的基底。

4. 降低含水烃或卤代烃介质的表面张力的方法,所述方法包括使所述介质接触下式的表面活性剂:



其中

a 和 b 各独立地为 1 或 2；

R_f 为具有 2 至 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基；

R 为 C_1 - C_{20} 直链、支链或环状烷基，或 C_6 - C_{10} 芳基；

B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$ ，

k 为 0 或 1, x 为 1 至 20，

A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$ ，

其中

每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1，

R^1 为 H 或 CH_3 ，

Q 为：

$-OP(O)(O^-M^+)(O)-$ ，

并且

M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR^2_y)^+$ 阳离子，其中 $x+y = 4$ ，并且 R^2 为 C_1 - C_4 烷基，

s 或 e 中的至少一个为正整数。

5. 向涂覆的基底提供润湿性和找平性的方法，所述方法包括在沉积到所述基底上之前，向涂料底料中加入包含式 $R_f-(CH_2)_m-O-P(O)(OR)(O^-M^+)$ 的化合物的组合物，其中

R_f 为具有 2 至 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基；

R 为 C_1 - C_{20} 直链、支链或环状烷基，或 C_6 - C_{10} 芳基；

每个 m 独立地为 0 至 3, 并且

M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR^2_y)^+$ 阳离子，其中 $x+y = 4$ ，并且 R^2 为 C_1 - C_4 烷基。

混合的氟代烷基 - 烷基表面活性剂

发明领域

[0001] 发明领域是含氟化合物表面活性剂,具体地讲是包含全氟烷基和烷基的那些,所述全氟烷基和烷基经由亲水性连接部分连接。

背景技术

[0002] 就具有含氟化合物链的表面活性剂和表面处理剂而言,在给定的浓度下,全氟烷基链越长,包含氟的百分比越高,并且提供的性能越好。然而,氟化材料更昂贵。因此,期望在产生相同或更高性能的同时降低氟的含量。降低氟含量将会降低成本,但必须保持产品的性能。

[0003] WO 2005/113488 描述了具有 $R_f-Z^1-CH[(O)_rSO_3M]-Z^2-R_h$ 结构的氟代烷基 / 烷基 (孪尾) 表面活性剂,其中 R_f 为可具有醚键的氟代烷基; R_h 为烷基; r 为 1 或 0; 当 r 为 0 时, Z^1 和 Z^2 各自为 $-(CH_2)_{n1}-(X^1)_{p1}-$ 和 $-(X^2)_{q1}-$, 并且当 r 为 1 时, Z^1 和 Z^2 各自为 $-(CH_2Y)_{p2}-CH_2-$ 和 $-(CH_2Y)_{q2}-$, 其中 X^1 和 X^2 可相同或不同, 并且各自为二价连接基团; $p1$ 为 0 或 1; $q1$ 为 0 或 1; $n1$ 为 1-10 的整数; Y 为 O、S 或 NR (其中 R 为 H 或 C_1-C_4 正烷基、异烷基、仲烷基或叔烷基); $p2$ 和 $q2$ 各自为 0 或 1, 但是不同时都为 0; 并且 M 为 H、碱金属、半个碱土金属或铵。所公开的这些结构在二氧化碳中具有表面活性剂活性,但在其他介质中不具有表面活性剂活性。

[0004] 希望改善表面活性剂性能,具体地讲是降低含水体系的表面张力,并且希望增加氟效率,即增进表面活性剂的效率或性能,使得需要更低份数的昂贵氟组分即可获得相同程度的性能,或使用相同含量的氟即可获得更好的性能。尤其期望的是,具有与当前商业产品相类似的性能,但是经由更短全氟烷基而具有更少氟含量的表面活性剂。本发明提供了这样的表面活性剂。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明包括式 1 的表面活性剂

[0007] $(R_f-A)_a-Q-([B]_k-R)_b$ 式 1

[0008] 其中

[0009] a 和 b 各独立地为 1 或 2;

[0010] R_f 为具有 2 至约 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基;

[0011] R 为 C_1-C_{20} 直链、支链或环状烷基,或 C_6-C_{10} 芳基;

[0012] B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$,

[0013] k 为 0 或 1, x 为 1 至约 20,

[0014] A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$,

[0015] 其中

[0016] 每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至约 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1,

[0017] R^1 为 H 或 CH_3 ,

[0018] Q 为: $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$,

- [0019] $-O-$,
- [0020] $-S-(CH_2)_m-C(O)-O-$,
- [0021] $-SO_2-O-$
- [0022] $-CH_2CH_2O-C(O)CH_2C(OH)(V)CH_2C(O)O-$;
- [0023] $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH(OH)-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2)_m-Si[OSi(R^2)_3]_2-$,
- [0024] $-SO_2NR^2-$,
- [0025] $-(CH_2CH_2O)_zC(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$,
- [0026] 其中 z 为 1 至约 15, 或者
- [0027] 当 s 为正整数时其为键,
- [0028] V 为 $-C(O)OR^3$, 并且 R^3 为 H 、 CH_3 或 R_f ;
- [0029] R^2 为 C_1-C_4 烷基, 并且
- [0030] M^+ 为第 1 族金属或铵 $(NH_xR_y)^+$ 阳离子, 其中 $x+y=4$, 并且 R^2 为 C_1-C_4 烷基,
- [0031] 前提条件是, 当 Q 为 $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$ 时, 或当 Q 为 $-(CH_2CH_2O)_2-C(O)CH(SO_3^-M^+)CH_2C(O)(OCH_2CH_2)_z-$ 时, 则 s 或 e 中的至少一个为正整数。
- [0032] 本发明还包括降低介质的表面张力的方法, 所述方法包括使所述介质与如上所述的式 1 的组合物接触。
- [0033] 发明详述
- [0034] 本文中商标以大写体标示。
- [0035] 本文术语“孪尾表面活性剂”用于描述有两个疏水性基团连接到亲水性连接基上的表面活性剂。所述两个疏水性基团可以相同, 本文称为“对称孪尾表面活性剂”。作为另外一种选择, 所述两个疏水性基团可以相异, 本文称为“杂化孪尾表面活性剂”。
- [0036] 本发明包括具有更低氟含量但是保持优异性能功效的杂化孪尾表面活性剂。本发明已发现, 当烃(或烷基甲硅烷基)疏水物限于碳氟疏水物(疏油物)时, 其表面张力值和临界胶束浓度值与全氟化表面活性剂近似相同。
- [0037] 本发明包括式的 1 杂化氟代烷基/烷基表面活性剂
- [0038] $(R_f-A)_a-Q-([B]_k-R)_b$ 式 1
- [0039] 其中
- [0040] a 和 b 各独立地为 1 或 2;
- [0041] R_f 为具有 2 至约 20 个碳原子、任选间杂至少一个氧的直链或支链全氟烷基;
- [0042] R 为 C_1-C_{20} 直链、支链或环状烷基, 或 C_6-C_{10} 芳基;
- [0043] B 为 $-(CH_2CHR^1O)_x-$,
- [0044] k 为 0 或 1, x 为 1 至约 20,
- [0045] A 为 $-(CH_2)_m[(CHR^1CH_2O)]_s-[(CH_2)_m(CH)_tCHOH(CH_2)_m]_e-$,
- [0046] 其中每个 m 独立地为 0 至 3, s 为 0 至约 30, t 为 0 或 1, 并且 e 为 0 或 1,
- [0047] R^1 为 H 或 CH_3 ,
- [0048] Q 为 $-OP(O)(O^-M^+)(O)-$,
- [0049] $-O-$,
- [0050] $-S-(CH_2)_m-C(O)-O-$,
- [0051] $-SO_2-O-$

- [0052] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{V})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$;
- [0053] $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R}^2)_3]_2-$,
- [0054] $-\text{SO}_2\text{NR}^2-$,
- [0055] $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z-$,
- [0056] 其中 z 为 1 至约 15, 或者
- [0057] 当 s 为正整数时其为键,
- [0058] V 为 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^3$, 并且 R^3 为 H 、 CH_3 或 R_f ;
- [0059] R^2 为 C_1 - C_4 烷基, 并且
- [0060] M^+ 为第 1 族金属或铵 $(\text{NH}_x\text{R}_y^+)$ 阳离子, 其中 $x+y=4$, 并且 R^2 为 C_1 - C_4 烷基,
- [0061] 前提条件是, 当 Q 为 $-\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{O})-$ 时, 或当 Q 为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z-$ 时, 则 s 或 e 中的至少一个为正整数。
- [0062] 式的 1 杂化季尾表面活性剂的具体实例包括式 2-9:
- [0063] 式 2: $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{O}^-\text{M}^+)$,
- [0064] 式 3: $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$,
- [0065] 式 4: $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$,
- [0066] 式 5: $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O}_2)\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$,
- [0067] 式 6:
- [0068] $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}(\text{O})\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$
- [0069] 式 7:
- [0070] $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})[(\text{CH}_2)_3\text{O}]_x(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$
- [0071] 式 8:
- [0072] $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O}_2)\text{N}(\text{R}^3)\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}$
- [0073] 和式 9:
- [0074] $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{O})_x\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{SO}_3^-\text{M}^+)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})(\text{OCHR}^1\text{CH}_2)_y\text{OR}$
- [0075] 其中 R_f 、 n 、 M^+ 、 R 、 R^1 、以及 R^3 如上文式 1 所定义, 每个 x 独立地为 1 至约 20, 并且 R^3 为 H 或 C_1 - C_4 烷基。
- [0076] 上式的具体实例示于下文实施例中。
- [0077] 本发明的组合物为表面活性剂, 其可用于其中需要极低表面张力 (约 $18\text{dyne/cm} = 18\text{mN/m}$) 的含水制剂中。本发明的表面活性剂提供“氟效率”。术语“氟效率”是指增加表面活性剂的效率或改善表面活性剂的性能, 使得需要更低份数的昂贵氟组分即可获得相同程度的性能, 或使用相同含量的氟即可获得更好的性能。与常规氟化表面活性剂的氟含量相比, 本发明的表面活性剂的氟含量为约 50% 或更低。
- [0078] 不受理论的束缚, 据信氟代烷基表面活性剂和烃表面活性剂的物理混合物在许多应用中可获得协同作用。在此类混合物中存在“竞争”, 由此表面活性物质在界面处争夺空间。据信疏水性越强的氟代烷基优先替代界面处疏水性次强的烷基。然而, 当氟代烷基和烷基疏水性基团同时存在于同一分子中时, 亲水性烷基无法被替代, 从而改善了表面活性剂性能。此外, 在本发明的表面活性剂中, 氟代烷基和烷基均具有高度的移动自由度, 使得界面处的取向不受限制。相比之下, 在 1992 年“J. Phys. Chem.”第 10068-10074 页中 (见上), Guo 等人制得氟代烷基/烷基表面活性剂, 其中氟代烷基、烷基和亲水性基团均连接在

单个碳原子上。所述碳原子的四面体结构迫使氟代烷基和烷基的取向发生分离（对称四面体甲烷分子中 H-C-H 键键角为 109.5° ）。Guo 的大多数实施例未示出低至 18mN/m 的表面张力结果。据信，与其中杂化氟代烷基和烷基取向不受限制并且它们自身可以最有利方式排列的上文式 2 至 9 结构相比，在 Guo 的实施例中约 110° 的强制分离可削弱氟代烷基 / 烷基组合的效力。另外，与 Guo 的实施例相比，本发明的表面活性剂制备更加简单，可以更高的收率获得，并且提供改善的水解稳定性。

[0079] 本发明的表面活性剂可经由许多常规方法方便地制得。例如，通过用五氧化二磷处理氟代烷基醇和烷基醇的混合物，随后将反应物料水解并且碱中和，可制得式 2 的表面活性剂。其他细节可见于美国专利公开 3,083,224 中。作为另外一种选择，氟代烷基醇和烷基醇与三氯化磷（或例如焦磷酸氯）连续反应，随后水解并中和，可制得所需物质。

[0080] 本发明的式 3 或式 7 的杂化表面活性剂可通过氟代烷基环氧化物（如美国专利公开 3,145,222 和 4,489,006 中简便制得的环氧化物）与带有活性氢的化合物（例如醇、醇烷氧基化物或胺）的路易斯酸催化缩合反应而一步反应制得。催化剂包括但不限于镧族三氟甲磺酸盐或三氟化硼合乙醚。该反应的逆反同样适用；即氟代烷基取代的醇（或烷氧基化物）与烷基取代的或烷基甲硅烷基取代的环氧化物的缩合反应。

[0081] 式 4 或式 6 的杂化表面活性剂可通过羧酸与醇或醇烷氧基化物的酸催化酯化反应来制得。所述反应可使用氟烃酸和烃醇，或烃酸和氟烃醇。此外，所述反应可通过醇与酸酐或酰氯的反应来实施，获得本发明的酯。如上所述，可用氟代烷基酸衍生物（例如，可根据美国专利公开 4,784,09 或 3,172,910 制得）和烃醇，或用烃酸衍生物和氟代烷基取代的醇，来制备此类型的表面活性剂。

[0082] 式 5 的杂化表面活性剂易于由氟代烷基磺酰卤（根据法国专利公开 1600425 制得）与烃醇或醇烷氧基化物的缩合反应制得。

[0083] 本发明还包括降低介质的表面张力的方法，所述方法包括使所述介质与如上所述的式 1 的组合物接触。多种介质中的任意一种均适用于本发明的方法。所述介质通常是液体。优选含水烃和卤代烃体系。合适介质的实例包括例如涂料组合物、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、地板蜡、或粘合剂。由于本发明的组合物的表面活性剂特性，向介质中添加本发明的组合物导致介质表明张力的降低。通常将本发明的组合物与介质简单共混或者添加到介质中。约 0.1 重量% 的表面活性剂低浓度足以将表面张力降至小于约 24mN/m，优选小于约 22mN/m，并且最优选小于约 20mN/m。就本发明的多种表面活性剂而言，按重量计 0.01% 的表面活性剂浓度可有效地获得小于约 22mN/m 的表面张力。

[0084] 本发明还包括向涂覆的基底提供润湿性和找平性的方法，所述方法包括在沉积到所述基底上之前向涂料基料加入包含一种或多种如上所述的式 (I) 的化合物的组合物。本文由术语“涂料基料”指代的适宜涂料组合物包括通常为液体制剂的醇酸涂料、I 型聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料或水分散涂料组合物，并且描述于“Outlines of Paint Technology” (Halstead Press, New York, NY, 第三版, 1990 年) 和“Surface Coatings”第 I 卷“Raw Materials and Their Usage” (Chapman and Hall, New York, NY, 第二版, 1984

年)中,所述文献以引用方式并入本文。为了在基底表面产生持久薄膜,将此类涂料基料施用到基底上。这些是常规的涂料、染色剂、地板蜡以及类似的涂料组合物。

[0085] 如本文所用,术语“水分散的涂料”是指旨在装饰或保护基底的涂料,所述涂料由作为基本分散组分的水组成,如分散在含水相中的成膜材料的乳液、胶乳或悬浮液。“水分散的涂料”是一个总的类别,其描述了许多制剂,并且包括上述类别以及其他类别的成员。水分散的涂料通常包含其他常见的涂料成分。水分散涂料的实例包括但不限于有颜料的涂料诸如乳胶漆;无颜料的涂料诸如木材密封剂、染色剂、涂饰剂、抛光剂;用于砖石和水泥的涂料;以及水基沥青乳液。水分散的涂料任选地包含表面活性剂、保护性胶体和增稠剂、颜料和填料颜料、防腐剂、杀真菌剂、冻融稳定剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结助剂、以及其他成分。对于乳胶漆,成膜材料是丙烯酸酯丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、乙烯基或它们的混合物的胶乳聚合物。此类水分散的涂料组合物由 C. R. Martens 描述于“Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings”(Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, 1965) 中。

[0086] 如本文所用,术语“干燥涂层”是指涂料组合物已干燥、固定或固化后获得的最终装饰性和/或保护性薄膜。作为非限制性实例,此类最终薄膜可通过固化、聚结、聚合、互穿、辐射固化、紫外固化或蒸发来获得。最终的薄膜还可在干燥涂料中以干燥的和最终的状态被应用。

[0087] 地板蜡、抛光剂或涂饰剂(下文称为“地板涂饰剂”)一般为水基或溶剂基聚合物乳液。本发明的式 1 的表面活性剂适用于此类地板涂饰剂中。可商购获得的地板涂饰组合物通常为水乳液基聚合物混合物,其包含一种或多种有机溶剂、增塑剂、涂层助剂、消泡剂、表面活性剂、聚合物乳液、金属络合剂和蜡。一般控制所述聚合物的粒度范围和固体含量,以控制产品粘度、薄膜硬度和抗变质性。包含极性基团的聚合物可用于增强溶解度,并且还可用作润湿剂或找平剂,提供良好的光学特性,诸如反射图像的高光泽性和分辨性。

[0088] 优选可用于地板涂饰剂中的聚合物包括丙烯酸类聚合物、衍生自环状醚的聚合物、以及衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物。丙烯酸类聚合物包括各种聚(丙烯酸烷基酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、羟基取代的聚(丙烯酸烷基酯)和聚(甲基丙烯酸烷基酯)。可商购获得的用于地板涂饰剂中的丙烯酸共聚物包括例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(MMA/BA/MAA)共聚物;甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(MMA/BA/AA)共聚物等等。可商购获得的苯乙烯-丙烯酸共聚物包括苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸(S/MMA/BA/MMA)共聚物;苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸(S/MMA/BA/AA)共聚物;等等。衍生自环状醚的聚合物一般在环中包含 2 至 5 个碳原子,并且在所述环上任选被烷基取代。实例包括各种氧杂环丙烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环己烷、三氧杂环己烷和己内酯。衍生自乙烯基取代的芳族化合物的聚合物包括例如由苯乙烯、吡啶、共轭双烯制得的那些及其共聚物。聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚硅氧烷也可用于地板涂饰剂中。

[0089] 可用于地板涂饰剂中的蜡或蜡的混合物包括植物源、动物源、合成源和/或矿物源蜡。代表性的蜡包括例如棕榈蜡、小烛树蜡、羊毛脂、硬脂精、蜂蜡、氧化聚乙烯蜡、聚乙烯乳液、聚丙烯、乙烯和丙烯酸酯的共聚物、氢化椰子油或大豆油、和矿物蜡诸如石蜡或纯地蜡。所述蜡的含量按所述涂饰组合物的重量计通常在 0 至约 15 重量%,并且优选约 2 至约

10 重量%的范围内。

[0090] 当用作涂料基料或地板涂饰剂的添加剂时,如上文定义具有式(I)结构的本发明的组合物通过在室温或环境温度下充分搅拌而被有效地引入到所述组合物中。可采用更复杂的混合,如使用机械摇动器或者提供加热或其他方法。当用作涂料基料或地板涂饰剂的添加剂时,本发明的组合物的加入量按湿组合物形式的本发明的组合物干重计一般为约 0.001 重量%至约 5 重量%。优选使用约 0.01 重量%至约 1 重量%,并且更优选约 0.1 重量%至约 0.5 重量%。

[0091] 由于式 1 的化合物的表面活性剂性能,它们可用于多种附加应用中。改善的表面活性剂性能还提供改善的起泡特性,与烃或卤烃溶剂的界面张力的降低,改善的涂层找平性,改善的动表面张力(表面张力的降低随时间而不同)

[0092] 某些应用的实例包括下列这些。

[0093] 由本发明的式 1 表示的化合物适用于灭火组合物中,例如用作润湿剂、乳化剂和/或分散剂。它们还可用作含水成膜灭火剂中的组分,并且可用作气溶胶型灭火器内的干式化学灭火剂的添加剂,并且可用作洒水车的润湿剂。

[0094] 本发明的式 1 的化合物适用于农业组合物中。实例包括灭草剂、杀真菌剂、除草剂、驱虫剂、杀昆虫剂、杀菌剂、杀细菌剂、杀线虫剂、杀微生物剂、脱叶剂、肥料和激素生长调节剂中的润湿剂、乳化剂和/或分散剂。式 I 化合物还适用作叶子的润湿剂,牲畜蘸料以及用于润湿牲畜皮肤;用作消毒、脱色和清洁组合物中的成分;以及用作驱虫剂组合物中的成分。式 1 的化合物还可用作纸张和胶合饰板生产中的润湿剂、乳化剂和/或分散剂。式 1 的化合物还适用作纸张、木材、皮革、皮肤、金属、纺织物、石材和砖材的油脂/油拒斥剂,并且适用作防腐浸渍的渗透剂。

[0095] 由式 1 表示的本发明的化合物还适用作聚合反应(尤其是含氟单体聚合反应)的润湿剂、乳化剂和/或分散剂。这些化合物还适用作胶乳稳定剂;用作泡沫应用中的添加剂,以控制铺展、收缩和边部形成;用作发泡剂、离型剂或脱模剂;用作聚烯烃的内加型抗静电剂和抗粘连剂;用作流动性能调节剂,以使热熔融物挤出、铺展、均匀、防缩孔;以及用作塑料和橡胶工业中增塑剂迁移或蒸发的阻滞剂。

[0096] 本发明的式 1 化合物还在石油工业中适用作油井处理剂、钻探泥浆的润湿剂;用作汽油、喷气燃料、溶剂和烃的薄膜蒸发抑制剂;用作润滑剂或切削油改进剂,以改善渗透次数;用作溢油捕收剂;以及用作添加剂以改善第三系油井采油。

[0097] 本发明的式 1 的化合物还在纺织物和皮革工业中适用作润湿剂、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;以及用作漂白剂的渗透添加剂。本发明的式 1 的化合物还适用于采矿和金属加工工业中,适用于制药工业中,适用于机动车中,适用于建筑维护和清洁中,适用于家居中,适用于美容和个人产品中,以及适用于摄影术中。

[0098] 式 1 的化合物可用作水溶液和水乳液中的表面活性剂和找平剂。它们还可用于改变此类介质的表面特性。与现有的商业产品相比,本发明的组合物具有提高的氟效率。本发明的组合物提供了改变表面特性的优点,其使用更少的氟达到与现有技术组合物同样等级的性能,或者使用与现有技术组合物相同量的氟而提供更好的性能。

[0099] 测试方法和材料

[0100] 在本文实施例中,使用下列测试方法和材料。

[0101] 测试方法 1- 润湿和找平测试

[0102] 为了测试样本的润湿和找平性能,将样本添加到地板蜡 (RHOPLEX3829, 制剂 N-29-1, 得自 Rohm&Haas, Philadelphia, PA) 并且施用到彻底清洁的 12 英寸 ×12 英寸 (30.36cm×30.36cm) 乙烯基地地板砖 (得自 Interfuse Vinyl Tiles, Estrie, Sherbrooke, QC, Canada) 的一半上。通过将所述地板砖润湿,加入粉末化的氧漂白清洁剂,并且用绿色 SCOTCH-BRITE 擦洗垫 (得自 3M Company, St. Paul MN) 擦洗,将所述地板砖彻底清洁。采用此擦洗步骤来移除所述地板砖上之前就存在的涂层。所述地板砖起初具有均匀的光亮面漆;均匀的晦暗面漆表明涂层已被移除。然后使地板砖风干过夜。通过用去离子水稀释来制备 1 重量%的待测试表面活性剂的溶液。按照树脂制造商的规程来制备 100g 份量的 RHOPLEX 3829 制剂,随后加入 0.75g 的 1 重量%的表面活性剂溶液以提供测试地板蜡。

[0103] 通过如下方法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,然后使用粗棉布施用装置从顶部铺展至底部,最后使用所述施用装置将一个大的“X”横跨过地板砖。随后在评定步骤中,所述“X”提供可视的找平根据。用两层 18×36 英寸 (46×91cm) 的粗棉布 (得自 VWR, West Chester, PA) 片折叠两次成为八层布垫来制备所述施用装置。然后将所述布垫的一角用作施用装置。使地板砖干燥 30 分钟,并且总共施加 5 次涂覆 (涂层号 1-5) 并且干燥,在每个涂层已干燥后实施 X 测试。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 是最差,5 最好)。根据与用不合添加的表面活性剂的地板蜡处理的地板砖进行的比较,使用下列地板砖评定标准来确定等级。

[0104] 地板砖等级量表

[0105]

打分	描述
1	不平的薄膜表面覆盖,显著的条痕和表面缺陷
2	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
3	可见的条痕和表面缺陷,薄膜沿地板砖的边缘缩退
4	较少的表面不规则或条痕
5	无可见的表面缺陷或条痕

[0106] 测试方法 2- 表面张力测量。

[0107] 根据美国材料与试验协会 ASTM#D1331-56,采用 Wilhelmy 平板方法在 KRUSS K11 张力计 (KRUSS USA, Matthews, NC) 上测定表面张力。结果以 mN/m ($\text{N} \cdot \text{m} \times 10^{-7}$) (dyne/cm) 为单位。根据制造商的建议来使用张力计。

[0108] 测试方法 3- 由液滴形状测定界面张力。

[0109] 采用垂滴法 (KRUSS DSA-100 垂滴法, DSA1 液滴形状分析软件 SW3203) 在 KRUSS DSA-100 表面分析系统 (得自 KRUSS USA, Matthews, NC) 上, 在与环己烷的相界处测定界面张力。

[0110] 测试方法 4- 临界胶束浓度 (CMC)。

[0111] 通过将表面活性剂 / 水混合物的表面张力对表面活性剂浓度作图, 并且确定表面活性剂浓度对表面张力不再有任何明显影响时的点, 来测定临界胶束浓度。

[0112] 测试方法 5-Ross-Miles 泡沫试验测量

[0113] 采用美国材料与试验协会测试方法 ASTM#D1173-53 来测定起泡特性。以 mm 为单位测定泡沫深度。

[0114] 测试方法 6-Wickbold 喷灯法 (用于氟分析)

[0115] 将氟化化合物的矿化定量的有效方法是 Wickbold 喷灯燃烧法。证实所述方法 (详述于 Angew Chem. 66 (1954) 173 中) 对含氟化合物而言是化合物无关的。在该方法中, 将分析样本放置于陶瓷容器中, 并且通常通过在充足的氧气流中用外部加热来使样本完全燃烧。使气态反应产物通过含有过量氧气的辅助氢气 / 氧气焰, 使得燃烧变得完全。然后将气态流出物冷凝, 并且氟化物溶解于水流中, 将所述水流收集以供分析。然后通常使用氟离子选择电极来简便地测定含水氟化物。

[0116] 测试方法 7- 建筑用乳胶漆的抗粘连性

[0117] 本文所述的测试方法为用于建筑涂料抗粘连性测试的 ASTM D4946-89 标准测试方法的变型, 其以引用方式并入本文。在该测试中, 评估了要测试涂料的抗对面粘连性。为了该测试的目的, 将粘连定义为两个涂布面被压在一起或置于互相接触持续较长的时间时不可取地粘在一起。

[0118] 使用涂胶刀将要被测试的涂料涂在聚酯测试板上。保护好所有涂覆过的样板以防止表面污染, 例如油脂、油、指纹、灰尘等。通常, 在浇铸涂料之后 24 小时开始测试结果。在调节室中用如 ASTM 测试方法指定的受控温度和湿度将所述样板调节所需的一段时间后, 从涂覆过的试验样板上切出六个正方形 (3.8cm×3.8cm)。对于待测试的每个涂料, 放置切下的部分 (三对), 使涂层表面呈面对面的形式。将面对面的样品置于 50℃烘箱中的大理石托盘上。将 8 号塞子置于顶部, 以较小直径端与样品接触, 然后将 1000g 的砝码置于塞子顶部。这将对样品产生 1.8psi (12,400 帕斯卡) 的压力。对于每个所测试样品, 使用一个砝码和塞子。准确地在 30 分钟后, 从测试样品上取走塞子和砝码, 在测试抗粘连性之前, 将所述样品从烘箱移出, 并且使其在调节室中冷却 30 分钟。

[0119] 在冷却之后, 使用缓慢且稳定的力将各个样品剥离开。如由方法的操作者所确定, 对应于主观粘着性评价 (涂覆的样品分离时所产生的声音) 或者密封 (两个被涂覆表面的完全粘合), 将抗粘连性从 0 至 10 进行评级。将样品置于耳朵附近以实际听取粘着性的程度。等级体系描述在以下标题为 “抗粘连性数字等级” 的表中。由样品和粘附的涂料表面部分的外观来评估密封的程度。从测试板背衬撕下的涂料表明密封的程度。较高的数表示较好的抗粘连性。

[0120] 抗粘连性数字等级

[0121]

抗粘连性数字等级	分离的描述	性能描述
10	无粘着	完美
9	痕量粘着	优异
8	非常轻度的粘着	很好
7	轻度粘着	良好 / 很好
6	中等至轻度粘着	良好
5	中等粘着	一般
4	非常粘, 无密封	较差至一般
3	5-25%密封	较差
2	25-50%密封	较差
1	50-75%密封	非常差
0	75-100%密封	非常差

[0122] 材料

[0123] 以下原料用于本文的实施例中。

[0124] 1) C_8-C_{14} 全氟烷基乙醇 $[F(CF_2CF_2)_n(CH_2CH_2)OH]$ 混合物, 其中 n 为 3 至 6, 其可得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。具有该组成的醇在本文中被称为“调聚物 B 醇”。

[0125] 2) TERGITOL 15-S- 系列 ($15-S-n$, $R(OCH_2CH_2)_nOH$) 可从 Dow Chemical (Midland, MI) 商购获得。

[0126] 3) RHOPLEX 3829 (制剂 N-29-1) 地板蜡得自 Rohm&Haas (Philadelphia, PA)。

[0127] 4) VISTA 6400 涂料, 其含有丙烯酸半光泽树脂, 在 85 度下具有 84% 光泽度, 可得自 Vista Paints (Fullerton, CA)。

实施例

[0128] 实施例 1

[0129] 使调聚物 B 醇 $[F(CF_2)_n(CH_2CH_2)OH]$, n 平均为 7, 70.6g, 0.17mol, 75 摩尔%]、1-辛醇 $[C_8H_{17}OH]$, 7.4g, 0.057mol, 25 摩尔%] 和磷酸酐 $[P_2O_5]$, 14.2g, 0.10mol, 摩尔%] 反应。用略微过量的 5% 氨水溶液将所述混合物中和至 pH 8.5, 并且溶解于水 [44.6g, 2.5mol] 和 2-丙醇 $[(CH_3)_2CHOH]$, 93.9g, 1.6mol] 的混合物中, 获得全氟烷基乙基辛基磷酸酯 (式 2) 的铵盐溶液。由测试方法 2 测定表面张力, 并且示于表 1 中。

[0130] 实施例 2-4

[0131] 如实施例 1 所述,制备全氟烷基乙基辛基磷酸酯的铵盐溶液,对于实施例 2,使用 50 摩尔%调聚物 B 醇和 50 摩尔% 1-辛醇;对于实施例 3,使用 25 摩尔%调聚物 B 醇和 75 摩尔% 1-辛醇(实施例 3);而对于实施例 4,使用 12.5 摩尔%调聚物 B 醇和 87.5 摩尔% 1-辛醇。由测试方法 2 测定不同重量%的这些混合磷酸酯在去离子水中的表面张力,并且示于表 1 中。

[0132] 比较实施例 A

[0133] 如实施例 1 所述,使用 100 摩尔%调聚物 B 醇并且不使用 1-辛醇,制备比较实施例 A。由测试方法 2 测定如表 1 中所示不同重量%的比较实施例 A 在去离子水中的表面张力。

[0134] 表 1- 表面张力测量

[0135]

实施例编号	调聚物: 1-辛醇 比率	蒸馏水中的表面活性剂浓度(重量%)								
		0	0.001	0.005	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00	5.00
		测试方法 2 测得的表面张力(mN/m)								
比较实施例 A	100 : 0	67.4	47.4	36.1	27.8	25.0	23.6	19.7	19.5	19.5
1	75 : 25	67.8	40.5	35.1	33.2	25.3	21.4	20.8	20.2	17.1
2	50 : 50	70.5	30.8	21.7	20.2	17.9	16.6	16.6	16.4	16.4
3	25 : 75	69.5	33.3	30.3	22.6	20.5	19.2	17.5	17.5	17.1
4	12.5 : 87.5	71.3	45.3	33.0	27.0	21.4	20.0	17.6	17.6	17.7

[0136] 表 1 表明,与比较实施例 A(全氟烷基乙基酯,而无辛基酯基团)相比,所有实施例(混合的全氟烷基乙基/辛基磷酸酯)均示出更低的表面张力。全氟烷基乙基/辛基磷酸酯摩尔比为 50 : 50 的实施例 2 具有最低的表面张力。即使是具有最低氟醇含量(12.5 摩尔%)的实施例 4 也具有低于比较实施例 A 的表面张力,所述比较实施例 A 包含按重量计三种全氟烷基磷酸铵盐:(1 : 1 : 1),3-7%;(1 : 1 : 2),17-21%;以及(2 : 1 : 1),11-15%,共 75 摩尔%氟醇。

[0137] 实施例 5

[0138] 可通过两步制备方法来制备全氟己基乙基磺酰氯,然后与可从 DowChemical(Midland, MI) 商购获得的 TERGITOL 15-S- 系列(15-S-n, $R(OCH_2CH_2)_nOH$) 缩合反应,实施杂化磺基乙氧基化物(式 5)的合成。与 TERGITOL 15-S- 系列产物命名和结构中的“n”相关的数是仲醇乙氧基化物上环氧乙烷链的平均数。

[0139] 将全氟己基乙基碘化物 $[C_6F_{13}CH_2CH_2I]$, bp 为 $138^\circ C - 210^\circ C$, 301g, 0.63mol]、乙酸 $[CH_3COOH]$, bp 为 $118^\circ C$, 3.4g, 0.06mol]、乙醇 $[CH_2CH_2OH]$, bp 为 $78^\circ C$, 112g, 2.44mol] 和硫氰酸钾 $[KSCN]$, bp 为 $500^\circ C$, 75.7g, 0.78mol] 在 $80^\circ C$ 下回流,同时磁力搅拌 12 小时,之后由 GC 分析证实,剩余未反应的碘化物低于 0.5%。将所述混合物冷却至 $60^\circ C$,并且在 15inHg (50.7kPa) 低真空辅助下,通过中孔玻璃过滤漏斗,将固体移除。用 100g 温热($60^\circ C$)的乙醇洗涤温热的固体滤饼。从滤液中蒸出乙醇溶剂,并且用温热($55^\circ C$)的去离子水洗涤全氟己基乙基硫氰酸酯产物。全氟己基乙基硫氰酸酯产物在室温下为橙黄色固体($C_6F_{13}CH_2CH_2SCN$, 230g, 收率 90%)。

[0140] 气相色谱分析（使用配备有FID的Agilent Technologies 6850气相色谱仪并且使用毛细管柱[HP-1(30m×0.32mm)]，在50℃-300℃(8℃ min⁻¹)温度范围内进行）表明，硫氰酸酯[保留时间为4.305min.]纯度为99%。¹H NMR(500MHz ;MeOD) δ 2.70-2.80(m, 2H), δ 4.45-4.50(m, 2H)。

[0141] 用油浴将如上制得的全氟己基乙基硫氰酸酯[C₆F₁₃CH₂CH₂SCN, bp < 300℃, 224g, 0.55mol]和乙酸[CH₃COOH, bp为118℃, 116g, 1.94mol]加热至45℃，并且用机械搅拌器搅拌。以0.002mole/min氯气每摩尔全氟己基乙基硫氰酸酯的速率将氯气[bp为-34℃, 130g, 1.85mol]鼓入到反应中。并且同时以0.004mole/min去离子水每摩尔硫氰酸酯试剂的速率，通过自动注射器，在10h期间内滴加入去离子水[44g, 2.47mol]。实施该氧化反应，直至由GC分析确定全氟己基乙基硫氰酸酯原料浓度低于0.5%。用100mL 70℃的去离子水洗涤所述产物，然后用100mL 60℃的3.5% NaCl溶液洗涤。全氟己基乙基磺酰氯产物(C₆F₁₃CH₂CH₂SO₂Cl, 242g, 收率99%)为黄色液体。气相色谱分析表明，全氟己基乙基磺酰氯（保留时间为4.542min.）纯度为99%。¹H NMR(500MHz ;CH₃OD) δ 2.70-2.80(m, 2H), δ 4.45-4.50(m, 2H)。

[0142] 用油浴加热如上制得的全氟己基乙基磺酰氯[C₆F₁₃CH₂CH₂SO₂Cl, bp > 200℃, 10g, 0.02mol]和TERGITOL 15-S-12[C₁₃H₂₇(OCH₂CH₂)₁₂OH, bp > 200℃, 17.8g, 0.02mol]，并且用磁力旋子搅拌。在液体表面上鼓入氮气扫气。当反应温度达到75℃时，反应变得均一并且透明。将温度在80℃下保持7小时。产物为透明的黄褐色液体(C₆F₁₃CH₂CH₂SO₂(OCH₂CH₂)₁₂OC₁₃H₂₇, 25.5g, 收率100%)。¹H NMR(500MHz ;CDCl₃) δ 0.80(5, 2H), δ 1.00-1.05(d, 2H), δ 1.20(m, 2H), δ 1.30-1.40(m, 2H), δ 2.90-3.00(m, 2H), δ 3.45-3.50(t, 3H), δ 3.50-3.60(m, 2H), δ 3.70-3.80(m, 2H), δ 4.45-4.50(m, 2H)。

[0143] 实施例6

[0144] 由全氟己基环氧丙烷和由TERGITOL® 15-S-系列表面活性剂（例如15-S-n, R(OCH₂CH₂)_nOH）代表的醇乙氧基化物的路易斯酸催化反应，形成式3的杂化乙氧基化物的合成。

[0145] 用油浴将全氟己基碘化物[C₆F₁₃I, bp为117℃, 1500g, 3.36mol]和三烯丙基硼酸酯[B(OCH₂CHCH₂)₃, 171℃, 306g, 1.68mol]加热至64℃，同时用磁力搅拌器适度搅拌，并且用氮气吹扫。将反应温度保持在60℃-70℃之间。每3小时以2g递增，加入VAZO 64（丙腈，2-甲基，2,2'-偶氮双，NCC(CH₃)₂NNC(CH₃)₂CN, mp为102℃, 11g, 0.07mol, 得自E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)。在第一次和第二次加入VAZO 64之后，观察到放热。在共向反应中加入10g VAZO 64之后，无放热反应。加入温热的60℃去离子水[H₂O, 750g, 41.6mol]和盐[NaCl, 35g, 0.6mol]，以水解硼酸酯。然后加热反应，以实施共沸蒸馏，移除挥发性有机物（大部分为烯丙醇）。将反应冷却，并且分离水层和有机层。冷却后，碘醇产物(C₆F₁₃CH₂CH(I)CH₂OH, 1500g, 收率99%)为白色固体。使用配备有FID的Agilent Technologies 6850气相色谱仪并且使用毛细管柱[HP-1(30m×0.32mm)]，在50℃-300℃(8℃ min⁻¹)的温度范围内进行气相色谱分析。GC分析表明，全氟己基碘醇[保留时间为8.932min.]纯度为98.5%。¹H NMR(500MHz ;CDCl₃) δ 2.6-2.8(m, 2H), δ 2.8-3.0(m, H), δ 3.7-3.8(m, 2H), δ 4.2-4.4(m, H)。

[0146] 将如上制得的全氟己基碘醇[C₆F₁₃CH₂CH(I)CH₂OH, bp > 200℃, 750g, 1.5mol]和无

水甲醇 [CH_3OH , bp 为 65°C , 150g, 0.19mol] 用机械搅拌器搅拌, 并且冷却至 5°C 以下。用去离子水将氢氧化钾 [KOH , 91g, 1.09mol] 稀释至 50% (w/w), 并且在 3 小时期间内滴加到所述反应中, 保持反应温度低于 6°C 。持续反应 (由 GC 分析监测), 直至原料碘醇浓度低于 0.5%。使反应升至室温, 然后用 10% 的硫酸氢盐溶液 [NaHSO_4 , 400g, 2.94mol] 中和。真空蒸馏全氟己基环氧丙烷产物 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$, bp 为 154°C)。所收集的产物 (456g, 收率 81%) 为透明的无色液体。GC 分析表明, 全氟己基环氧丙烷 (保留时间为 3.352min.) 纯度为 92.4%。 ^1H NMR (500MHz; CDCl_3) δ 2.2–2.5 (m, 2H), δ 2.6–2.7 (m, H), δ 2.8–2.9 (m, 2H)。

[0147] 在干燥氮气气氛下, 在一小时内, 用油浴将如上制得的全氟己基环氧丙烷 [$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$, bp 为 154°C , 25g, 0.07mol]、TERGITOL[®] 15-S-12 [$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$, bp $> 200^\circ\text{C}$, 50.8g, 0.07mol]、和三氟化硼合乙醚 [$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}$, bp 为 125°C , 0.15g, 1.06mmol] 温热至 90°C , 同时用磁力搅拌子搅拌。当温度达到 85°C 时, 反应变得均一并且透明。将温度在 90°C 下保持 4 小时。缩合产物为在底部具有少量沉淀物的透明橙色液体 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OC}_{13}\text{H}_{27}$, 77g, 收率 100%)。GC 分析表明, 杂化乙氧基化物 (保留时间为 7.101min.) 纯度为 78.0%。 ^1H NMR (500MHz; CDCl_3) δ 0.80 (s, 2H), δ 1.00–1.05 (d, 2H), δ 1.20 (m, 2H), δ 1.30–1.40 (m, 2H), δ 2.15–2.25 (m, H), δ 2.30–2.40 (m, 2H), δ 3.40–3.50 (m, 3H), δ 3.55–3.65 (m, 2H), δ 3.70–3.80 (m, 2H), δ 4.05–4.15 (m, 2H)。

[0148] 比较实施例 B

[0149] 比较实施例 B 为氟乙氧基化物 ($\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, n 为约 7), 其可由调聚物 B 醇与环氧乙烷反应制得。使玻璃烧瓶配备搅拌器和干冰冷凝器、表面下进气管, 并且使所述烧瓶处于惰性氮气氛围和环境压力下。向所述烧瓶中加入具有 $\text{F}(\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (具有下列近似分布: 4% 的 m 为 2 至 4, 35% 的 m 为 6, 30% 的 m 为 8, 17% 的 m 为 10, 8% 的 m 为 12, 并且 6% 的 m 为 14 或更大) 结构的氟化醇 (244g, 约 0.55 摩尔), 然后通过加热至 80°C , 在惰性气体喷射下脱水。加入硼氢化钠 (1.02g, 0.027 摩尔) 和碘 (1.8g, 0.007 摩尔), 并且将所述混合物搅拌并且加热至 140°C – 145°C 。通过将气体经由进气管鼓入到反应表面下, 保持加入速率使得在冷凝器中可观察到环氧乙烷缓慢回流, 来进行环氧乙烷的加料。所得氟代烷基乙氧基化物产物每分子具有平均约 7 个环氧乙烷单元。按测试方法 2 进行表面张力测量。按照测试方法 4, 测定临界胶束浓度 (CMC)。结果见表 2。

[0150] 表 2- 相对于表面活性剂浓度的临界胶束浓度 (CMC) 和表面张力测量

[0151]

实施例	CMC 值	表面活性剂在去离子水中的氟%			
		0.0001%	0.001%	0.01%	0.10%
		测试方法 2 测得的表面张力 (mN/m)			
比较实施例 B	0.01%	48.12	22.14	18.27	18
5	0.01%	56.34	37.76	26.25	23.67
6	0.05%	54.72	22.39	20.83	20.61

[0152] 表 2 表明, 存在全氟烷基和烃基的实施例 5 和 6 具有与比较实施例 B (全氟烷基乙基乙氧基化物) 相类似的临界胶束浓度。也就是说, 即使与全氟化表面活性剂相比, 本发明的表面活性剂在极低浓度下也可有效地降低表面张力。

[0153] 实施例 6 中的杂化表面活性剂可用于降低水和烃类溶剂（例如环己烷）间的界面张力和动界面张力（即界面张力为时间的函数）。该现象可用于改善涂料，形成乳液，并且可用于灭火应用中。在 0.01% 浓度的去离子水中，进行实施例 6 和比较实施例 B 的界面张力测量 (mN/m)。采用测试方法 3 来测定与环己烷相界处的界面张力。结果示于表 3 中。

[0154] 表 3- 相对于时间的界面张力测量

[0155]

实施例	面间表面张力 (mN/m) 为 0.01% 浓度的表面活性剂去离子水溶液表面时效的函数				
	20s	40s	60s	80s	100s
去离子水 - 无表面活性剂	49.57	49.35	48.57	47.68	47.47
比较实施例 B	19.08	17.79	16.92	16.42	16.11
实施例 6	18.50	16.21	14.99	14.29	13.74

[0156] 表 3 表明，实施例 6 自始至终具有比比较实施例 B 更低的与环己烷的界面张力。使用实施例 6 来降低水与卤代液体相界处的界面张力。这尤其可用于产生卤代物质在含水介质中的乳液，所述乳液可用于进行例如四氟乙烯的聚合反应。

[0157] 在 0.01 % 浓度的去离子水中，测定杂化挛尾表面活性剂实施例 6 在与 CF₃CHFCHFCF₂CF₃（得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE）相界处的界面张力 (mN/m)。根据测试方法 3 来测定界面张力。结果示于表 4 中。

[0158] 表 4- 相对于时间的界面张力测量

实施例	界面张力 (mN/m) 为 0.01% w/w 表面活性剂去离子水溶液在 VERTREL XF 相界处表面时效的函数。				
	20s	40s	60s	80s	100s
无表面活性剂	39.56	38.75	38.36	38.15	37.93
比较实施例 B	26.2	25.15	24.67	24.23	23.95
实施例 6	20.56	19.38	18.79	18.14	17.47

[0160] 表 4 表明，碳氟烃 / 烃杂化物（实施例 6）自始至终可比全氟化比较实施例 B 更好地降低界面张力。

[0161] 根据测试方法 5，测定杂化表面活性剂实施例 5 和 6 以及比较实施例 B 在 0.1% 活性成分的去离子水中的起泡性能。结果示于表 5 中。

[0162] 表 5- 泡沫高度测量

实施例	泡沫高度		
	初始 (mm)	5min. (mm)	10min. (mm)
实施例 5	135	45	14
实施例 6	6	1	1
比较实施例 B	22	18	17

[0164] 表 5 中的数据表明，实施例 6 中的碳氟烃 / 烃杂化乙氧基化物具有比全氟化比较实施例 B 更低的起泡性能，使得它可用于例如其中泡沫是不可取特性的涂料应用中。实施

例 5 中的碳氟烃 / 烃杂化乙氧基化物具有比全氟化比较实施例 B 更好的起泡性能,使得它可在例如灭火应用中用于产生泡沫“覆盖层”。

[0165] 将比较实施例 B 和实施例 6 以 1.0 % 活性成分的量加入到得自 Rohm&Haas (Philadelphia, PA) 的 RHOPLEX 3829 (制剂 N-29-1) 地板蜡中,并且根据测试方法 1 测定润湿性和找平性。结果示于表 6 中。

[0166] 表 6

涂层	根据测试方法 1 得出的样本得分			干燥时间 (分钟)
	空白	比较实施例 B	实施例 6	
[0167] 1	3	3	3	40
2	2	4	3	40
3	1	4	3	30
4	1	4	3	30
5	1	4	3	30

[0168] 与空白相比,氟含量为比较实施例 B 氟含量 50% 的实施例 6 具有优异的找平性,并且具有与全氟化的比较实施例 B 相类似的找平性能。因此,本发明包含氟代烷基和烃基的表面活性剂在非常低的浓度下意外表现出即使与全氟化表面活性剂相比也算优异的找平性能。

[0169] 比较实施例 C 和实施例 7

[0170] 使用醇乙氧基化物和氟醇乙氧基化物,实施柠檬酸的酯化,以形成式 6 的混合酯。向配备有搅拌器、具有迪安 - 斯脱克分水器的冷凝器、和具有恒温控制器的加热套的两个单独的 500mL 圆底 4 颈烧瓶中加入表 7 中所列的试剂。

[0171] 表 7- 试剂量

[0172]

试剂 (g) :	比较实施例 C	实施例 7
柠檬酸	10	10
全氟烷基乙氧基化物 *	76	38
BRIJ 56 **	0	36.5
甲苯	90	90

[0173] (加上额外预填充迪安 - 斯脱克分水器的甲苯)

[0174] * 全氟烷基乙氧基化物 ($R_f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$, R_f 平均为 C_7F_{15}), MW 约为 730

[0175] **Uniqema BRIJ 56 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$) = MW = 683

[0176] 在干燥氮气下,将反应器加热至温和回流。在约 111°C -112°C 下,开始沸腾。在接下来的 2h 内,沸腾温度逐渐升高至 115°C -116°C,并且在迪安 - 斯脱克分水器中开始收集到少量的水。在约 3h 后,各捕集到约 1mL 水。然后使温度降至沸点以下,并且向每个反应

器中加入 0.3g 一水合对甲苯磺酸。重新开始加热,并且使内容物回流过夜。

[0177] 然后检查分水器;比较实施例 C 具有约 1.4mL 水,实施例 7 具有约 1.9mL 水,并且各具有约 20mL 甲苯。再持续回流 8h,在此期间分水器排放 4 次以上。接着,将甲苯蒸去,从每个容器中获得约 65mL 额外的甲苯。然后使容器冷却过夜。

[0178] 在室温下,将碳酸氢钠 (10mL, 0.34g 碳酸氢钠的 25mL 水溶液) 加入到每个容器中,同时搅拌。较轻微起泡。将两种产物加入到单独的 500mL 单颈圆底烧瓶中,并且在旋转蒸发器上,汽提出产物中的甲苯。通过向每个烧瓶中加入 15g 2-丙醇来控制起泡。加入附加的 50% 水 / 2-丙醇等分试样,并且持续汽提甲苯,直至不再残留甲苯气味。所得产物如下:

[0179] 比较实施例 C: $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})_2\text{CO}_2\text{X}$, $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$ 平均为 C_7F_{15}

[0180] 实施例 7 (混合的酯):

[0181] 12.5% $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})_2\text{CO}_2\text{X}$,

[0182] 12.5% $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})_2\text{CO}_2\text{Y}$,

[0183] 25% $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})\text{CO}_2\text{X}$,

[0184] 25% $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Y})\text{CO}_2\text{Y}$ 其中

[0185] $\text{X} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$, 并且

[0186] $\text{Y} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ (R_f 平均为 C_7F_{15})

[0187] 根据测试方法 2 来测定比较实施例 C 和实施例 7 的表面张力。结果示于表 8 中。

[0188] 表 8- 相对于浓度的表面张力

[0189]	实施例	表面活性剂在去离子水中的浓度%			
		0.001%	0.01%	0.10%	1.00%
		测试方法 2 测得的表面张力 (mN/m)			
	比较实施例 C	59	30	26	23
	实施例 7	54	30	24	21

[0190] 与用高达两倍氟化乙氧基化物制得的比较实施例 C 相比,实施例 7 中的杂化表面活性剂具有相同的性能。因此实施例 7 在 50% 的氟含量下表现出相当的性能,增加了氟效率。

[0191] 实施例 8

[0192] 向配备有机械搅拌器组合件、热电偶和连有氮气管线的回流冷凝器的 250mL 三颈烧瓶中,加入 $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ [R_f 平均为 C_7F_{15} , 150.0g, 205mmol], 然后加入粉末状氢氧化钾 [KOH, 90%, 18.4g, 329mmol]。苛性碱的加入产生微微的放热,并且使所得悬浮液颜色变深。将混合物搅拌 10min., 冷却至 0°C, 并且滴加环氧氯丙烷 [$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{Cl}$, 27.5mL, 350mmol]。在加料完成后,将反应混合物温热至环境温度,并且在 55°C 下再搅拌 12h。将乙醚 (200mL) 加入到反应混合物中,并且过滤悬浮液。用乙醚 (50mL) 洗涤固体。在减压 (200mbar) 下充分干燥收集的滤液,初始时在环境温度下干燥,最后在 70°C 下干燥。具有式 7 结构的全氟烷基环氧丙烷产物为粘稠的琥珀色油 ($\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Q}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$, R_f 平均为 C_7F_{15} , $\text{Q} = 0$, n 平均为 8, 178g, 98%)。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.31 (m, 2H, CF_2CH_2), 2.49 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 2.67 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.05 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.32 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.05 (m, 1H,

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 3.40–3.65 (m, 32H, OCH_2), 3.68 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)。

[0193] 向配备有机械搅拌器组合件、热电偶和连有氮气管线的回流冷凝器的 250mL 三颈烧瓶中, 加入如上制得的全氟烷基环氧丙烷 $[\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Q}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOCH}_2]$, 138.5g, 176mmol], 以及 Dow Q2-5211 $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_x\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$, 109g, 176mmol]。加入三氟化硼合乙醚 $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]$, 2.5g, 18mmol], 并且将反应混合物在 50℃ 下搅拌 5h。加入大孔树脂 A-21 (18mmol) 和甲醇 (CH_3OH , 50mL)。搅拌 30min. 后, 将混合物过滤。减压 (200mbar) 移除所有挥发性物质。具有式 7 结构的七甲基三硅氧烷加成产物为琥珀色油 $(\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Q}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^2)$ 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ -0.08 (s, 3H, SiCH_3), -0.01 (s, 18H, SiCH_3), 0.35 (m, 2H, SiCH_2), 0.85 (m, 1H), 1.53 (m, 3H, SiCH_2CH_2), 2.33 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.32 (m, 2H, $\text{SiC}_3\text{H}_9\text{OCH}_2$), 3.40–3.65 (m, 32H, OCH_2), 3.68 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 和 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)。

[0194] 采用测试方法 2 来测定实施例 8 和比较实施例 B 的表面张力。结果示于表 9 中。

[0195] 表 9- 相对于浓度的表面张力

实施例	表面活性剂在去离子水中的浓度%			
	0.001%	0.01%	0.10%	1.00%
	测试方法 2 测得的表面张力 (mN/m)			
比较实施例 B	22	18	18	17
实施例 8	54	30	24	21

[0197] 表 9 中的数据表明, 所含的氟比较实施例 B 少 50% 的实施例 8 在约 0.10% 或更高的浓度下具有与比较实施例 B 相当的性能。

[0198] 实施例 9

[0199] 在配备有热电偶和磁力搅拌子的圆底烧瓶中, 将 POCl_3 (1.3g, 8.6mmol) 溶解于 25mL 干燥四氢呋喃中。使用冰浴将所述溶液冷却至 0℃。将单独的包含氟化醇 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (3.1g, 8.6mmol) 和三乙胺 (2.1g, 21mmol) 的 15mL 干燥四氢呋喃溶液缓慢加入到反应器中。使反应在 0℃ 下进行 1–2 小时。然后将羟醇 1-辛醇 (1.1g, 8.6mmol) 的 15mL 干燥四氢呋喃溶液缓慢加入到反应物料中。在环境温度下将所述反应搅拌过夜。然后将固体滤去, 并且使用旋转蒸发器蒸去溶剂。将所得的油稀释于 10mL 四氢呋喃中, 并且将溶解于 1mL 水中的 0.34g (8.6mmol) NaOH 加入到反应物料中。将所述混合物在室温下搅拌过夜。然后使用旋转蒸发器蒸发溶剂, 用 50mL 氯仿洗涤所得固体, 并且过滤。在真空炉中, 将最终产物在 120℃ 和 150mmHg (20kPa) 下干燥。产物为式 1 的化合物, 其中 R_f 为 C_6H_{13} , A 为 CH_2CH_2 (s 和 e 各为 0, 并且 m 为 2), Q 为 $\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{O})$, M 为 Na , k 为 0, R 为 C_8H_{17} , 并且 b 为 1。采用测试方法 2 测定表面张力, 并且结果示于表 11 中。

[0200] 实施例 10–16

[0201] 使用实施例 9 的方法, 以表 10 中所列的量使用不同的羟醇。产物为式 1 的化合物, 其中 R_f 为 C_6H_{13} , A 为 CH_2CH_2 (s 和 e 各为 0, 并且 m 为 2), Q 为 $\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{M}^+)(\text{O})$, M 为 Na , k 为 0, b 为 1, 并且就实施例 10 而言 R 为 C_8H_{17} , 就实施例 11 而言 R 为 C_4H_9 , 就实施例 12 而言 R 为 C_5H_{11} , 就实施例 13 而言 R 为 C_7H_{15} , 就实施例 14 而言 R 为 C_9H_{19} , 就实施例 15 而言 R 为 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 并且就实施例 16 而言 R 为 $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ 。采用测试方法 2 测定表面张力, 并且结果示

于表 11 中。

[0202] 实施例 17-20

[0203] 采用实施例 9 的方法,使用下列变型。在实施例 17 中,将氟化醇与 1-辛醇混合在一起,并且在一步中加入。在实施例 18 中,首先加入 1-辛醇,然后在下一步中加入氟化醇。在实施例 19 和 20 中,使用如表 10 中所示的不同量氟化醇和 i-辛醇。所得产物与实施例 9 相同。采用测试方法 2 测定表面张力,并且结果示于表 11 中。

[0204] 比较实施例 D

[0205] 采用实施例 9 的方法,不同的是使两倍量的氟化醇反应,并且不使用烃醇。所得产物与式 1 相似,但是包含第二个替代 R 的 R_f 基,使得每个 R_f 为 C₆H₁₃, A 为 CH₂CH₂ (s 和 e 各为 0,并且 m 为 2), Q 为 OP(O)(O⁻M⁺)(O), M 为 Na, k 为 0,并且 b 为 1。

[0206] 比较实施例 E

[0207] 采用实施例 9 的方法,不同的是使两倍量的烃醇 1-辛醇反应,并且不使用氟化醇。所得产物与式 1 相似,但是包含第二个替代 R_f 的 R 基,使得每个 R 为 C₈H₁₇, A 为 CH₂CH₂ (s 和 e 各为 0,并且 m 为 2), Q 为 OP(O)(O⁻M⁺)(O), M 为 Na, k 为 0,并且 b 为 1。

[0208] 表 10

[0209]

实施例	三氯氧化磷		三乙基胺		氟化醇			烃醇			平均值
	量 (g)	mmol	量 (g)	mmol	名称	量 (g)	mmol	名称	量 (g)	mmol	% 收率
比较实施例 D	1.3	8.6	2.1	21	C6 [*]	6.3	17	不适用	0	0	82
9	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-辛醇	1.1	8.6	75
10	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-己醇	0.88	8.6	75
11	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-丁醇	0.64	8.6	83
12	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-戊醇	0.76	8.6	69
13	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-庚醇	1.0	8.6	79
14	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-壬醇	1.2	8.6	72
15	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-癸醇	1.4	8.6	76
16	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	2-乙基己醇	1.1	8.6	63

[0210]

比较实施例 E	1.3	8.6	2.1	21	n/a	0	0	1-辛醇	2.3	17	25
17	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-辛醇	1.1	8.6	67
18	1.3	8.6	2.1	21	C6	3.1	8.6	1-辛醇	1.1	8.6	67
19	1.3	8.6	2.1	21	C6	1.6	4.3	1-辛醇	1.7	13	49
20	1.3	8.6	2.1	21	C6	4.7	13	1-辛醇	0.6 0	4.3	70

[0211] * 就实施例 9-20 和比较实施例 D 而言, C6 表示氟化醇 $C_6H_{13}CH_2CH_2OH$

[0212] 表 11- 表面张力

[0213]

实施例	氟%	0.5*	0.1*	0.05*	0.01*
比较实施例 D	50.3±3.8	20.9±1.8	24.6±1.0	24.8±0.4	25.3±0.9
比较实施例 E	0.0	22.5±0.2	31.8±1.2	36.2±1.3	36.9±2.0
11	34.8±3.3	16.5±2.1	24.2±6.8	29.9±8.9	38.7±2.3
12	35.1±6.6	15.9±0.1	21.2±3.1	27.4±5.2	36.0±2.8
10	34.2±2.9	16.2±0.8	18.9±1.3	24.2±3.0	36.1±3.7
13	32.1±1.4	16.5±1.0	17.4±1.1	21.6±1.9	30.9±2.8
9	37.1±6.7	17.8±0.0	18.4±0.1	19.7±0.5	29.2±1.8
14	30.9±0.9	19.5±1.0	20.6±0.6	22.0±1.0	29.5±1.8
15	30.1±2.3	19.9±1.3	21.6±0.7	22.5±0.8	27.5±2.6
16	34.0±2.6	15.9±0.7	17.7±1.1	20.9±1.8	24.5±1.0
17	26.7±1.6	16.5±0.4	17.9±0.7	19.4±0.6	26.8±1.7
18	22.8±1.9	16.1±0.5	17.4±1.1	19.3±1.9	28.4±2.2
19	16.8±1.5	16.6±0.1	16.4±0.3	17.3±0.1	28.9±1.9
20	35.7±1.9	17.9±0.1	21.4±0.8	24.1±0.9	24.0±0.9

[0214] * 溶液中表面活性剂的浓度, 重量%

[0215] 表 11 显示了实施例 9-20 以及比较实施例 D 和 E 的表面张力结果。由三种不同表面活性剂溶液的单独测定, 获得平均结果和标准偏差。表 11 中指定的每种表面活性剂的氟

含量是就干燥表面活性剂而言的,并且可由测试方法 6 测得。一般来讲,在 0.5、0.1 和 0.05 重量%浓度的溶液中,所有实施例 9-20 显示了与比较实施例 D 相比类似或更优异的性能,同时具有更低的氟含量。若干实施例在 0.01 重量%浓度的溶液中表现出优异的性能。实施例 9、16、17、18 和 19 的性能使得各自仅需 0.05 重量%的溶液,即可将水的表面张力降至 20dyne/cm(mN/m) 以下。

[0216] 实施例 21-27

[0217] 采用实施例 9 的方法,不同的是以表 12 中所列的量使用 $C_4H_9CH_2CH_2OH$ 作为氟化醇,并且以表 12 中所列的量使用指定的烃醇。产物为式 1 的化合物,其中 R_f 为 C_4H_9 ,A 为 CH_2CH_2 (s 和 e 各为 0,并且 m 为 2),Q 为 $OP(O)(O^-M^+)(O)$,M 为 Na, k 为 0, b 为 1,并且就实施例 21 而言 R 为 C_4H_9 ,就实施例 22 而言 R 为 C_5H_{11} ,就实施例 23 而言 R 为 C_6H_{13} ,就实施例 24 而言 R 为 C_7H_{15} ,就实施例 25 而言 R 为 C_8H_{17} ,就实施例 26 而言 R 为 C_9H_{19} ,并且就实施例 27 而言 R 为 $C_{10}H_{21}$ 。采用测试方法 2 测定表面张力,并且结果示于表 13 中。

[0218] 比较实施例 F

[0219] 采用实施例 9 的方法,不同的是使两倍量的氟化醇反应,并且不使用烃醇。所得产物与式 1 相似,但是包含第二个替代 R 的 R_f ,使得每个 R_f 为 C_4H_9 ,A 为 CH_2CH_2 (s 和 e 各为 0,并且 m 为 2),Q 为 $OP(O)(O^-M^+)(O)$,M 为 Na, k 为 0,并且 b 为 1。

[0220] 表 12

[0221]

实施例	三氯化磷		三乙基胺		氟化醇			烃醇			平均值
	量 (g)	mmol	量 (g)	mmol	名称	量 (g)	mmol	名称	量 (g)	mmol	% 收率
21	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-丁醇	0.28	3.8	85
22	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-戊醇	0.33	3.8	82
23	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-己醇	0.39	3.8	87
24	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-庚醇	0.44	3.8	93
25	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-辛醇	0.49	3.8	97
26	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-壬醇	0.55	3.8	70
27	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	1.0	3.8	1-癸醇	0.60	3.8	95
比较实施例 F	0.58	3.8	1.0	9.5	C4 TBA	2.0	7.6	n/a	0.00	0	

[0222] 表 13- 表面张力

[0223]

实施例	氟%	浓度, 重量%						
		0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.0025	0.001
比较实施例 F	55.9	14.6	22.2	27.3	33.8	39.0	43.6	50.6
21	42.7	17.5	32.4	37.4	48.2	53.8	60.8	68.2
22	41.3	17.2	33.1	39.6	48.6	54.6	59.8	63.9
23	39.9	16.6	28.4	35.6	46.4	50	55.3	62.3
24	38.7	16.2	26.5	29.9	40.3	45.8	49.8	57.3
25	37.5	17.3	23.3	28.5	36.3	40.2	46.8	50
26	36.4	17.5	17.9	21.7	29.4	32.3	39.2	46.7
27	35.3	18.3	19.3	21.4	30.2	33.6	34.6	43.4

[0224] 表 13 示出了实施例 21-27 杂化磷酸酯的表面张力结果。将杂化表面活性剂与非杂化比较实施例 F 进行比较。由表 13 中指定的用于合成的试剂量, 计算每种表面活性剂的氟含量。一般来讲, 实施例 21-27 表现出与比较实施例 F 相类似的性能, 同时具有更低的氟含量。实施例 25 至 27 一般表现出更优异的性能。各自包含更短链烃基 R 的实施例 21-24 没有各自包含更长链烃基 R 的实施例 25-27 有效, 这表明随着氟的减少, 需要更长的烃尾。观察到, 实施例 26 和 27 具有最显著的氟效率改善。这两种表面活性剂能够将水的表面张力降至 20dyne/cm(mN/m) 以下, 同时使用比较实施例 F 更少的氟。

[0225] 在涂料中的测试

[0226] 制备 5 重量%的实施例 15、18 以及比较实施例 D 的含水分散体。以表 14 中所列的量, 将这些中的每一种加入到 100g VISTA 6400 涂料中, 以提供 70ppm(微克/克) 氟。还以 0.28g 的量将这些中的每一种加入到 100gVISTA 6400 涂料中, 以提供如表 15 中所列的氟含量。将所述涂料施用到聚酯试验样板中, 并且根据测试方法 7 来测定抗粘连性。所得数据示于表 14 和 15 中。

[0227] 表 14- 相同氟含量下的抗粘连性得分

[0228]

实施例	涂料	重量剂量	氟剂量	平均抗粘连性得分
比较实施例 D	Vista 6400	0.28g	70ppm	5.0
实施例 18	Vista 6400	0.61g	70ppm	5.3
实施例 15	Vista 6400	0.46g	70ppm	8.0

[0229] 表 14 比较了在相同氟含量下, 比较实施例 D 与实施例 15 和 18 的抗粘连性能。依照测试方法 7 实施测试, 其中从 0 至 10 来评定试验样本。抗粘连评分越高, 表明抗粘连性能越好。实施例 15 和 18 表现出比较实施例 D 更优异的性能。由在相同氟浓度水平下它们抗粘连得分更高表明, 这两个实施例还提升了氟效率。

[0230] 表 15- 相同重量下的抗粘连性得分

[0231]

实施例	涂料	重量剂量	氟剂量	平均抗粘连性得分
比较实施例 D	Vista 6400	0.28g	70ppm	5.0
实施例 18	Vista 6400	0.28g	32ppm	6.0
实施例 15	Vista 6400	0.28g	42ppm	7.0

[0232] 表 15 比较了在相同重量含量下,比较实施例 D 与实施例 15 和 18 的抗粘连性能。依照测试方法 7 实施测试,其中从 0 至 10 来评定试验样本。抗粘连评分越高,表明抗粘连性能越好。在氟含量显著低于比较实施例 D 的情况下,实施例 15 和 18 均表现出更优异的性能。这些结果与由实施例的杂化特性提供的氟效率提升相一致。